

Lehrbuch
der
theoretischen Chemie.

Von

Dr. Wilhelm Vaubel



Springer

Lehrbuch
der
theoretischen Chemie.

Von

Dr. Wilhelm Vaubel,

Privatdocent an der technischen Hochschule zu Darmstadt.

In zwei Bänden.

Erster Band.

Materie und Energie — Molekül und Lösung.

Mit 147 Textfiguren und 1 Tafel.



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

1903.

ISBN 978-3-642-50420-4 ISBN 978-3-642-50729-8 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-642-50729-8

Alle Rechte, insbesondere das der
Uebersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1903

Vorrede.

Die Bedeutung der theoretischen Chemie für das ganze Gebiet der Chemie in Wissenschaft und Praxis ist eine so tiefe und alle Theile durchdringende, dass es wohl unnöthig ist, dies hier noch näher auseinander zu setzen. Die in der Praxis stehenden Fachgenossen unterschätzen häufiger ihren Werth, ohne sich dabei bewusst zu werden, dass sie bei jeder Reaktion Gebrauch machen von den durch die theoretische Chemie festgestellten Daten und begründeten Voraussetzungen. Die auf der möglichst grossen Zahl von übereinstimmenden Versuchsergebnissen beruhenden Gesetzmässigkeiten und Gesetze, die durch alle bisher angestellten Versuche bestätigten Hypothesen bilden als gleichberechtigte Faktoren zusammen mit den experimentellen Beobachtungen die Grundlage der gesammten Chemie.

Gegenwärtig, wo wir von verschiedenen Unterabtheilungen der theoretischen Chemie hören, wie z. B. der physikalischen Chemie, der mathematischen Chemie, der Stereochemie, der Thermochemie, der Photochemie und Elektrochemie, ist es wohl angebracht, darauf hinzuweisen, dass die Bezeichnung „theoretische Chemie“ alle diese einzelnen umfasst. So ist denn auch in dem vorliegenden Werke alles hierher gehörige Material gesammelt und von einem einheitlichen Gesichtspunkte wiedergegeben. Die vorzüglichsten Werke von Lothar Meyer, Ostwald, van't Hoff und Nernst, die unter Landolt's Leitung herausgegebenen Monographien in Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie sowie die von A. Naumann in Gmelin-Kraut's anorganischer Chemie gegebene Bearbeitung einzelner oder mehrerer Theile der theoretischen Chemie zeigen, von welchen verschiedenartigen Gesichtspunkten aus die Behandlung des Problems erfolgen kann. Dazu kommt noch eine grössere Zahl von sonstigen Monographien aus dem Gebiete der theoretischen Chemie.

Es bedarf daher, um die Herausgabe des vorliegenden Werkes zu rechtfertigen, nur des Hinweises, dass auch hier neue Gesichtspunkte massgebend geworden sind, um eine möglichst umfassende Behandlung des Gesamtgebietes der theoretischen Chemie vorzunehmen, und je vielseitiger die Betrachtungsweise bei irgend einem Probleme ist, um so mehr werden wir uns der Wirklichkeit nähern und dem wahren Fortschritt dienen.

Wenn schon der von mir vertretene Standpunkt mir als Richtschnur bei der Abfassung eines Lehrbuches der theoretischen Chemie dienen musste, so bin ich mir wohl bewusst, von welchem grossen Einfluss die Arbeiten der Vorgänger hierbei gewesen sind, wie in dem Streite der Meinungen meine Annahmen geläutert und gebessert worden sind. Meine mehr als zwölfjährige Thätigkeit auf diesem Gebiete als Lehrer und Forscher mag es erklärlich scheinen lassen, dass ich den Wunsch hegte, die von mir vertretenen Anschauungen in zusammenfassender Weise wiedergeben zu können und das Gesamtgebiet der Erscheinungen gewissermassen als Prüfstein für die Berechtigung meiner Hypothesen zu benützen. Ich glaube hierin erfolgreich gewesen zu sein. Dies auch von den Fachgenossen anerkannt zu sehen, würde mir als der beste Lohn meiner nicht gerade mühelos zu nennenden und von der vollsten Objektivität geleiteten Arbeit erscheinen.

D a r m s t a d t, im September 1902.

Wilhelm Vaubel.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	1
I. Materie	4
A. Aether und Elektronen	5
1. Aether	5
2. Elektronen	8
B. Element und Atom	20
1. Atomgewichte	21
2. Atomformen	27
Kohlenstoffatom	29
Boratom	31
Wasserstoffatom	31
Stickstoffatom	32
Sauerstoffatom	41
Phosphoratom	44
Halogene	47
Metalle	48
C. Valenzen und Bindung der Atome	50
1. Verschiedene Arten von Valenzen	50
Zahl der Valenzen	50
Haupt- und Nebenvalenzen	51
2. Verhältniss der Elektronen zu den Valenzen	54
D. Periodisches System	55
1. Anordnung des periodischen Systems.	55
(Prout'sche Hypothese, Triaden, Lothar Meyer und Men-	
delejeff.)	
2. Weitere Funktionen des Atomgewichtes	58
(Atomvolumina, Atomwärmen, Magnetisirungszahlen, katamere	
Eutropie.)	
3. Achte Gruppe des periodischen Systems	62
4. Edelgase	64
5. Entdeckung neuer Elemente	68
II. Energie und Energiearten	69
1. Eintheilung	69
nach W. Ostwald	70
nach R. Mayer	71
2. Fernwirkungen und Nahwirkungen (P. Drude)	71

	Seite
3. Fundamentalgesetze und Maasssystem	72
C. G. S System	72
Pferdekraft	73
4. Kinetische und potentielle Energie	74
5. Gravitation	75
6. Kohäsion und Adhäsion	76
7. Wärme	77
8. Licht	78
9. Elektrizität	81
10. Magnetismus	93
11. Lebenskraft	95
12. Chemische Affinität	96
Eintheilung	96
A. Gravitoaffinität	97
a) Wirkungswerth der einzelnen Valenzen	97
b) Reaktionswärmen bei Ausfällungen	104
c) Dissociationswärmen	107
d) Grössere Molekülkomplexe und Kohäsion	108
e) Gesamtresultat	112
B. Elektroaffinität	113
Einleitung	113
a) Leitfähigkeit der Leiter erster Klasse	114
b) Neutralisationswärme und elektrolytische Dissociation	118
c) Galvanisches Element und Gasketten	123
C. Thermoaffinität	124
Ableitung	124
Zusammenfassung der verschiedenen Resultate	125
III. Molekulartheorie	128
A. Gesetzmässigkeiten bei der Bildung chemischer Verbindungen	128
B. Molekularvolumina	129
1. Molekularvolumina der Gase	129
2. Molekularvolumina flüssiger Körper	130
2. Molekularvolumina fester Stoffe	135
C. Wirkliche Dimensionen der Moleküle	138
IV. Aggregatzustände	139
Eintheilung	139
A. Gasförmige Körper	140
1. Kinetische Gastheorie	140
2. Boyle-Mariotte'sches Gesetz	144
3. Dalton'sches Gesetz über Gasgemische	145
4. Charles-Gay Lussac-Dalton'sches Gesetz	145
5. Gaskonstante	147
6. Avogadro'sche Hypothese	148
7. Molekulargeschwindigkeit der Gase	149
8. Kritische Zustände	154
9. Die Gleichung von van der Waals	154
10. Volumgewicht der Gase	158
11. Spezifische Wärme der Gase	159
a) Konstanter Druck und konstantes Volum	159

	Seite
b) Atom und Molekularwärme	159
c) Verhältniss der Wärmemengen zum Volum	161
12. Diffusion der Gase	162
B. Flüssige Körper	163
1. Molekularassociation flüssiger Körper	163
2. Druck- und Temperaturwirkung auf flüssige Körper	164
3. Verdampfung	164
4. Bestimmung des specifischen Gewichtes	166
a) Pyknometer	166
b) Mohr-Westphal'sche Waage	167
c) Araeometer	168
5. Innere Reibung bei Flüssigkeiten	168
Bestimmungsmethoden	169
Organische Verbindungen	170
Wässrige Lösungen	172
6. Kapillarität	175
Abhängigkeit der Steighöhen	176
Kapillarität und Konstitution	177
Verwendung zu Trennungen	179
C. Feste Körper	181
Allgemeines	182
1. Bestimmung des specifischen Gewichtes	182
2. Art des Aufbaus	183
3. Krystallsysteme	184
4. Allgemeines über Krystallformen der Elemente und Verbindungen	188
V. Lösungen	190
Allgemeines	190
1. Theorie der Lösungen und ihre praktische Anwendung	190
1. Avogadro-van t'Hoff'sches Gesetz	190
2. Gegenseitige Beeinflussung von Lösungsmittel und gelöstem Körper	191
3. Wesen des osmotischen Druckes	193
4. Messen des osmotischen Druckes durch Niederschlagsmembranen	196
5. Osmotische Versuche mit lebenden Membranen	197
6. Vergleichung der isotonischen Koefficienten mit der molekularen Erniedrigung des Gefrierpunktes und der Dampfspannung	200
2. Gleichgewichtsverhältnisse bei Elektrolyten	201
Allgemeines	201
1. Die elektrolytische Dissociation des Wassers	204
2. Bildung der Ionen	205
3. Hydrolytische Dissociation	206
4. Isohydriche Lösungen	214
5. Der Faktor i für Elektrolyte	214
6. Dissociation mehrwerthiger Salze	219
7. Dissociation zweibasischer Säuren	220
8. Gleichgewicht zwischen Säuren und ihren Natriumsalzen	221
9. Gleichgewicht zwischen schwachen Säuren (HCOOH und CH_3COOH), Chlorwasserstoff und ihren Natriumsalzen	222
10. Avidität der Säuren	225
11. Gleichgewicht zwischen einer nicht dissociirenden Säure und ihren Ionen	228

	Seite
12. Aenderung des Dissociationszustandes bei Mischungen	230
13. Volumveränderungen bei der Neutralisation	232
14. Aminolyse	234
15. Andere Lösungsmittel in ihrem Verhältniss zur elektrolytischen Dissociation	236
16. Ursachen der dissociirenden Kraft	243
3. Kolloidale Lösungen	245
Allgemeines	245
1. Natur der kolloidalen Lösung	248
2. Kriterien für kolloidale Lösungen	250
3. Kolloidale Metall-Lösungen	251
4. Wirkliche Grösse der Kolloide	252
5. Quellungserscheinungen	253
4. Feste Lösungen	255
1. Wesen der festen Lösungen	255
2. Beispiele für feste Lösungen	256
3. Kryohydrate	257
4. Diffusion bei festen Lösungen	260
5. Diffusion fester Metalle	261
6. Metall-Legirungen	264
7. Osmotischer Druck bei festen Lösungen	267
8. Palladium und Wasserstoff	268
9. Verminderung der Maximaltension und Steigerung des Schmelz- punktes bei festen Lösungen	270
VI. Löslichkeit	273
Allgemeines	273
1. Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten	276
2. Löslichkeit von Gasen in Wasser	278
3. Löslichkeit von anorganischen Verbindungen hauptsächlich in Wasser	286
4. Löslichkeit krystallwasserhaltiger Salze	287
5. Löslichkeitsbeeinflussung bei zweiionigen Elektrolyten	294
6. Wasserlöslichkeit organischer Verbindungen	295
7. Specificsches Gewicht und Gehalt wässriger Lösungen organischer Verbindungen	301
8. Beeinflussung der Löslichkeit eines Körpers durch eine zweite in derselben Flüssigkeit lösliche Substanz	303
9. Löslichkeit in Gemischen von Flüssigkeiten	311
10. Verhalten von Molekularverbindungen	312
11. Uebersättigte Lösungen	317
VII. Molekulargewichtsbestimmungen und Molekulargewichtsbe- rechnungen	319
Allgemeines	319
1. Die Avogadro'sche Hypothese und die Dissociation der Moleküle	319
a) Berechnung	319
b) Dissociation	321
c) Lösungen	326
2. Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Gas- oder Dampfdichte	327
a) Verfahren der direkten Wägung	329
b) Verfahren der direkten Bestimmung des Gas- oder Dampf- volumens	333

	Seite
c) Bestimmung nach dem Verdrängungsverfahren	334
d) Verfahren der Bestimmung der Dampfdichte aus dem Dampfdruck	336
e) Bestimmung aus der Beweglichkeit der Gase	336
Ausflussgeschwindigkeit	336
Schallgeschwindigkeit	337
3. Bestimmung des Molekulargewichtes aus der kritischen Dichte und dem kritischen Volum	339
a) Methode von Guye	339
b) Methode von Young und Thomas	340
c) Methode von Berthelot	340
d) Methode von Estreicher	341
4. Bestimmung des Molekulargewichtes aus dem molekularen Kovolumen	342
a) J. Traube's Arbeiten	342
b) B. Muthmann's Arbeiten	350
5. Berechnung aus der Oberflächenspannung	351
Apparatur	351
Berechnung	353
Beispiele: Schwefelkohlenstoff, Ameisensäure, Alkohole, Wasser, Brom, Phosphor, Quecksilber, Salzlösungen.	353
6. Bestimmung des Molekulargewichtes auf kolorimetrischem und refraktometrischem Wege	358
a) Die kolorimetrische Methode	358
b) Die refraktometrische Methode	359
7. Berechnung der Molekulargrösse aus dem Verhältniss der specifischen Wärme	359
8. Berechnung des Molekulargewichtes aus der Verdampfungswärme	360
a) Berechnung der Verdampfungswärme	360
b) Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Trouton'schen Regel	362
c) Berechnung des Molekulargewichtes aus der Kombinirung der van t'Hoff'schen Gleichung und der Trouton'schen Regel.	364
d) Anwendung des Gravitaffinitätsfaktors nach Vaubel	364
Elemente, anorganische Verbindungen, organische Verbindungen	368
e) Kohlenstoffmolekül	381
9. Berechnung des Molekulargewichtes aus den Krystallaxen und dem specifischen Gewicht der Krystalle (nach G. Linck)	389
10. Bestimmung des Molekulargewichtes in Lösungen	392
a) Nach der osmotischen Methode	393
b) Nach der Gefrierpunktmethode	397
Theorie	397
Ausführung der Bestimmung nach Beckmann	399
Anordnung von Raoult	402
Abeeg's Beobachtungen	404
Allgemeine Resultate	405
Konstitutionsbestimmung auf kryoskopischem Wege	413
c) Nach der Siedepunktmethode	414
Theorie	414
Bestimmung mit dem Beckmann'schen Apparat	416
Andere Apparate	418
Resultate	422

	Seite
d) Nach der Methode der Vertheilung zwischen zwei Lösungsmitteln	423
e) Berechnung aus dem Reibungskoeffizienten	425
f) Bestimmung der Basicität der Säuren aus der elektrischen Leitfähigkeit ihrer Natriumsalze	426
g) Bestimmung aus der elektromotorischen Kraft	431
11. Bestimmung des Molekulargewichtes auf chemischem Wege	435
a) Elementare Zusammensetzung und Gesetz der paaren Atomzahlen	435
b) Organische Basen	436
c) Organische Säuren	439
12. Berechnung des Molekulargewichtes aus der Menge der kleineren Bestandtheile	439
Molekulargrösse der Eiweisskörper	440
VIII. Molekularer Aufbau	454
1. Kohlenwasserstoffe	454
A. Kohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe	454
Methan, Aethylen und Aethylenderivate (Stereoisomere), Acetylen, Allen und Allylen.	
B. Der Benzolkern und verwandte Kerne	460
I. Die wichtigsten Benzolformeln	460
A. Die Kekulé'schen Formeln	461
B. Die Claus'schen Formeln	462
C. J. Thomsen's oktaëdrische Formel	463
D. Ladenburg's Prismenformel	464
E. R. Meyer's oktaëdrische Formel	466
F. L. Meyer's Benzolformel	466
G. Die centrische Formel von Armstrong und Baeyer	466
H. F. Herrmann's räumliche Konfiguration	467
I. H. Sachse's Benzolfiguration	468
K. Centrische Konfiguration von Marsh und Vaubel	468
L. Konfiguration nach Diamand	469
II. Die für den Benzolkern anzunehmende Konfiguration	469
III. Die Konfiguration des Benzolkerns nach Vaubel-Marsh und ihre Verwendungsfähigkeit	475
A. Die Reduktionsversuche von v. Baeyer	475
B. Ueber die Anhydridbildung der Benzolderivate	477
C. Die Bildung weiterer Bromverbindungen von Benzolderivaten	479
(Monomethyl-, Monoäthylanilin, Dimethyl-, Diäthylanilin, Acetanilid, Asymm.-m-Xylidin, Phenylhydrazin, Auramin und verwandte Körper.)	
D. Ueber die Acetylierung aromatischer Amidosulfosäuren	491
E. Die anziehende Wirkung der Nitrogruppe	493
F. Weiteres über Verschiedenheit der o- und p-Derivate	495
G. Auftreten von m- statt o- und p-Verbindungen	498
H. Auffallendes Verhalten von m-Verbindungen	501
I. Ueber die Abspaltung von CO ₂ bei der Reduktion verschiedener Nitro- und Dinitrobenzolkarbonsäuren	501
K. Ueber die Zersetzlichkeit der Phenolkarbonsäuren in Gegenwart aromatischer Basen	503
L. Die Bildung der vier Dichlornaphtaline 1.2, 1.3, 1.4, 2.3 aus Naphtalintetrachlorid	505

	Seite
M. Die erschöpfende Chlorirung des Benzols und seiner Homologen	506
N. Die Wasserlöslichkeit einiger Disubstitutionsprodukte des Benzols	507
O. Eugenol und Isoeugenol.	508
P. Diketochloride und verwandte Körper	511
Q. Die Enantiomorphie der Benzolderivate	512
R. Schlussbetrachtung	515
IV. Naphtalinkern	518
V. Anthracen, Phenanthren, Fluoren	522
2. Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen	524
(Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Kohlensäure, Methylalkohol, Formaldehyd, Methyläther, Ameisensäure, Furfuran.)	
3. Kohlenstoff-Stickstoff und Kohlenstoff-Stickstoff-Sauerstoffverbindungen	531
(Cyan, Paracyan, Cyanwasserstoff, Cyansäure, Cyanverbindungen, Harnstoff, Pyrrol, Pyridin, Piperidin, Pyrazol.)	
4. Wasserstoff-Sauerstoff und Wasserstoff-Stickstoffverbindungen	537
(Wasser, Molekül des flüssigen Wassers und Eismolekül, Wasserstoffsperoxyd, Ammoniak, Chlorammonium, Hydroxylamin, Hydrazin oder Diamid, Azoimid oder Stickstoffwasserstoffsäure.)	
5. Stickstoff-Sauerstoffverbindungen	542
(Stickstoffoxydul, Stickstoffoxyd, Stickstoffdioxyd und Stickstofftetroxyd, Stickstofftrioxyd, Salpetrige Säure, Stickstoffpentoxyd, Salpetersäure.)	
IX. Verschiedene Arten der Isomerie	547
Allgemeines	547
1. Gewöhnliche Isomerie, Metamerie	547
Auftreten bei aliphatischen und Benzolderivaten. Substitutionsgesetz für die Derivate des Benzols.	
2. Polymerie	549
Reversibel auf physikalischem Wege. Reversibel auf chemischem Wege. Nicht reversibele Umwandlungen. Polymerie ohne gegenseitige Umwandlung.	
3. Uebergangsisomerie	551
(Hydrazobenzol und Benzidin, Phenylhydroxylamin und p-Amidophenol, Diazoamidobenzol und Amidoazobenzol.)	
4. Tautomerie oder Desmotropie	552
Dyaden nach Laar	553
Triaden nach Laar	553
" mit einem einzigen mittelständigen Kohlenstoffatom	553
" mit mittlerem und endständigem Kohlenstoffatom	555
" mit Gruppierung von drei Kohlenstoffatomen	559
" mit kohlenstofffreier Gruppierung	560
" mit mittelständigem Stickstoffatom und endständigem Kohlenstoffatom	560
" mit mittelständigem Stickstoffatom und zwei endständigen Kohlenstoffatomen	561
Laktontautomerie (W. Wislicenus)	561
Chinontautomerie	562

	Seite
Ionisationsisomerie (Hantzsch)	563
Pseudosäuren	563
Pseudobasen	566
Pseudosalze	568
Unterscheidung zwischen tautomeren Formen	569
5. Stereoisomerie	569
A. Asymmetrisches Kohlenstoffatom	570
Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom	575
Milchsäure	576
Äpfelsäure	577
Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen	580
Weinsäure	580
Zuckerreihe	582
Menthol, Koniin, Chinin u. s. w.	587
B. Aethylenverbindungen	589
Fumar- und Maleinsäure	592
C. Stereoisomerie am Stickstoffatome	593
Existenz eines asymmetrischen dreiwertigen Stickstoffatoms	594
Stereoisomerie am fünfwerthigen Stickstoffatom	598
Oxime, Hydrazone	599
Diazokörper	603
D. Metallamoniakverbindungen	608
6. Physikalische Isomerie	610
Auftreten verschiedener Schmelz bzw. Erstarrungspunkte	611
7. Hylotrope Isomerie	616
8. Allotropie, Dimorphismus und Polymorphismus	617
Allotrope Modifikationen der Elemente	618
Schwefel, Chrom, Zinn	622
Polymorphe Verbindungen	623
9. Isomorphismus und Morphotropie	626
a) Reihe H, K, Rb, Cs, Am, Tl, Na, Li, Ag	627
b) Reihe Be, Zn, Cd, Mg, Mn, Fe, Os, Ru, Ni, Pd, Co, Pt, Cu, Ca, — Ca, Sr, Ba, Pb	627
c) Reihe La, Ce, Di, Y, Cr	628
d) Reihe Al, Fe, Cr, Co, Mn, Jr, Rh, Ga, Jn (Ti)	628
e) Reihe Cu, Hg, Pb, Ag, Au	629
f) Reihe Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Pb, Th, Mo, Mn, U, Ru, Rh, Jr, Os, Pd, Pt, Te (?)	629
g) Reihe N, P, V, As, Sb, Bi	629
h) Reihe Nb, Ta	630
i) Reihe S, Se, Cr, Mn, Mo, Mg, Te (?) As, Sb	630
k) Reihe Fl, Cl, Br, J, Mn; CN	631
Morphotropie	632
l) Kriterien des Isomorphismus	633
m) Chemische Verbindung isomorpher Körper	635
n) Mischungsanomalien	636
X. Ungesättigte Verbindungen	640
1. Beispiele für ungesättigte Verbindungen	641
2. Möglichkeit der theoretischen Deutung ungesättigter Verbindungen	645

	Seite
XI. Säure, Base, Salz	648
Allgemeines	650
1. Neutralisation	650
2. Beziehungen zwischen Konstitution und Elektrolyt-Natur	652
Kohlenstoffverbindungen	653
Sauerstoffverbindungen	656
Stickstoffverbindungen	660
3. Sogenannte positive und negative Radikale	665
 XII. Molekularverbindungen	 667
Allgemeines	667
1. Beziehungen der Haupt- und Nebenvalenzen zur Bildung der Molekularverbindungen	668
Komplexe Salze und Doppelsalze	672
2. Feststellung der Zahl der Nebenvalenzen der einzelnen Elemente	674
1. Kohlenstoff-Silicium-Titangruppe	675
2. Lithium-Natrium-Kaliumgruppe	681
3. Beryllium-Magnesium-Calciumgruppe	683
4. Bor-Aluminium-Skandiumgruppe	685
5. Stickstoff-Phosphor-Vanadgruppe	686
6. Sauerstoff-Schwefel-Chromgruppe	688
7. Fluor-Chlor-Mangangruppe	692
8. Eisen-Ruthenium-Osmiumgruppe	695
9. Zusammenfassung der Resultate über die Zahl der Valenzen	697
3. Verschiedene Gruppen von Molekularverbindungen	699
a) Metallammoniakverbindungen	699
b) Doppelverbindung von organischen Basen mit Metallsalzen	714
c) Krystallwasserverbindungen	718
d) Pikrinsäure-Verbindungen	723
e) Halogen- und Halogenwasserstoffanlagerungen	725
4. Mittel zur Aufklärung des Bindungsverhältnisses	729
5. Die physikalischen und chemischen Existenzbedingungen der Molekularverbindungen	735

Lehrbuch
der
theoretischen Chemie.

Von

Dr. Wilhelm Vaubel,

Privatdocent an der technischen Hochschule zu Darmstadt.

In zwei Bänden.

Zweiter Band.

Zustandsänderungen und Chemische Umsetzungen.

Mit 75 Textfiguren und 1 Tafel.



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

1903.

ISBN 978-3-642-50420-4 ISBN 978-3-642-50729-8 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-642-50729-8

Alle Rechte, insbesondere das der
Uebersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1903

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	1
I. Maasse und Gesetzmässigkeiten	3
1. Maass der chemischen Affinität	5
2. Tabellen und graphische Darstellung	8
I. Graphische Darstellung	10
II. Wahl der Komponenten	13
III. Systeme mit chemischer Umsetzung	13
3. Geschwindigkeit von Zustandsänderungen	15
4. Reaktionsgeschwindigkeit	15
a) Reaktionen erster Ordnung	16
Bestimmung der Inversionsgeschwindigkeit	17
b) Reaktionen zweiter Ordnung	18
Verseifung der Ester	19
c) Reaktionen höherer Ordnung	20
5. Unvollständig und vollständig verlaufende Reaktionen	23
6. Die Phasenregel von Willard Gibbs	26
Einleitung	26
Komponenten, Phasen und Zustandsvariabeln	27
Die Phasenregel	31
1. Eis, Wasser, Dampf	32
2. Stickstofftetroxyd und Stickstoffdioxyd	33
3. Cyansäure, Cyanursäure und Cyamelid	34
4. Calciumkarbonat, Kohlendioxyd und Calciumoxyd	34
5. Lösung von Kochsalz in Wasser	34
6. Lösung von Schwefelsäure in Wasser	35
7. Lösung von Natriumhydrosulfat in Wasser	35
7. Das Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage	35
1. Bedingungen des Gleichgewichts	37
2. Theorie der chemischen Massenwirkung, wenn die sekundären Kräfte ausser Betracht gelassen werden	41
Zustand des beweglichen Gleichgewichts	42
Geschwindigkeit	43
3. System aus vier auflöselichen Stoffen bestehend	46
Esterbildung	48
Theilung einer Base zwischen zwei Säuren	50
4. Betheiligung fester Körper am chemischen Gleichgewicht	52
5. System aus zwei auflöselichen und zwei unauflöselichen Stoffen bestehend	55
Einwirkung der Alkalisalze auf die Barytsalze	57

	Seite
6. System aus drei auflöslichen und einem unauflöslichen Stoffe bestehend	59
7. System aus einer willkürlichen Anzahl auflöslicher Stoffe bestehend	60
Erstes Beispiel	62
Zweites Beispiel	63
8. System, bestehend aus zwei unauflöslichen Stoffen und aus einer willkürlichen Anzahl auflöslicher Stoffe	64
9. System, bestehend aus auflöslichen und gasförmigen Stoffen, welch letztere in der Auflösung resorbirt sind	65
10. System, bestehend aus gasförmigen Stoffen, die durch Dissociation eines festen Stoffes entstanden	66
11. System, ausschliesslich aus gasförmigen Stoffen bestehend	70
Dissociation des Stickstofftetroxyds	72
Dissociation des Jodwasserstoffs	74
8. Die dynamischen Methoden	76
(nach J. J. Thomson)	76
Hamilton'sches Princip und Lagrange'sche Funktion	77
1. Anwendung dieser Principien auf die Physik	81
2. Diskussion der Glieder der Lagrange'schen Funktion	81
3. Reciproke Beziehungen	81
4. Einwirkung der Temperatur	81
5. Elektromotorische Kräfte	81
6. Ueber Rückstandswirkungen	81
7. Umkehrbare skalare Erscheinungen	82
8. Berechnung der mittleren Lagrange'schen Funktion	82
9. Verdampfung	82
10. Eigenschaften verdünnter Lösungen	82
11. Dissociation	82
12. Allgemeiner Fall des chemischen Gleichgewichts	82
13. Aenderung in den physikalischen Bedingungen	84
14. Elektromotorische Kraft und chemischer Process	84
15. Nichtumkehrbare Wirkungen	84
9. Die thermodynamischen Methoden	84
Die beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie	84
Gibb'sches Paradoxon	87
Kreisprocess	87
II. Beziehungen der Zustandsänderungen und Reaktionen zu der stofflichen Beschaffenheit der Komponenten	93
A. Zustandsänderungen	93
1. Lösungen von Gasen	94
2. Lösungen von Flüssigkeiten	94
3. Feste Lösungen	95
4. Hygroskopische Verbindungen	95
5. Lösen und Extrahiren	96
a) Lösen	96
b) Extrahiren	98
c) Giltigkeitsgrenze der Nernst'schen Hypothese	100
Salzsäure und Chlormagnesium	100
Chlorkalium und Aetzkali	101

	Seite
Chlornatrium und Aetznatron	102
Chlorkalium und Kaliumchlorat	102
Chlornatrium und Natriumchlorat	102
Kupfersulfat und Schwefelsäure	103
Kadmiumsulfat und Schwefelsäure	103
Natriumnitrat und Salpetersäure	104
6. Allgemeines über Fällungsmittel und Fällungen	105
7. Indifferente Fällungsmittel	108
8. Verwendung von Säuren	109
Fraktionirte Fällung mit Säuren	110
9. Alkalien und andere Fällungsmittel	113
B. Chemische Reaktionen	113
1. Abhängigkeit der Reaktionen von Affinitätsverhältnissen	114
Einfluss des Lösungsmittels und der Lösungsgenossen	115
Verschiedenes bemerkenswerthes Verhalten des Wasserstoffs	116
Oxydation der salpetrigen Säure	117
Verdrängungen bei den Halogenen	117
Verdrängungen in der Schwefel-Selen-Tellur-Gruppe	118
Verdrängungen in der Phosphor-Arsen-Antimon-Gruppe	119
Metallverdrängungen	119
Einfluss der Salzbildung auf die Verseifung von Amidn und Estern durch Alkalien	119
2. Abhängigkeit der Reaktionen von räumlichen Verhältnissen	122
Allgemeines	122
Anhydridbildung substituirtter Bernsteinsäuren und ähnliche Reak- tionen	123
Verhältniss des Hydroxyls zu den anderen Radikalen in den unsym- metrischen Oximen	125
Bildungsgeschwindigkeit der Amine und der Alkylammoniumsalze	126
3. Orientirende Wirkung	130
Allgemeines	130
Ausbleiben von Reaktionen infolge hindernder Wirkung von Sub- stituenten	131
Gesetzmässigkeiten bei der Bildung der Azofarbstoffe	133
Aufnahme von mehr als 1 Molekül Diazo- bzw. Tetrazoverbindung	137
Atomwanderungen	140
Bindungswechsel	142
C. Gleichzeitiges Eintreten von Zustandsänderungen und chemischen Umsetzungen	143
Allgemeines	143
1. Autoxydationen	143
1. Der Sauerstoff lagert sich an oxydirbare Körper an und bildet Superoxyde	146
Wasserstoffgas, Kohlenoxyd, Oxydation von Metallen	146
Rubidium, Zink, Kathodenwasserstoff, Phosphor	147
Kobaltocyankalium, Chromverbindungen, Triäthylphosphin, Ter- pentinöl	148
2. Der Sauerstoff verbindet sich mit labilem Wasserstoff des Autoxy- dators zu Wasserstoffsuperoxyd; der Rest wird weiter oxydirt unter Bildung eines Superoxyds	151

	Seite
Pyrogallol	151
3. Der Sauerstoff vereinigt sich mit labil gebundenem Wasserstoff des Autoxydaters zu Wasserstoffsperoxyd: der Rest bleibt einzeln oder gepaart erhalten	152
Baryumsperoxyd, Gold in Cyankaliumlösung, Arylhydroxylamine	153
Hydrazone, Oxanthranol, Indigweiss	154
2. Katalytische und Enzymwirkung	155
Allgemeines	155
Chemische Fernwirkungen	156
Wasser als Katalysator	159
Metalle als Katalysatoren	159
Lähmung der Wasserstoffsperoxydkatalyse	161
Ionen als Katalysatoren	162
Theorie des Verseifungsprocesses der Triglyceride	163
Inversion der Polysaccharide	164
3. Enzyme und Fermente	167
a) Natur und Arten der Enzyme oder Fermente	167
b) Amylytische Fermente	168
c) Proteolytische Fermente	168
d) Ester, Anhydride und Laktone spaltende Fermente	169
e) Invertirende Fermente	169
f) Glukosidspaltende Fermente	169
g) Glukosespaltende Fermente	170
h) Durch Oxydation oder Spaltung Säure liefernde Fermente	170
i) Koagulirende Fermente	171
4. Theorie der Enzymwirkung	171
5. Physiologische Wirkungen	172
Allgemeines	172
a) Physiologische Wirkungen und die Gruppen des periodischen Systems	173
b) Physiologische Wirkung als Ionenreaktion	175
Giftwirkung gelöster Salze	177
6. Physiologische Wirkung und Konstitution	181
Anästhesiophore Gruppen	181
Purinderivate	182
Verbindungen der Piperidinreihe	183
Farbstoffe	184
Antitoxine	185
Ehrlich's Untersuchungen	186
7. Physiologische Wirkung und Konzentration	190
Narkotika	191
Noch unerklärliche Erscheinungen	195

III. Die mechanischen Wirkungen in ihrem Verhältniss zu Zustandsänderungen und Reaktionen 196

1. Volumänderungen bei Zustandsänderungen und Reaktionen	196
2. Zustandsänderung durch mechanische Einwirkung	197
Druckwirkung bei Gasen	197
Druckwirkung bei flüssigen und festen Körpern	197
Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit	198
3. Chemische Reaktionen durch mechanische Einwirkung	199

	Seite
IV. Die Wärme in ihrem Verhältniss zu Zustandsänderungen und Reaktionen	203
1. Spezifische und Molekularwärme	204
Allgemeines	204
Spezifische Wärme und Temperatur	204
Dulong-Petit'sches und Neumann-Joule'sches Gesetz	206
Ableitung des Gesetzes von Dulong und Petit nach F. Richarz	211
Molekularwärme gasförmiger Stoffe	213
2. Wärmeleitung	214
Schnelligkeit der Wärmeübertragung	215
Einfluss der Temperatur	216
3. Erzeugung und Messung niederer Temperaturen	216
Kältelösungen und Kältemischungen	216
Erzielung niedrigster Temperaturen	219
C. Linde's Gasverflüssigungsapparat	219
Messung niederer Temperaturen	222
Arbeiten bei niederen Temperaturen	224
4. Erzeugung und Messung höherer Temperaturen	225
Flüssigkeits- und Dampfbäder	225
Temperatur der Flamme	226
Thermit	227
Anwendung des elektrischen Stromes	227
Messung höherer Temperatur	228
5. Schmelzen und Erstarren	230
Bestimmung der Schmelzwärme	230
Schmelzpunkt und Konstitution	231
Flüssige Krystalle	234
Schmelz- und Erstarrungspunkte bei Gemischen	235
Naphtalin und Phenanthren	237
Fettsäuren und Seifen	238
Salzsaure Amidosalze	240
Aluminium-Antimon	240
Isomorphe Körper	241
Mischkrystalle	242
Gemische optisch aktiver und racemischer Verbindungen	242
I. Konglomerate von l- und d-Formen	243
II. Racemische Verbindung	244
III. Pseudoracemische Mischkrystalle	246
Schmelzpunkterhöhung durch Druck	247
Ausführung der Schmelzpunktsbestimmung	249
Volumveränderung beim Erstarren und Erstarrungskurven	251
Krystallisationskerne in unterkühlten Flüssigkeiten	254
6. Verdampfen und Sieden	257
Allgemeines	257
Verdampfungswärme	259
a) nach der Formel von Arrhenius bzw. Beckmann	259
b) nach der Formel von Clausius	259
c) nach der Trouton'schen Regel	259
d) aus der Arbeitsleistung beim Zusammenpressen des Dampfes	263
Siedepunktregelmässigkeiten und Konstitution	263

	Seite
Siedetemperatur und Barometerstand	267
Aceton, Aethylchlorid, Anilin, Benzol, Methylalkohol	268
Monobrombenzol, Monochlorbenzol, Metaxylo	269
Dampfspannung und Temperatur	270
Dampfspannung des Chlors	271
Aethylen, Acetylen	275
Verflüssigte Gase des Handels	276
Siedepunkt unter Druckverminderung	277
Dampfdruck und Siedetemperatur von Gemischen	278
Wasser- und Isobutylalkohol	280
Wasser- und Propylalkohol, Aethylalkohol, Methylalkohol, Ameisen- säure	282
Uebertreiben im Wasserdampfstrom	284
Dampftension krystallwasserhaltiger Salze	285
Dampfspannungen bei gesättigten Lösungen	288
Gashydrate	289
Chlorcalciumhydrat	291
7. Kondensation und Verflüssigung	292
Verflüssigung der Gase	292
Kondensation von Dämpfen	294
Kritische Zustände	296
Zusammenstellen der kritischen Daten	297
1. Elemente und anorganische Verbindungen	297
2. Organische Verbindungen	298
Zusammenstellung der Werthe a und b der van der Waals'schen Gleichung	300
Beziehungen der kritischen Grössen	304
Berechnung der kritischen Daten	305
Vergleich der kritischen Temperaturen und Drucke	307
Kritischer Koeffizient und Molekularrefraktion	308
Beziehungen zwischen Siedetemperatur, kritischer Temperatur, Dampfdruck und kritischem Druck	310
Gesetz des geradlinigen Durchmessers der Dichtekurven	313
Bestimmung der kritischen Temperatur	314
Bestimmung des kritischen Drucks	316
Bestimmung der kritischen Temperatur als Kriterium der chemischen Reinheit	317
Kritische Temperatur des flüssigen Chlors	318
Kritische Temperatur der Metalle	319
8. Das Verhältniss chemischer Umsetzungen zur Wärme	320
Allgemeines	320
Umwandlungstemperatur	321
Methoden der Bestimmung der Umwandlungstemperatur	322
Umwandlungstemperatur krystallwasserhaltiger Salze	324
Umwandlungstemperatur bei wasserhaltigen Doppelsalzen	327
Astrakanit	327
Natriumammoniumracemat	329
Kupribikaliumchlorid	330
Kupfercalciumacetat	331

	Seite
Die Gleichgewichtslehre und die Bildung der oceanischen Salz- lagerungen und insbesondere des Stassfurter Salzlagers (nach van t'Hoff)	331
1. Krystallisationsvorgang bei konstanter Temperatur	331
2. Anwendungen	340
Verwandlungstemperatur bei isomeren Körpern	342
Eisen und Stahl	341
9. Dissociation der Moleküle	346
Allgemeines	346
Dissociationswärme	347
Berechnung der Dissociationswärme der Elektrolyte (Arrhenius)	347
Dissociation der Elementarmoleküle	349
Permanente Gase, Edelgase, Halogene	349
Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen, Antimon, Alkalimetalle	350
Dissociation chemischer Verbindungen	351
Phorschwefel, Sulfurylchlorid, Chlorsulfonsäure	351
Pyrosulfurchlorid, Schwefelsäure, Jodwasserstoff, Schwefelwasser- stoff u. s. w. Phosphorpentachlorid, Arsensulfide	352
Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Quecksilberchlorid, -bromid	353
Quecksilberjodid, -oxyd, -sulfid, Cyan, Jodcyan, Ammonium- und Phosphoniumverbindungen	354
Chloralhydrat, Chloralalkoholat u. s. w., Amylchlorid, -bromid	355
Ester der tertiären Alkohole	356
Dissociation von Molekularkomplexen	356
Wassermolekül	356
Flusssäure, Stickstofftetroxyd, Unterchlorsäure, Stickstoffoxyd, Arsenige Säure, Aluminiumchlorid, Eisenchlorid	357
Essigsäure	358
Monochloressigsäure, Ameisensäure	359
Buttersäure, Baldriansäure	360
Einwirkung indifferenten Körper auf die Dissociation	360
Einwirkung der Dissociationsbestandtheile auf die Grösse der Dis- sociation	362
10. Lösungswärme	362
1. Hydratbildende Salze	363
2. Kein Hydrat bildende Salze	365
Einfluss der Temperatur	366
11. Reaktionswärme	366
Endothermische Reaktionen	366
Exothermische Reaktionen	367
Berthelot's Princip der grössten Arbeit	367
Neutralisationswärme	368
Neutralisationswärme der Phenole und Benzolcarbonsäuren	370
Neutralisationswärme von Stickstoffbasen	371
Salzbildung in alkoholischer Lösung	372
Verbrennungswärme	373
Mahler'sche Bombe	374
Dulong's Formel	374
Verbandsformel	375
Verbrennungswärme von Elementen	376
Verbrennungswärme von Kohlenwasserstoffen der Fettreihe	376

	Seite
Verbrennungswärme von Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe	377
Verbrennungswärme einiger anderen Verbindungen	379
Bildungswärme	380
Vermeintliche negative Bildungswärme bei Kohlenstoffverbindungen	381
Acetylen	381
Allylen, Aethylen, Propylen	382
Trimethylen, Schwefelkohlenstoff, Cyan, Benzol, Dipropargyl .	383
Entflammungs- und Entzündungstemperatur	384
Entflammungstemperatur des wässrigen Aethylalkohols	385
Aethyläther, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Benzol u. s. w. .	386
12. Explosibele Verbindungen und Gemische	386
Allgemeines	386
Umsetzungswärme	387
Temperaturberechnung	387
Explosionsgeschwindigkeit	389
Maximaldruck	390
Endothermische Verbindungen	391
Explosibele Gasgemische	392
Explosionstemperaturen	394
1. Versuche mit Wasserstoff	395
2. Versuche mit Kohlenoxyd	396
3. Versuche mit Methan	397
4. Versuche mit Leuchtgas	398
Explosionsversuche mit getrockneten Gasen	399
V. Das Licht in seinem Verhältniss zu Zustandsänderungen und Reaktionen	401
Allgemeines	401
1. Durchsichtigkeit und Brechung des Lichtes	401
Graphit, Diamant, Phosphor und seine Modifikationen	402
Bestimmung der Brechungsexponenten	403
Refraktometer nach Pulfrich	403
Abhängigkeit des Brechungsexponenten von Druck und Temperatur	406
Berechnung der Molekularrefraktion	406
Formel von Laplace, von Gladstone, von Lorenz-Lorentz	407
Formel von Ketteler, von v. Obermayer	409
Refraktionskonstante und Konstitution	410
Molekularrefraktion u. Refraktionsteren	410
Olefine, Benzolderivate, Sauerstoff, Art der Bindung, Halogene, Stickstoffverbindungen	411
Isospektrisch, Heterospektrisch, Stickstoff, Schwefel, Selen, Phosphor, Metalle	412
Einzelne Gruppen	412
Stickstoffverbindungen	412
Kohlenwasserstoffe mit kondensirten Benzolkernen, Oxymethylenkampher	417
Formylphenyllessigester	418
Lichtbrechungsvermögen und Aggregatzustände bezw. Lösung . . .	418
Refraktionskonstante und Dissociation	419
Anomale Dispersion	419
Anomale Dispersion von Farbstoffen	420

	Seite
Fuchsin	422
Malachitgrün	433
2. Farbe der Körper	424
Anorganische Körper	425
Permanente Gase, Halogene, Farbe der Ionen	425
Salze der Uebermangansäure und der Fluorescenz (W. Ostwald)	426
Farbenverhältnisse der Atome, Ionen und Moleküle (M. Carey Lea)	427
Organische Verbindungen	428
O. N. Witt's Chromophore und Chromogene	428
Dibiphenylenäthen, Diphenyldiphenyläthen, Dibiphenylenäthen- oxyd	429
Dibiphenylenäthen, Azoxybenzol	430
Einwirkung bestimmter Gruppen	430
Halochromie (A. v. Baeyer und V. Villiger)	430
Dibenzalacetone, Dianisalacetone, Triphenylmethane, Trianisylmethane	431
Ionisationsisomerie nach Hantzsch	431
Chrysoidine, Azofarbstoffe	431
Bathochrome und hypsochrome Gruppen	432
Triphenylmethanfarbstoffe, Azofarbstoffe	433
Triphenylmethanfarbstoffe, Auramine, Rosinduline	434
Chromophore Natur des Schwefels (R. Meyer)	435
Rosanilin, Aurin, Oxyanthrachinone (C. Liebermann)	436
Azofarbstoffe	437
Prüfung der von den Nitro- u. Chlor-Toluidinen derivirenden Farbstoffe	438
a) Farbstoffe aus den Nitrotoluidinen	438
b) Farbstoffe aus den Chlortoluidinen	439
Anscheinend ungefärbte Verbindungen (W. Spring)	439
Optisch leeres Wasser	440
Glycerin, Aceton, Aethyläther, Ameisensäure, Essigsäure, Aethyl- Amylacetat, Phenol	441
Beziehungen zwischen Lösungsmitteln und Farbe des gelösten Körpers	442
Farbe der Jodlösungen	443
Verhalten der Schwefelsäure	447
Rosindulin, Safranin	447
3. Ueber Indikatoren	448
Eintheilung der Indikatoren nach F. Glaser	449
I. Gruppe	449
Tropäolin 00 = Orange IV	449
Methylorange, Dimethylamidoazobenzol, Kongoroth	450
Benzopurpurin B, Erythrosin, Cochenille, Lackmoid, Fluorescein	451
Phenacetolin, Alizarin S, Orseille, Hämatoxylin, Gallein, Lackmus, p-Nitrophenol, Guajak tinktur, Aurin, Orange I	452
Phenolphthalein, Curcuma, Luteol, Poirrier's Blau	453
Reaktionsfähigkeit der Indikatoren	453
Mehrbasische Säuren, Basen	454
Abnorme Neutralisationsphänomene (nach Hantzsch)	457
4. Emissionsspektrum	459
Spektralanalyse	459
Emissionsspektren der Elemente nach H. Erdmann	459

	Seite
A. Sonnenspektrum	461
B. Hauptgase und Edelgase	461
C. Alkalien	464
D. Alkalische Erden	464
Wellenlängen der Spektrallinien der Erdalkalimetalle	465
Flammenspektrum, Funkenspektrum	465
Serien-Spektren nach Kayser und Runge	466
Quecksilber	469
Beginn der Lichtemission	470
Empfindlichkeit spektralanalytischer Reaktionen	471
Wirkung des Drucks auf die Emissionsspektren	472
Zee man's Effekt	473
Entstehen verschiedenartiger Spektren	474
Wasserstoff, Helium	475
Luminiscenzspektren	476
5. Absorptionsspektren	479
Linien- und Bandenspektrum	469
Alkannatinktur, Alkalimetalle	480
Eintheilung der Farbenfelder	480
E. Wiechert über Absorptionsspektren	481
Absorption im Ultraroth	481
Kirchhoff'sches Gesetz	482
Boltzmann-Stefan'sches Strahlungsgesetz	483
W. Wien's Temperaturgesetz	483
Spektrokolorimetrische Untersuchung	484
Absorptionsgesetz und Absorptionsverhältniss	485
Extinktionskoeffizient	486
Chromalaunlösung	487
Homogenes Licht	488
Absorptionsspektren anscheinend ungefärbter Verbindungen	489
Wasser, Gase	489
Sauerstoff, Schwefelwasserstoff, organische Verbindungen	490
Absorption im Ultraviolett	491
6. Fluorescenz	492
Allgemeines	492
Stokes'sche Regel	493
Konstitution und Fluorescenz	494
Fluorescein, Xanthon, Anthracen, Xanthen, Pyronine	494
Phenazin, Phenoxazin, Thiodiphenylamin	495
Fluorophore (R. Meyer)	495
Lösungsmittel, Ausnahmen	496
Apparatur	496
Fluorescenz von Dämpfen	497
Natrium- und Kaliumdampf (E. Wiedemann u. G. C. Schmidt)	497
Lithiumdampf	498
Fluorescenz und Lösungsmittel	498
Fluorescenz und Aktinoelektricität	498
7. Luminiscenz- und Phosphorescenzerscheinungen	499
Allgemeines	499
Stokes'sche Regel und Art des Abklingens	499
Triboluminiscenz (n. Tschugaeff)	500

	Seite
A. Anorganische Verbindungen	501
B. Organische Verbindungen	501
Leuchterscheinung bei Modifikationsänderung (M. R o l o f f)	503
Arsentrioxyd, Gadolinit, Samarskit, Ozon, Phosphorpentoxyd	504
Leuchten des Phosphors	505
8. Farbenänderungen	507
Farbenänderungen durch Erwärmen	507
Eisenchlorid, Zinkoxyd, Quecksilberjodid	507
Schwefel, Flussspath, Kobaltsalze	508
Chromsulfat und Kupferchlorid	509
Durch Licht oder Kathodenstrahlen bewirkte Farbenänderungen	509
Haloidsalze, Flussspath	510
Phototropie (W. M a r c k w a l d)	510
9. Optische Aktivität	511
Allgemeines	511
Drehungswinkel, Kohlenstoff, Zinn, Schwefel	512
Optisch aktive Krystalle	512
P a s t e u r's Hypothese	512
Untersuchungen von R e u s c h	513
Asymmetrisches Kohlenstoffatom und optische Aktivität	513
A. Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom	514
Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Halogenderivate	514
Säuren, Laktide und Amidverbindungen	515
Alkaloïde	516
Terpene und Kampher	517
B. Weitere Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen	518
Weinsäure, Zuckerarten	518
Racemische Form	520
Inaktiver nicht spaltbarer Typus	521
Hydroxylierungsmittel	521
Gegenseitige Umwandlung der optischen Antipoden	522
Optisches Drehungsvermögen und chemische Zusammensetzung	523
G u y e und C r o w n B r o w n's Arbeiten	523
T s c h u g a e f f's Arbeiten	523
M e n t h y l- und A m y l e s t e r	524
O u d e m a n's und L a n d o l t's Beobachtungen	527
Konstanz des Drehungsvermögens	527
Wahre spezifische Rotation	528
Birotaion, Multirotation	529
Modifikationen der Zuckerarten (nach E. L a n d o l t)	529
Oxysäuren und Laktone	531
Temperatur und Drehungsvermögen	531
Volumänderung und Drehungsvermögen	531
Drehungssteigerung durch Lösungsgeossen	532
Drehung durch Dämpfe	532
Optische Superposition	532
Abhängigkeit des Drehungsvermögens und Berechnung	533
Molekularrotation nach L a n d o l t	534
Konventionelle spezifische Drehung nach T o l l e n s	534

	Seite
Apparatur	535
Landolt's Polarisationsapparat	535
10. Chemische Reaktionen mit Lichterscheinung	537
Leuchten und Lichterzeugung	537
Bunte's Tabelle über die Entwicklung der Flammenbeleuchtung	538
Magnesiumlicht	538
Leuchten von Kohlenstoff enthaltenden Flammen	539
Theorie von Lewes	539
Cyan	540
Verbrennung in verdünnter Luft	541
Leuchten der Auer-Glühkörper	541
Theorie von Bunte	541
Theorie von Cl. E. St. John	541
Versuche von H. Thiele	542
Theorie von C. Killing	542
Leuchten des elektrischen Glühlichts und der Nernstlampe	543
11. Photochemische Reaktionen	544
Roloff's Eintheilung	544
Eder'sche Lösung	545
a) Umlagerungen der Atome im Molekül	546
Allozimmtsäure, Angelikasäure u. s. w.	546
b) Photopolymerisationen	546
Phosphor	546
Schwefel, Selen, Quecksilberjodid, Quecksilbersulfid, Rohrzucker	547
Photographisch verwendbare chemische Reaktionen	548
Halogensilbersalze	548
Daguerre'scher Process	548
Wiener'sche Streifen	549
Theorien	549
Diazverbindungen	550
Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe	551
Sensibilirende Wirkung, orthochromatische Platten	551
Nachtblau, Eosin, Erythrosin	551
Scheiner's Sensitometer	552
Andere chemische Umsetzungen	552
Duclaux's Aktinometer	552
Versuche von G. Ciamician und P. Silber	553
Einwirkung des Lichtes auf elektrisches Verhalten	554
Arrhenius' Aktinometer	554
Chlorwasser, Jodwasserstoff	555
Aminbasen	555
Zeit- oder Lichthydrolyse nach Kohlrausch	557
Veränderung der Oberfläche von Metallen	558
VI. Die Electricität in ihrem Verhältniss zu Zustandsänderungen und Reaktionen	560
Allgemeines	560
1. Unitarische und dualistische Hypothese über das Wesen der Electricität	560
Dualistische Hypothese	560

	Seite
Unitarische Hypothese	561
Bewegung der Elektronen von der Kathode	561
Siedeerscheinung an der Kathode	562
Ueberführung von Flüssigkeiten und festen Theilchen	562
Elektrische Endosmose	563
F. Quincke's Versuche	564
Volta bezw. Ritter'scher Versuch im U-Rohr	566
Elektrischer Lichtbogen	567
Metallzerstäubungen	568
A. Foeppl's Versuche.	568
Galvanotropismus	568
2. Elektronen	569
Verhalten zum Faraday'schen Gesetz	570
Verhältniss zu den Valenzen	570
Faraday's Theorie	571
3. Stromstärke, Widerstand und elektromotorische Kraft	571
Ohm'sches Gesetz	571
Grundgedanke des Gesetzes nach J. Stark	571
Ableitung der verschiedenen Formen des Gesetzes	572
Ohm'sches Differentialgesetz	573
Ohm'sches Integralgesetz	573
Widerstand und elektromotorische Kraft	573
Giltigkeitsgrenze des Gesetzes	575
Kathodenstrahlen	576
4. Reibungselektricität	577
Thermoelektricität	578
Galvanische Elektricität	578
Elektromagnetische Elektricitätserregung	578
5. Berührungselektricität	578
Allgemeines	578
Konzentrationselemente	580
Betrachtungen von Helmholtz	580
Betrachtungen von Moser und Nernst	581
Umkehrbare Elektroden	582
Elektricitätsentwicklung bei der Berührung zweier heterogenen Metalle	582
Theorie der Kontaktelektricität nach Majorana	583
Kontaktpotentiale der Metalle	584
6. Potentialdifferenzen	585
Ermittlung von Potentialdifferenzen	585
Experimentelle Methoden zur Ermittlung von Potentialdifferenzen	585
Volta's Experimentalversuch	585
Hypothese von Edlund	585
Helmholtz's Theorie der Elektrokapillarität	585
Theoretische Berechnung von Kontaktpotentialen nach Nernst	586
Theorie des Lippmann'schen Kapillarelektrometers (Nernst, Paschen)	587
Bernstein's Versuch zur Theorie der Tropfelektroden	588
Elektrometrische Analyse	590
7. Potentialdifferenz zwischen Metallen	590
Spannungsreihe der Metalle	590

	Seite
Elektroden-Potentiale	591
Ostwald's Normalkalomelektrode	591
Planck'sche Formel	592
Elektrolytisches Potential	592
Untersuchungen von Neumann	592
Untersuchungen von Wilmshire	593
Poggendorff'sche Kompensationsmethode	595
Absolute Potentiale	595
Absolute elektrolytische Potentiale	595
Absolute Potentiale einzelner Elektroden	596
Fällung von Metallen aus ihren Salzlösungen durch andere Metalle	598
Reihenfolge nach Neumann	598
8. Wechselwirkung zwischen Wärme und Elektrizität	599
Das Joule'sche Gesetz	599
Thermoströme und Thermoelemente	600
Hankel's thermoelektrische Spannungsreihe	600
Annahmen von Clausius	601
Annahmen von Kohlrausch	601
Anwendung der Thermosäulen zur Temperaturmessung	602
Le Chatelier's Element	602
Cardani's Formel	602
Peltier-Effekt	603
Pyroelektrizität	604
Piezoelektrizität	604
9. Polarisation	605
Allgemeines	605
Polarisationsstrom	605
G. Wiedemann's Tabelle über Polarisationsmaxima blanker	
Platinplatten	605
Bestimmung der galvanischen Polarisation	606
Verfahren von Ohm	606
Verfahren von Fuchs	606
Untersuchungen von F. Streintz	607
Untersuchungen von Poggendorff	607
H. Jahn's Untersuchungen	607
J. Roszkowski's Untersuchungen	608
A. Coehn's Untersuchungen	608
Nichtpolarisierbare Elektroden	609
Polarisation des Quecksilbers	609
Kapillarelektrometer	610
Unipolare Leiter	610
Aluminiumelektroden	611
Passiver Zustand bei Metallen	611
Hittorf's Untersuchungen	611
Finkelstein's Beobachtungen	612
Akkumulatoren	613
Annahmen von Kohlrausch, Elbs, Liebenow, Dolezalek	614
10. Leiter erster Klasse	614
Allgemeines	614
Tabelle von Matthiesen und v. Bose	614
Brion's Untersuchungen über graphitische Kohle	615

	Seite
Streintz' Beobachtungen über Metalloxyde und Sulfide	615
Beijerinck's Untersuchungen über Mineralien	616
Vorgang der Leitung in den Metallen	617
Elektrischer Widerstand der Metalle	617
Widerstand des Quecksilbers	618
Widerstand des Wismuths	618
Metallzerstäubungen	618
Beobachtungen von Faraday bzw. Hittorf	619
Beobachtungen von Bredig und Haber	619
Beobachtungen von Stewart	620
Vergleich der Leitfähigkeiten der Metalle für Wärme und Elektrizität	620
Tabelle von Berget	620
Beobachtungen von Kundt	620
Beobachtungen von Drude und Reinganum	621
11. Dielektrika	621
Allgemeines	621
Bestimmungsmethoden	622
Elektrometrische Methode von Silow, Landolt, Jahn, Heerwagen u. s. w.	622
Telephonische Methode nach Nernst, Heydweiller	623
Methoden von Drude	624
Resultate	624
Boltzmann's Untersuchungen über isotrope und anisotrope Körper	624
Dielektritätskonstante von Flüssigkeiten	625
Dielektritätskonstante von organischen Verbindungen	626
Dielektritätskonstante von Gasen und Dämpfen	627
Dielektritätskonstante von Flüssigkeitsgemischen	627
Dielektritätskonstante von Wasserstoffsperoxyd	628
Dielektritätskonstante von krystallinischen Flüssigkeiten	628
Drude's Untersuchungen über anomale elektrische Dispersion	629
Drude's und Nernst's Beobachtungen über Elektrostriktion	630
Clausius-Morsotti'sche Theorie	630
Weitere Beziehungen zwischen Dielektritätskonstante und anderen Größen	631
Dielektritätskonstante und Dissociationskraft	631
Dielektritätskonstante und Verdampfungswärme	631
Dielektritätskonstante und Brechungskoeffizient	631
Dielektritätskonstante und kritischer Koeffizient	632
Dielektritätskonstante und Löslichkeit	632
Drude's Zusammenstellung	632
12. Leitung in Gasen und Röntgenstrahlen	633
Elektrolytische Leitung in Gasen	633
Wirkung der Flammengase	635
Unipolare Leitung der Flamme	635
Durchlässigkeit für Röntgenstrahlen	636
Metalle	636
Mineralien	636
13. Elektrolyte oder Leiter zweiter Klasse	637
Elektrolytische Dissociation	638
Erklärung von Grotthus	638

	Seite
Theorie von Clausius, Arrhenius, Vaubel	638
Ostwald's Verdünnungsgesetz	638
Affinitätskonstante	639
Annahmen von Jahn, Rudolphi, van't Hoff, Vaubel	639
Vorgang bei der elektrolytischen Dissociation	640
Neutralisation	640
Reaktionsfähigkeit und elektrolytische Dissociation	641
Verseifungsgeschwindigkeit	641
Einfluss der Borsäure	642
14. Leitfähigkeit der Elektrolyte	643
Allgemeines	643
Kohlrausch, Ostwald, Berthelot, Hantzsch, Holle- man	643
Apparatur zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrolyte	643
Induktionsapparat, Messbrücke	643
Vergleichswiderstand	643
Widerstandsgefäß von Kohlrausch	643
Widerstandsgefäß von Arrhenius	643
Ausführung der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit	644
Messung mit Gleichstrom	646
Weitere Methoden	647
Grundlage für das Leitvermögen der Elektrolyte nach Kohlrausch, Holborn und Diesselhorst	647
Normalflüssigkeiten	648
Maxima der Leitfähigkeit	652
Schwefelsäure	653
Tabelle nach Kohlrausch	653
Krystallwassergehalt und Uebersättigung	655
Einfluss des Wendepunkts	655
Einfluss von Druck und Temperatur	656
Temperaturkoeffizient	656
Vergleich zwischen Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung	656
Leitfähigkeit und Diffusionsvermögen	657
Anorganische Säuren	658
Jodkadmium	659
Weitere Beobachtungen	661
Eis, Alkohol, Aether, Alaune	661
Bestimmung der Löslichkeit schwerlöslicher Salze	661
Elektrischer Widerstand bewegter Salzlösungen	662
Ueberschwefelsäure	662
Platin- und Goldchlorid-Wasserverbindungen	663
15. Die Leitfähigkeit der organischen Säuren und Basen	663
Ostwald's Untersuchungen	663
Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure	665
Affinitätskonstanten schwacher Säuren	665
Untersuchungen von Hantzsch	665
Phenol, Resorcin	666
Dichlorphenol, Trichlorphenol	666
Cyanphenol, Nitrophenol	667
Oxime	668

	Seite
Stickstoffsäuren	668
Affinitätsgrößen der organischen Basen (Bredig)	669
Konstitutionsbestimmung von Körpern mit labilen Atomgruppen nach Hantzsch	670
Pseudosäuren	670
Merkmale der Pseudosäuren	670
Abnorme Hydrate	672
Oxyazokörper	672
Pseudoammoniumbasen	673
Phenylmethylakridinium	674
Eintheilung nach Hantzsch und Kalb	675
Abnorme Neutralisationsphänomene	676
Cyanide	676
Pseudosalze	678
Quecksilbernitroform von Ley	678
Kotarnincyanid	678
16. Leitfähigkeit geschmolzener Salze	679
Untersuchungen von Kohlrausch	679
Quantitative Bestimmungen	680
Giltigkeit des Faraday'schen Gesetzes	680
17. Elektrolyse	681
Allgemeines	681
Grothius'sche Ansicht	681
Beobachtungen von Lehmann	682
Das Faraday'sche Gesetz	682
Elektrochemische Aequivalente	683
Die Zersetzungsspannung	684
Tabelle von Nernst	684
Beobachtungen von Le Blanc	685
Zerlegung des Wassers	687
Beobachtungen von L. Glaser	688
Berechnungen von Vaubel	688
Verhalten des Chroms	690
Untersuchungen von Hittorf	690
Kataphorese	691
Elektrolyse geschmolzener Elektrolyte	692
Elektrokapillarität	692
Beobachtungen von Faraday und Kümmell	692
Beobachtungen von Ostwald und Mijers	693
Chassy's Untersuchungen mit Quecksilber	693
Wanderungsgeschwindigkeit und Ueberführungszahlen	694
Hittorf's Beobachtungen	694
Das Kohlrausch'sche Gesetz	695
Wirkliche Wanderungsgeschwindigkeiten	696
Elektrolyte mit mehrwerthigen Bestandtheilen	696
Ostwald's Untersuchungen über organische Anionen	697
Bredig über organische Kationen	698
Abnorme Ueberführungszahlen	699
Ursache der Konzentrationsänderung	700
Elektrolytische Reibung in mechanischem Maasse in Dynen	700

	Seite
18. Galvanische Elemente	702
Theorie der Elektrizitätserregung im galvanischen Element	703
Theorie von Nernst	703
Elektrolytische Lösungstension	703
Daniell's Element	705
Beobachtungen von Ostwald, Paschen, Magnanini	706
Natur des Metalls	706
Natur der gelösten Säure	706
Einfluss der Verdünnung	707
Chemische Energie und Spannung der galvanischen Elemente	709
Berechnung von Clausius	709
Berechnung von Favre	709
Untersuchungen von Braun	710
Temperaturkoeffizient von Helmholtz	711
Untersuchungen von Jahn, Czapski, Crustschoff, Sitnikoff	712
Berechnung der elektromotorischen Kraft des Clark-Elementes (nach E. Cohen)	713
Berechnung der elektromotorischen Kraft des Weston-Elementes (nach E. Cohen)	718
Gaselemente	721
Grove's Wasserstoff-Sauerstoffkette	721
Grove's Spannungsreihe	721
Untersuchungen von Morley	722
" " Beetz	722
" " Smale	723
" " E. Bose	724
Berechnungen von Vaubel	726
Untersuchungen von E. Müller über das Chlor-Wasserstoff-Element	726
19. Einwirkung des elektrischen Stromes und der elektrischen Strahlung auf chemische Reaktionen	726
Chemische Synthesen	727
Verhalten des Kohlenoxyds	727
Empfindlichkeitsmaxima verschiedener Aktinometer	728
20. Beziehungen zwischen mechanischen Wirkungen und elektrischem Strom	728
Dielektrika	729
Leiter erster Klasse	729
21. Beziehungen zwischen Licht und Elektrizität	729
Allgemeines	729
Nernstlampe, Geissler'sche Röhren, Funkenentladungen	729
Drehung der Polarisationssebene	730
Photochemische Ströme	731
Rigollot's elektrochemisches Aktinometer	731
Erzeugung von Lichterscheinungen	732
Untersuchungen von H. Kauffmann	732
X-Zustand	733
Wiedemann'sche Entladungsstrahlen	733

	Seite
VII. Der Magnetismus in seinem Verhältniss zu Zustandsänderungen und Reaktionen	734
Allgemeines	734
Einheit des Magnetismus	734
Magnetisches Moment	734
Magnetische Suszeptibilität	734
1. Paramagnetismus und Diamagnetismus	735
G. Wiedemann's Anordnung	736
St. Meyer's Magnetisirungszahlen	736
Verbindungen zweier diamagnetischen u. zweier paramagnetischen Elemente	736
Halogenverbindungen	737
Sauerstoff	737
Krystallwasser	737
Feldstärke	738
Untersuchungen von Dewar und Fleming	739
Erklärung der diamagnetischen Erscheinungen	740
Magnetische Hysteris	741
2. Atom- und Molekularmagnetismus	741
Molekularmagnetismus anorganischer Verbindungen	741
Eisenoxydsalze	742
Krystallwasser, Gemische	742
Kolloidale Oxyde	744
Geglühte Oxyde	744
Hydrate der Superoxyde	744
Eisensalze, Kupfersalze u. s. w.	745
Cyannickel, Cyankobalt	746
Kaliumeisencyanür	746
Kaliumeisencyanid	746
Molekularmagnetismus organischer Verbindungen	747
Daten	747
Gesetzmässigkeiten	749
Magnetisches Verhalten der Krystalle	750
Faraday's Magnetkrystallaxe	750
Cyanit, Eisenglanz, Magnetkies	750
Krystalle mit magnetischer Masse	751
Krystalle mit diamagnetischer Masse	751
3. Wechselwirkung zwischen Magnetismus und Licht	751
Drehung der Polarisationssebene des Lichtes	751
Untersuchungen von Sohncke, Wiedemann, Verdet	751
Untersuchungen von Cornu, Potier	751
Untersuchungen von H. W. Perkin	753
Molekulare Drehung	755
Schönrock's Resultate	756
Einfluss der elektrolytischen Dissociation	757
Zeeman-Effekt	757
4. Wechselwirkung zwischen Magnetismus und Electricität	757
Hall'scher Effekt	758

Einleitung.

„Aus Nichts wird nichts; Nichts, was ist, kann vernichtet werden. Alle Veränderung ist nur Verbindung und Trennung von Theilen.“

„Nichts geschieht zufällig, sondern alles aus einem Grunde und mit Nothwendigkeit.“

„Nichts existirt, als die Atome und der leere Raum, alles andere ist Meinung.“

„Die Atome sind unendlich an Zahl und von unendlicher Verschiedenheit der Form. In ewiger Fallbewegung durch den unendlichen Raum prallen die grösseren, welche schneller fallen, auf die kleineren; die dadurch entstehenden Seitenbewegungen und Wirbel sind der Anfang der Weltbildung. Unzählige Welten bilden sich und vergehen neben einander wie nach einander.“

„Die Verschiedenheit aller Dinge rührt her von der Verschiedenheit ihrer Atome an Zahl, Grösse, Gestalt und Ordnung; eine qualitative Verschiedenheit der Atome findet nicht statt. Die Atome haben keine inneren Zustände; sie wirken aufeinander nur durch Druck und Stoss.“

In diesen fünf Sätzen gibt Albert Lange in seiner Geschichte des Materialismus die Weltanschauung des hervorragendsten Philosophen des Alterthums, des Demokrit, wieder. Trotzdem die alten Philosophen von vielen Dingen natürlich ganz andere Begriffe hatten, als wir gegenwärtig, trotzdem sie nichts von den Gesetzen der Gravitation und der Fallbewegung wussten, müssen wir uns sagen, dass die Tiefe der Anschauung, welche diese durch mathematische Studien geschulten Geister des Alterthums zeigen, eine erstaunliche ist, die uns zur Bewunderung zwingt, aber auch geeignet ist, uns demüthig zu machen. Zwei Jahrtausende sind seit jener Zeit dahin gerauscht. Jahrhunderte lang schief die Wissenschaft, und nur um ein Geringes weiter finden wir uns tiefer

in die Erkenntniss der Dinge vorgedrungen. Vieles haben wir gerade in dem letzten Jahrhundert erreicht, vieles liegt noch vor uns.

Zwei Arten von Erscheinungen sind es, auf die sich alles Geschehen zurückführen lässt, soweit bis jetzt unsere Erkenntniss den Weg gefunden hat, zwei Arten von Erscheinungen, die sich in verschiedenartigen Formen unseren Sinnen darbieten, die Materie und die Energie. Keines der beiden existirt ohne das andere, und doch vermögen wir nicht, aus den beiden eine Einheit zu machen. Der Dualismus ist es, der das Naturgeschehen beherrscht. Die Materie in ihren verschiedenen Erscheinungsformen wie Aether, Elektronen, Atome und Moleküle, die einzelnen Energiearten wie Schwere, Wärme, Licht, Elektrizität, Magnetismus und chemische Affinität sind es, welche das Werden und die Veränderungen der Dinge ausmachen und auch bedingen. Hierzu kommt noch das Wirken der in den lebenden Wesen waltenden Lebenskraft, deren geheimnissvolles Schaffen bis jetzt noch nicht erkannt ist in seinen Gesetzmässigkeiten.

Unzerstörbar sind Materie und Energie, das sind die Grundwahrheiten, auf die wir immer wieder zurückgreifen. Die verschiedenen Energieformen können in einander verwandelt werden, die Arbeitsleistung ist das Maass für dieselben. Die verschiedenen Erscheinungsformen der Ur-Materie, die Elemente, sind bleibende; eine gegenseitige Umwandlung in einander giebt es nicht. Immer sind es dieselben Bausteine, aber mit ihren verschiedenen Eigenschaften, wie sie den Elementen zukommen, welche sich in den Molekülen zusammenlagern und deren Eigenschaften bestimmen. Jedoch nicht regellos nur nach Zahl und Gewicht ordnen sich die Elementaratome mit ihren so mannigfaltigen Eigenschaften. In periodischer Folge zeigt sich der Wechsel. Unzweifelhaft sind die Uebereinstimmungen, die sich in dem ganzen Wesen der Atome ausdrücken, und die nur durch verwandtschaftliche Beziehungen erklärt werden können. Die Ursache hierfür, das Verhältniss der Atome zum Lichtäther, das sind Fragen, die uns vorerst noch unlösbar erscheinen müssen. Vielleicht gelingt es ja einmal, ebenso wie die Einheitlichkeit der Energiearten, auch die der Atome und des Aethers festzustellen, so dass wir nur zwei Erscheinungen in der Natur kennen, auf die wir alles zurückführen, eine einheitliche Energie und eine einheitliche Materie.

Diese beiden jedoch als eine Einheit fassen zu können, scheint mir wenig wahrscheinlich.

G. Wiedemann sagt in der Vorrede zum dritten Bande der „Wissenschaftlichen Abhandlungen“ von H. v. Helmholtz folgendermaassen über die von diesem Forscher gemachten Grundlagen aus.

„Nicht nur in persönlicher Beziehung, sondern auch in allgemeiner Hinsicht ist es hochinteressant und bedeutungsvoll, zu sehen, wie die Betrachtungsweise von Helmholtz sich je nach der Art der behandelten

Probleme und dem Stadium ändert, in welchem sich ihre Lösung befindet.“

„In seinen älteren Arbeiten und manchen neueren geht er von allgemeinen Differentialgleichungen, bzw. allgemeinen Principien der Mechanik aus und gewinnt so die möglichst allgemeinen Resultate für gewisse Gebiete und Erscheinungen, ohne dabei genöthigt zu sein, specielle Annahmen über den Aufbau der Materie, des Aethers, der Natur der Electricität zu machen. Dabin gehören unter anderem die Untersuchungen über das Princip von der Erhaltung der Kraft, die hydrodynamischen Arbeiten, die Betrachtungen über das Weber'sche Gesetz der elektrischen Fernwirkungen.“

„In anderen, besonders späteren Untersuchungen, wo es sich darum handelt, die allgemeinen Resultate auf complicirte Vorgänge anzuwenden, scheut sich Helmholtz nicht, molekulare Hypothesen zu Hilfe zu nehmen, wie bei Betrachtungen der elektrischen Doppelschicht bei der Elektrolyse, bei der der Valenzladungen. Ebenso geht er bei der wiederholten Behandlung der Dispersion, wenn eine Differenzirung der allgemeinsten Bewegungserscheinungen in einzelnen Gruppen mit bestimmten Konstanten eintritt, von dem elastischen zu dem neueren, dem elektromagnetischen Standpunkt über. Auch seine letzten Arbeiten über monocyclische Systeme durch die sich daran schliessenden Betrachtungen führen zu ganz bestimmten Weltanschauungen; zahlreiche Vorgänge werden auf verborgene Bewegungen zurückgeführt.“

Also auch bei diesem tiefen Kenner der Aufgaben und Ziele der exakten Wissenschaften findet sich der Dualismus der auch in diesem Werke vertretenen Naturauffassung, die in den beiden Namen Materie und Energie gipfelt.

I.

Materie.

Die Materie tritt uns in verschiedenartiger Weise entgegen. Alle die zahlreichen Erscheinungsformen, die sich unseren Sinnen darbieten, lassen sich auf eine Reihe von Grundelementen zurückführen, die wir in zwei Klassen unterscheiden können. Es sind das einmal der sog. Licht- oder Weltäther und die wahrscheinlich von ihm sich ableitenden Elektronen. Weiterhin sind es die Elemente, deren wir ca. 76 kennen, und die als Grundstoffe deshalb angesehen werden müssen, weil sie sich nicht mehr zerlegen lassen und aus ihnen sämtliche irdische Stoffe zusammengesetzt sind.

Die Elemente und ihre Verbindungen unterscheiden sich von dem Lichtäther (und den Elektronen?) dadurch, dass ihnen Masse und Gewicht zukommt. Sie besitzen ausserdem bestimmte Volumina und Formen. Mit Hilfe der ihnen zugehörigen Valenzen vereinigen sich die Elemente zu Verbindungen von verschiedenartigem Charakter. Die Gesetzmässigkeiten zu ergründen, welche hier obwalten, sind Zweck und Ziele der theoretischen Chemie.

Der grösste Fortschritt, den wir in der Erkenntniss der Materie gemacht haben, besteht auf dem von Lavoisier aufgestellten Satze der Erhaltung der Materie. Neuerdings scheinen hier einige Zweifel aufzutauchen. Umfassende Untersuchungen über die Frage nach der Konstanz der Gewichtsverhältnisse bei chemischen Umsetzungen sind von H. Landolt¹⁾ sowie von A. Heydweiler²⁾ angeführt worden. Landolt hatte solche Gewichtsänderungen wahrscheinlich gemacht. Bei den Untersuchungen von Heydweiler, in denen 20 Fälle behandelt sind, ergab sich in diesen eine ganz sichere Abnahme bis zu 0,217 mg. Der Grund hierfür ist vorerst noch unbekannt.

¹⁾ H. Landolt, Zeitschr. physik. Ch. **13**, 1, 1894.

²⁾ A. Heydweiler, Drude's Ann. (4) **5**, 394, 1902.

Diese Erscheinungen, selbst wenn sie sich in umfassenderer Weise bewahrheiten sollten, sind weit davon entfernt, den Satz von der Erhaltung der Materie umzustossen, der durch so unendlich viele Beispiele als durchaus sicher gewährleistet ist. Vielmehr sähen wir uns in diesem Falle vor die Aufgabe gestellt, die Ursache in anderen uns bis jetzt verborgenen Umständen zu suchen.

A. Aether und Elektronen.

1. Aether.

Die Erfahrung drängt uns zu dem Schlusse, dass der Raum zwischen den materiellen Molekülen von etwas Körperlichem erfüllt ist, das der Fortpflanzung der Licht- und elektrischen Schwingungen dient, eine Annahme, auf die wir zuerst durch die Huyghens'sche Lichttheorie hingewiesen wurden, und die dann durch die Fresnel'schen Untersuchungen die schönste Bestätigung erhielt. Diesen, alle scheinbar leeren Räume erfüllenden Stoff nennen wir den Lichtäther oder kurzweg Aether.

E. Wiechert¹⁾ giebt in seiner Arbeit über das Wesen der Elektrizität folgende Beschreibung der Eigenschaften des Aethers:

Durch den Aether gehen alle Lichtarten ohne Absorption und mit gleicher Geschwindigkeit hindurch.

Wir haben keinen Grund, verschiedene Aetherarten zu unterscheiden.

Von fundamentaler Wichtigkeit ist der Umstand, dass der Aether von der bewegten Materie nicht merklich mitgerissen wird, oder dass sich wenigstens alles so verhält, als ob dieses nicht der Fall wäre.

Wir müssen annehmen, dass der ruhende Aether mit seinen überall gleichen, einfachen optischen Eigenschaften nicht nur zwischen den materiellen Atomen, sondern auch in den von diesen selbst bedeckten Räumen vorhanden ist (!). Doch ist wohl hierbei nicht an ein Durchdringen der Atome durch den Aether selbst gedacht, sondern an eine Einlagerung in die Moleküle zwischen die Atome.

Gegen das Vorhandensein von Molekülen im Aether sprechen²⁾:

1) E. Wiechert, Naturw. Rundsch. **12**, 237 u. f. 1897; vergl. auch L. Boltzmann, Ueber ein Medium, dessen mech. Eigenschaften auf die von Maxwell für den Elektromagnetismus aufgestellten Gleichungen führen; Wiedemann's Ann. **48**, 78, 1893; H. von Helmholtz Folgerungen aus Maxwell's Theorie über die Bewegungen des reinen Aethers; Wiedemann's Ann. **53**, 135, 1893; Wissenschaftl. Abh. Bd. III, 526—535.

2) Vergl. Ebner, Naturw. Rundschau, **16**, 353, 365, 1901.

a) In dem freien Aether, also im sog. leeren Raum sind noch nie Wärmerscheinungen beobachtet worden.

b) Der Aether zeigt keine Dispersion.

„Masse und Dichte des Aethers müssen sehr gering sein, jedoch nicht gar zu gering, denn dagegen sprechen die chemischen Wirkungen des Lichtes auf die Pflanzen, die photographische Platte u. s. w., Wirkungen, die ohne eine bestimmte Energie der Aetherbewegung undenkbar sind.“

„Lord Kelvin berechnete aus der von Pouillet bestimmten Energie der Sonnenstrahlung die Aetherdichte auf etwa $\frac{1}{10^{17}}$ von der des Wassers; eine ähnliche Zahl fand Graetz auf Grund von Versuchen über die Drehung der Polarisationssebene des Lichtes beim Durchgang durch Eisen. Neuere Versuche über die Widerstandsvermehrung eines dünnen Drahtes zwischen den Polen eines Elektromagneten und andere ergaben sogar, dass die Aetherdichte grösser als $\frac{1}{10^9}$, also grösser als ein Milliardstel sein müsse.“

„Nimmt man auch nur die erste kleinere Zahl als richtig an, so bestimmt sich das Gewicht des in einer Luftsäule von einem Quadratmeter Grundfläche und der Höhe der Atmosphäre enthaltenen Aethers zu mehr als zwei Tausendstel Milligramm. Lord Kelvin hat daran erinnert, dass der Aether in der Höhe von einem Erdradius (etwa 850 Meilen) dann noch zwanzigmal dichter sein muss, als die soweit verdünnte Atmosphäre; schon in einer Höhe von 33 Meilen würden Aether und Luft gleiche Dichtigkeit besitzen, während unter der Annahme, dass die dünner und dünner werdende Luft sich bis in den planetarischen Raum erstreckt, die Aetherdichte im Vergleich dazu ungeheuer gross werden müsste.“

„Besitzt der Aether aber eine bestimmte, wenn auch noch so kleine Masse, so muss man mit Maxwell ihm auch ein bestimmtes Trägheitsvermögen zuschreiben. Lord Kelvin hat die Starrheit des Aethers auf ein Zehnbillionstel von derjenigen des Stahles bestimmt.“

„Da transversale Wellen nur bei festen Körpern vorkommen und alle Aetherbewegungen nur aus pendelnden Bewegungen bestehen, die senkrecht zu der Richtung der Fortpflanzung vor sich gehen, da fernerhin derartige Wellen nicht bei Flüssigkeiten oder Gasen vorkommen, wenigstens nicht in messbarer Grösse, so betrachtet Stokes den Aether als eine sehr dünne Gallerte, die sich für die Lichtschwingungen wie ein fester Körper, sonst aber wie eine vollkommene Flüssigkeit verhält und die wägbare Materie ungehindert passiren lässt.“

Die Frage, ob wir bei dem Aether die Fähigkeit annehmen müssen, Bewegungen auszuführen oder ob wir uns den Aether ruhend denken sollen, ist von W. Wien¹⁾ ausführlich

1) W. Wien, Naturw. Rundschau, **13**. 613, 1898.

besprochen worden. Unter der letzteren Annahme verletzt man ein sehr allgemeines mechanisches Princip, das der Gleichheit der Wirkung und Gegenwirkung.

„Die Theorie ruhenden Aethers ist für alle vorliegenden Fragen vollständig von H. A. Lorentz durchgearbeitet. Von ähnlichen Gesichtspunkten geht E. Wiechert aus. Lorentz erhält aus seinen Annahmen unmittelbar den Fresnel'schen Fortführungscoeffizienten und mit seiner Hilfe die Deutung der Aberration und der meisten Experimente, welche angeblich einen Einfluss der Erdbewegung auf eine Anzahl physikalischer Erscheinungen nachzuweisen suchten. Eine Anzahl von Experimenten sind aber mit der Theorie ruhenden Aethers nicht ohne weiteres vereinbar und mit ihrer Hilfe kann vielleicht zwischen unseren beiden Grundannahmen entschieden werden.“

„Für die Theorie beweglichen Aethers wäre anzunehmen, dass der Aether in der Umgebung der Erde grösstentheils mitgezogen würde. Damit wären alle Experimente mit negativem Ergebniss erklärt. Wie aber H. A. Lorentz gezeigt hat, ist es nicht möglich, aus dieser Annahme die Aberration zu erklären. Diese Erklärung wäre erst zu liefern, bevor diese Theorie weitere Aussichten auf Erfolg hat. Die Theorie ruhenden Aethers liefert eine Erklärung der Aberration und einer Anzahl älterer Experimente. Ob die elektromagnetischen Kräfte, welche durch die Bewegung der Erde hervorgerufen werden, in irgend einer Weise beobachtbar sind, bedarf einer genauen theoretischen Untersuchung.“

„Dagegen bereiten folgende Experimente der Theorie ruhenden Aethers Schwierigkeiten:

1. Der Versuch von Michelson und Morley. Wenn der Aether ruht, so muss die Zeit, die ein Lichtstrahl braucht, um zwischen zwei Glasplatten hin und her zu gehen, sich ändern, wenn die Platten sich bewegen. Die Veränderung hängt vom Quadrat des Verhältnisses der Geschwindigkeit der Erde zur Lichtgeschwindigkeit ab, müsste aber bei Anwendung von Interferenzen beobachtbar sein.“

„Das negative Ergebniss ist mit der Annahme ruhenden Aethers unvereinbar. Diese kann nur durch die Hypothese gehalten werden, dass die Längendimensionen fester Körper durch die Bewegung, durch den ruhenden Aether hindurch in demselben Verhältniss geändert werden, um die Verlängerung des Weges des Lichtstrahles zu kompensiren. Diese auf den ersten Blick befremdliche Hypothese wird durch die Anschauung plausibeler, dass auch die Molekularkräfte durch den Aether vermittelt werden und dann durch die Erdbewegung beeinflusst werden können.“

„2. Der Versuch von Mascart, ob die Drehung der Polarisations-ebene im Quarz durch die Erdbewegung beeinflusst wird. H. A. Lorentz hat die Theorie dieser Erscheinung gegeben und findet, dass unter der Annahme ruhenden Aethers die Erdbewegung einmal die bestehende Drehung

verändert und noch unabhängig eine zweite hinzufügt. Das negative Ergebniss Mascart's würde ergeben, dass diese beiden durch die Erdbewegung hervorgerufenen Drehungen sich gerade aufheben. Es würde dies ebenfalls auf einen Einfluss der Erdbewegung auf die Molekularkräfte hinweisen.“

„3. Der Versuch Fizeau's über den Einfluss der Erdbewegung auf die Drehung der Polarisationssebene durch Glassäulen. Das positive Ergebniss dieses Versuches ist neuerdings angezweifelt. Es würde mit der Theorie ruhenden Aethers nicht vereinbar sein.“

„4. Der Versuch von Klinkerfues, ob die Absorptionslinie des Natriumdampfes durch die Erdbewegung beeinflusst werde. Das positive Ergebniss von Klinkerfues würde mit der Annahme ruhenden Aethers unvereinbar sein. Doch ist die gefundene Verschiebung so gering, dass Beobachtungsfehler nicht ausgeschlossen sind.“

„Eine Wiederholung dieser Versuche, um zwischen den beiden von der Wissenschaft einzuschlagenden Wegen zu entscheiden, ist dringend wünschenswerth. Das Ergebniss ist für die weitere Entwicklung unserer Grundanschauungen von grösster Bedeutung. Jede der beiden Annahmen stellt die Möglichkeit einheitlicher Naturauffassung vor uns hin. Wenn wir uns für die Annahme ruhenden Aethers zu entscheiden hätten, würden wir dazu geführt werden, den Aether als Träger sämtlicher Naturkräfte und vielleicht auch der wägbaren Substanz selbst anzusehen. Sollte dagegen dem Aether Beweglichkeit zugeschrieben werden müssen, was, wie wir sehen, gleichzeitig dazu führen würde, ihm träge Masse und dann wohl auch Gravitation zuzuschreiben, so wäre der bisherige Begriff der wägbaren Masse als Substrat der Naturerscheinungen zu betrachten.“

2. Elektronen.

Von ganz hervorragendem Interesse ist eine neue Art von Erscheinungen, die in der Form der Kathodenstrahlen, der Röntgen- und Becquerelstrahlen zunächst räthselhaft unserem Erkenntnissvermögen erschienen sind, die aber den Anstoss zu einer Weiterentwicklung unserer Anschauungen über das Wesen der Elektrizität geführt haben, wie wir sie sicher nicht so bald erwartet hätten. Es ist dies die Theorie über die Elektronen oder Ionen oder, wie sie auch von J. J. Thomson genannt wurden, die Korpuskeln. In einem auf dem Naturforscher- und Aerztekongress in Hamburg 1901 gehaltenen Vortrage hat W. Kaufmann¹⁾ das Wichtigste über die Elektronen zusammengestellt, und glaube ich dieser zusammenfassenden Darstellung hier soweit als möglich Raum geben zu sollen.

¹⁾ W Kaufmann, Allg. Naturforscher-Zeit. 1, 5, 1901.

„Die moderne Theorie der elektrischen und der damit eng verknüpften optischen Erscheinungen, die man unter dem Namen der Elektronentheorie zusammenfassen kann, bedeutet gewissermassen eine Rückkehr zu Anschauungen, wie sie in den 60er und 70er Jahren des vergangenen 19 Jahrhunderts von Wilhelm Weber und von Zöllner ausgesprochen worden sind, — modificirt durch die Ergebnisse der Maxwell'schen und Hertz'schen Forschungen. W. Weber fasste die elektrischen Erscheinungen auf als die Wirkung elementarer elektrischer Theilchen, sog. elektrischer Atome¹⁾, deren gegenseitige Einwirkung ausser von ihrer Lage auch von ihren relativen Geschwindigkeiten und Beschleunigungen abhängt. Wenn es nun auch Weber gelang, mittelst seiner Annahme die damals bekannten elektrodynamischen Vorgänge völlig zu beschreiben und sogar eine qualitativ ganz brauchbare Erklärung für die Proportionalität zwischen elektrischer und Wärmeleitung in Metallen, sowie für die Ampère'schen Molekularströme in Magneten zu geben, so war doch seine Theorie weit davon entfernt, Gemeingut der damaligen Physiker zu werden. Der Grund für diesen negativen Erfolg mag wohl in der That Sache zu suchen sein, dass die meisten Gesetze der Elektrodynamik rein phänomenologisch, in Form von Differentialgleichungen ausgesprochen, sich viel bequemer und einfacher erwiesen, als die Weber'schen Formeln. Hierzu kommt noch, dass Weber gar keinen Versuch macht, die Grösse der von ihm supponirten elektrischen Atome irgendwie zu berechnen und das Rechnungsergebniss durch Anwendung auf andere molekulare Vorgänge zu prüfen. Endlich aber kam hinzu, dass man auf Grund der Arbeiten Faraday's und Maxwell's schliesslich allgemein zu der Ueberzeugung gelangte, dass bei den elektrischen und magnetischen Vorgängen an Stelle der unmittelbaren Fernwirkung eine zeitliche Fortpflanzung zu treten habe, eine Forderung, die übrigens Gauss schon 1845 in einem Briefe an Weber stellte, die aber durch das Weber'sche Gesetz nicht erfüllt wurde. Die bereits in den Jahren 1861—1862 entstandenen Abhandlungen Maxwell's, die er dann 1873 in seinem berühmten Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus zusammenfasste, sowie die glänzende experimentelle Bestätigung der Maxwell'schen Resultate durch H. Hertz vom Jahre 1887 an schienen geeignet, den Weber'schen Anschauungen auch den letzten Rest von Daseinsberechtigung zu nehmen.“

„In der That stellten die Maxwell'schen Formeln, denen ja atomistische Begriffe gänzlich fehlen, die elektrischen Fundamentalscheinungen ebensogut dar, wie die älteren, auf Fernwirkung aufgebauten, und die neuentdeckten Hertz'schen elektrischen Wellen konnten überhaupt nur durch die Maxwell'sche Theorie dargestellt werden.“

1) Gesammelte Werke, IV, S. 279.

„Es scheint, als ob dieser glänzende Erfolg anfangs die Forscher blind gemacht habe gegen die Unzulänglichkeit der Maxwell'schen Theorie den feineren optischen Erscheinungen gegenüber. Nach Maxwell sollten die Lichtschwingungen ja nicht mechanische Schwingungen des Aethers, sondern elektrische Schwingungen sein; und die beiden Konstanten, durch die Maxwell das elektrische und magnetische Verhalten jedes Körpers definirte, die Dielektricitätskonstante und die Magnetisirungskonstante, mussten auch für sein Lichtbrechungsvermögen massgebend sein: Wenn nun auch die von Maxwell geforderte Beziehung — dass nämlich der optische Brechungsexponent gleich der Quadratwurzel der Dielektricitätskonstante sein solle, — bei manchen Körpern leidlich erfüllt war, so zeigten doch andererseits viele Körper, z. B. das Wasser, so ungeheure Abweichungen, dass sich schon daraus die Theorie in ihrer ursprünglichen Gestalt als ungenügend erweisen musste. Hierzu kam noch die Abhängigkeit des Brechungsexponenten von der Farbe, für welche die ursprüngliche Theorie gar keine Erklärung gab.“

„Nun hatte, nach einem erst noch ungenügenden Versuch Sellmeiers,¹⁾ im Jahre 1874 H. v. Helmholtz²⁾ eine mechanische Theorie der Farbenzerstreuung aufgestellt, deren Grundlage darin besteht, dass den körperlichen Molekülen gewisse Eigenschwingungen zukommen.“

„Bereits im Jahre 1880, also zu einer Zeit, wo man in Deutschland noch kaum an die Maxwell'sche elektromagnetische Lichttheorie glaubte, zeigte H. A. Lorentz,³⁾ dass man die Grundlagen zu einer elektromagnetischen Dispersionstheorie ganz analog der früheren mechanischen Theorie erhalten könne, wenn man jedes Molekül als Ausgangspunkt elektrischer Schwingungen bestimmter Periode ansehe. Es heisst dort: „Es mögen sich in einem jeden Körperteilchen mehrere mit Elektrizität geladene materielle Punkte befinden, von denen jedoch nur einer mit der Ladung e und der Masse u beweglich sei.“ Mit Hilfe dieser Grundannahme schwingungsfähiger geladener Teilchen leitet H. A. Lorentz dann die Dispensionsgleichungen ab.“

„Die nächste Frage ist nunmehr: Wie kommen wir dazu, in einem jeden durchsichtigen Körper das Vorhandensein elektrischer Teilchen anzunehmen? Die Antwort giebt uns ein Erscheinungsgebiet, das ebenfalls in die Maxwell'sche Theorie nur schwer hineinpassen wollte und deshalb fast stets nach der alten Anschauungsweise behandelt wurde. Ich meine die Vorgänge bei der Elektrolyse. Wenn der elektrische Strom einen Elektrolyten durchfliesst, so werden nach dem Faraday'schen Gesetz von

1) Sellmaier, Pogg. Ann. **145**, 399, 520. **147**, 386, 525, 1872.

2) H. v. Helmholtz, Berl. Akad. Ber. **1874**, 667; Pogg. Ann. 154.

3) H. A. Lorentz, Verh. Akad. Wetens., Amsterdam, **18**; Wied. Ann. **9**, 641, 1881.

jeder Stromeinheit chemisch äquivalente Mengen an den Elektroden ausgeschieden; man kann also den Vorgang so auffassen, als wenn jede chemische Valenz eines jeden im Elektrolyten wandernden Ions mit einer ganz bestimmten unveränderlichen positiven oder negativen Elektrizitätsmenge verbunden sei.“

„In einer zum Gedächtniss M. Faraday's im Jahre 1881 gehaltenen Rede weist nun H. v. Helmholtz¹⁾ darauf hin, dass wir aus dem Faraday'schen Gesetz mit Nothwendigkeit auf die Existenz elektrischer Atome schliessen müssen. Da nämlich die geladenen chemischen Atome von Faraday als Ionen — d. h. die Wandernden — bezeichnet, an den Elektroden als normale Körper ausgeschieden werden, so muss dort eine Abgabe der Ladungen oder ein theilweiser Austausch gegen Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens stattfinden. Während dieses Vorganges, der ja nicht momentan stattfinden kann, müssen also die Ladungen, wenigstens für eine kurze Zeit eine selbständige Existenz führen können; was liegt näher als diese stets gleiche Ladungseinheit einer Valenz als ein Elementarquantum der Elektrizität, als ein elektrisches Atom zu betrachten. Und wenn ein neutrales Molekül, etwa NaCl (Chlornatrium) beim Auflösen im Wasser in + geladenes Na und — geladenes Cl zerfällt, so ist das Wahrscheinlichste, dass das Na- und das Cl-Atom, jedes seine Ladung schon vorher hatte, und dass diese Ladungen nach aussen bloß deshalb unbemerkbar blieben, weil + und — Ladung gleich gross waren. Denkt man sich nun aber einen Lichtstrahl einen NaCl-Krystall durchsetzend, so müssen die Ladungen, resp. die mit ihnen verbundenen Atome in Schwingungen gerathen und die Lichtbewegung beeinflussen. Die elektrolytischen Valenzladungen sind es also, die wir als die in den durchsichtigen Körpern mitschwingenden elektrischen Theilchen zu betrachten haben, und deren Anziehungskräfte, wie Helmholtz nachwies, jedenfalls auch den weitaus grössten Theil der chemischen Verwandtschaftskräfte ausmachen.“

„Wenn nun auch, wie vorhin erwähnt, der Grundriss zu dem Gebäude der elektromagnetischen Lichttheorie schon im Jahre 1880 von H. A. Lorentz, ja andeutungsweise noch viel früher, von W. Weber gezeichnet worden war, so bedurfte es doch noch eines vollen Jahrzehnts, bis man, angeregt durch die inzwischen erfolgten Entdeckungen Heinrich Hertz's, begann, die Bausteine zusammenzutragen und zu bearbeiten. In den Jahren 1890—93 erschienen eine Reihe von Arbeiten von F. Richarz,²⁾ H. Ebert,³⁾ und G. Johnstone Stoney,⁴⁾ welche sich grossentheils mit

1) H. v. Helmholtz, Journ. chem. Soc. June 1881. Vortr. u. Reden, II. 275.

2) F. Richarz, Sitz.-Ber. Niederrhein. Ges. f. Naturk., **47**, 113, 1890, **48**, 18, 1891; Wied. Ann. **52**, 385, 1894.

3) H. Ebert, Arch. de Genève (3), **25**, 489; Wied. Ann. **49**, 651, 1893.

4) G. J. Stoney, Trans. Royal. Dubl. Soc. (2), **4**, 563, 1891.

dem Mechanismus der Lichtemission leuchtender Dämpfe befassen, und in denen auf Grund der Ergebnisse der kinetischen Gastheorie versucht wird, die Grösse des von v. Helmholtz supponirten elektrischen Elementarquantums, für das Stoney den jetzt allgemein gebräuchlichen Namen „Elektron“ vorschlug, zu bestimmen.“

„Das Resultat dieser Rechnungen ist insofern von Wichtigkeit, als es uns zeigt, dass die erhaltenen Zahlen jedenfalls keine Widersprüche mit anderen Erfahrungen enthalten.“

„So zeigte z. B. H. Ebert,¹⁾ dass die Schwingungsamplitude eines Elektrons im leuchtenden Natriumdampf nur ein kleiner Bruchtheil des Molekulardurchmessers zu sein braucht, um eine Strahlung von der durch E. Wiedemann²⁾ experimentell bestimmten absoluten Intensität zu erregen.“

„Der Weg zur Berechnung der im Elektron enthaltenen Elektrizitätsmenge ist ein sehr einfacher. Die zur elektrolytischen Ausscheidung von 1 ccm irgend eines einatomigen Gases nöthige Elektrizitätsmenge wird dividirt durch die Loschmidt'sche Zahl, d. h. die Zahl der in 1 ccm enthaltenen Gasmoleküle. Bei der Unsicherheit dieser letzteren Zahl kann man nur sagen, dass ein Elektron etwa 10^{-10} (1 : 10 Milliarden) elektrostatische Einheiten enthält. Der Werth dieser Zahl wäre ein sehr problematischer, wenn nicht eine ganze Reihe anderer, von der skizzirten gänzlich verschiedenen Methoden, auf die zum Theil noch später einzugehen sein wird, zu ganz ähnlichen Werthen geführt hätte.“

„Während so dargethan wurde, dass die beobachteten Erscheinungen mit der Annahme schwingender Ionenladungen der Grössenordnung noch verträglich waren, erschienen unabhängig von einander zwei Arbeiten, durch die die elektromagnetische Lichttheorie zum vollendeten Gebäude wurde.“

„Von diesen Arbeiten beschäftigt sich die eine, von H. v. Helmholtz³⁾ herrührend, nur mit der speciellen Frage der Farbenzerstreuung in absorbirenden Medien; die andere, deren Verfasser H. A. Lorentz⁴⁾ ist, geht bedeutend weiter. Hier wird gezeigt, wie man durch die Annahme mitschwingender geladener Theilchen in den lichtdurchlässigen Körpern auch alle Schwierigkeiten aus dem Wege räumt, die sich einer genügenden Erklärung der Lichtfortpflanzung in bewegten Körpern, z. B. der Aberration des Sternen-Lichtes, entgegenstellten. Die Lorentz'sche Theorie lässt die Maxwell'schen Gleichungen für den freien Aether unverändert bestehen. Ein materieller Körper beeinflusst die optischen

1) H. Ebert, Arch. 6. Gen. (3), **25**, 489, 1891.

2) G. Wiedemann, Wied. Ann. **37**, 177—248, 1889.

3) H. v. Helmholtz, Wied. Ann. **48**, 389, 1893.

4) H. A. Lorentz, Arch. nederl. **25**. In Buchform: Leiden, E. J. Brill. 1892.

wie die elektrischen Vorgänge nur durch die in ihm vorhandenen beweglichen Ladungen, während in dem die Zwischenräume erfüllenden Aether alles unverändert bleibt. Eine „Dielektricitätskonstante“, wie bei Maxwell giebt es also als Grundbegriff bei Lorentz nicht mehr. Sie wird hier zu einem abgeleiteten Begriff; und man sieht auch unmittelbar, dass die für schnelle Schwingungen, bei denen die Trägheit der schwingenden Ladungen in Betracht kommt, gar keine Bedeutung mehr hat. Dasselbe gilt mutatis mutandis auch für die Magnetisirungskonstante.“

„Es hätte bei der Leichtigkeit, mit der die Lorentz'sche Theorie allein schon die Dispersions- und Aberrationserscheinungen erklärt, kaum noch eines direkten Beweises ihrer Richtigkeit bedurft. Gleichwohl sollte auch dieser nicht ausbleiben.“

„Im Jahre 1897 entdeckte ein Schüler Lorentz, P. Zeeman¹⁾, eine Erscheinung, deren Existenz schon Faraday (1862) vergeblich gesucht hatte:

Bringt man einen leuchtenden Dampf, etwa eine Na-Flamme in ein starkes Magnetfeld, so zeigen die Spektrallinien des Dampfes eigenthümliche Veränderungen, je nach der Sehrichtung, im wesentlichen in einer Verdoppelung oder Verdreifachung bestehend, Aenderungen, die sich auf Grund der Lorentz'schen Theorie völlig voraussagen lassen.

„Das Zeeman'sche Phänomen erlaubte es ferner, die mit den schwingenden Ladungen verbundene träge Masse zu bestimmen; und da ergab sich ein Resultat, das ein wenig frappant ist: das schwingende Elektron ist stets negativ geladen, während das positive festliegt; das Verhältniss von Ladung zur Masse beträgt 17 Millionen elektromagnetische Einheiten pro Gramm, da nun ein Gramm Wasserstoff nur 96,50 elektromagnetische Einheiten enthält, so folgt daraus, dass die mit dem schwingenden Elektron verbundene Masse nur etwa den zweitausendsten Theil eines Wasserstoffatoms beträgt. Die anfänglich meist stillschweigend eingeführte Annahme, dass das ganze Ion, d. h. chemisches Atom plus Valenzladung, schwinde, muss also fallen gelassen werden; wir müssen vermuthen, dass die Ladung, ebenso wie bei der elektrolytischen Ausscheidung an den Elektroden einer Zersetzungszone, so auch im lichtemittirenden Molekül eine selbständige Beweglichkeit hat, und dass die beim Zeeman-Phänomen in Betracht kommende Masse eben die des Elektrons selbst ist.“

„Damit wären wir denn zu einer Anschauung gelangt, die sich nahezu mit der alten Weber'schen Annahme deckt, mit dem wichtigen Unterschiede allerdings, dass an Stelle der unmittelbaren Fernwirkung die vermittelte, durch den

1) P. Zeeman, Phil. Mag. (5) **44**, 75, 1897; Naturw. Rundschau **12**, 174, 535, 1897.

Aether fortgepflanzte Wirkung getreten ist, und dass wir jetzt eine ganz bestimmte zahlenmässige Vorstellung von der Grösse der elektrischen Atome, der Elektronen, besitzen. Und noch ein Unterschied gegen Weber muss hier hervorgehoben werden. Weber nahm auf gut Glück hin in seinen theoretischen Betrachtungen stets die positiven Theilchen als die frei beweglichen an. Wir haben jetzt auf Grund des Zeemaneffektes stets den negativen diese Stellung einzuräumen. Es hat sich ergeben, dass auch bei allen sonstigen Phänomenen, bei denen die Elektronen in Betracht kommen, und von denen wir noch einige nachher werden kennen lernen, stets das negative Elektron als frei beweglich auftritt. Man wird hier geradezu vor die Alternative gestellt, ob man nicht den alten Streit der dualistischen und der unitarischen Elektrizitätstheorie auf Grund der beobachteten Eigenschaften der Elektronen zu Gunsten der letzteren entscheiden solle. In der That würde man mit Annahme bloss einer Elektronenart die Beobachtungen auch darstellen können und hätte damit ohne weiteres die merkwürdige Thatsache erklärt, dass man bisher immer bloss negative Elektronen beobachten konnte, niemals aber positive. Der soeben skizzirten Entwicklung des Elektronenbegriffes auf dem Gebiete der Lichttheorie folgte sehr bald eine ganz entsprechende auf einem rein elektrischen Erscheinungsgebiete.“

„Die elektrischen Entladungen in Gasen hatte man schon lange versucht, als einen der Elektrolyse verwandten Prozess zu betrachten. W. Giese¹⁾ ist es, der zuerst dieser Hypothese durch Untersuchung der Leitung in Flammgasen eine gewichtige Stütze verlieh und auch versuchte, die Leitung in Metallen durch Wanderung von Ionen zu erklären.“

„Vor allem waren es aber die sog. Kathodenstrahlen, denen sich, zum Theil in Folge der zu Ende 1895 erfolgten Entdeckung der Röntgenstrahlen, jetzt wieder die grösste Aufmerksamkeit zuwandte. Plücker²⁾ und Hittorf³⁾ haben zuerst die eigenthümliche grüne Fluoreszenz der Glaswände in sehr stark evakuirten Entladungsröhren genauer studirt. Im Laufe weiterer Untersuchungen, bei denen sich namentlich Goldstein⁴⁾ sehr verdient gemacht hat, zeigte sich, dass es sich hierbei um eine eigenthümliche Strahlenart handeln müsse, die von der negativen Elektrode, der Kathode der Röhre, ausgehe und für die Goldstein deshalb den Namen „Kathodenstrahlen“ vorschlug. Das Verhalten dieser Strahlen im Magnetfelde, ihre Wärmewirkungen, ihre vermeintlichen mechanischen Wirkungen, versuchte Crookes durch die Annahme zu erklären, diese Strahlen beständen aus Gasmolekülen, die an

1) W. Giese, Wied. Ann. **17**, 1, 236, 519, 1882, **37**, 576, 1889, **38**, 403, 1889.

2) Plücker, Pogg. Ann. **105**, 17, 1858.

3) H. Hittorf, Pogg. Ann. **136**, 1, 1869.

4) Goldstein, Ueb. eine neue Art elektr. Abstossung, Berlin 1880.

der Kathode negativ geladen, von dieser wie beim elektrischen Kugeltanz abgestossen und in den Röhrenraum hineingeschleudert würden. Es liessen sich auch thatsächlich die meisten beobachteten Erscheinungen durch diese Hypothese ganz leidlich deuten.“

„Genauere Untersuchungen, namentlich zahlenmässige Prüfungen erwiesen jedoch sehr bald die Unhaltbarkeit der Crookes'schen Hypothese, wenigstens in ihrer ursprünglichen Form. Leider hat man dabei, namentlich in Deutschland, das Kind mit dem Bade ausgeschüttet; man hat die ganze Hypothese verworfen, weil die ganz specielle Vorstellung, dass es sich um durch Kontakt geladene Moleküle handle, sich aber falsch erwies. Aber man war nicht im stande, etwas Besseres an die Stelle zu setzen; je mehr Thatsachenmaterial angehäuft wurde, desto rätselhafter wurden die Kathodenstrahlen, und schliesslich kam es so weit, dass es fast als eines anständigen Physikers unwürdig galt, sich mit diesen einer quantitativen und theoretischen Behandlung, so unzugänglichen Erscheinungen zu beschäftigen. Da kam plötzlich von allem Räthselhaften das Räthselhafteste: die Entdeckung der X-Strahlen durch **Röntgen** und damit ein neuer Sporn, die Lösung der vielen Fragen in Angriff zu nehmen. Die aufgewandte Mühe sollte bald von Erfolg gekrönt werden.“

„Die Untersuchungen von E. Wiechert¹⁾, W. Kaufmann und E. Aschkinass²⁾, W. Kaufmann³⁾, J. J. Thomson⁴⁾, W. Wien⁵⁾, Ph. Lenard⁶⁾, Th. des Coudres⁷⁾ ergaben übereinstimmend, dass es nur einer Umänderung der Crookes'schen Hypothese bedürfe, um zu einer widerspruchsfreien Erklärung fast aller Erscheinungen zu gelangen: Man braucht die Kathodenstrahlen bloss als geladene Massentheilchen zu betrachten, die viel kleiner sind, als die gewöhnlichen Atome. Eine ganze Reihe von messbaren Eigenschaften der Kathodenstrahlen ermöglicht es zu bestimmen, wie gross bei diesen Theilchen die Ladung pro Grammmaasse ist. Das Resultat war zwar bei verschiedenen Beobachtern etwas verschieden, es schwankt zwischen 7 und 19 Millionen elementarer Masseinheiten pro Gramm; jedenfalls aber liegen diese Zahlen den beim Zeeman effekt gefundenen so nahe, dass man wohl unbedingt der zuerst von E. Wiechert⁸⁾ ausgesprochenen Hypothese beistimmen kann,

1) W. Wiechert, Sitz.-Ber. Physik. ök. Ges. Königsb., **1897**; Naturw. Rundschau Ann. **1897**; Götting. gel. Nachr. **1898**, 260.

2) W. Kaufmann u. E. Aschkinass, Wied. Ann. **62**, 588, 1897.

3) W. Kaufmann, Wied. Ann. **61**, 544, 1897, **62**, 596, 1897, **65**, 431, 1898, **66**, 649, 1898.¹

4) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5), **44**, 293, 1897.

5) W. Wien, Verh. physik. Ges. Berlin, **16**, 165, 1897.

6) Ph. Lenard, Wied. Ann. **64**, 279, 1898, **65**, 504, 1898.

7) Th. des Coudres, Verh. physik. Ges. Berlin, **17**, 17, 1898.

8) E. Wiechert, Göttinger Nachr. **1898**, 1.

dass wir es in beiden Fällen mit denselben Theilchen, nämlich den Elektronen, zu thun haben: Wir haben also in den Kathodenstrahlen die Elektronen, die in den optischen Erscheinungen ein ziemlich verborgenes Dasein führen, sozusagen leibhaftig vor uns. In einfacher Weise liessen sich jetzt eine Reihe von Folgeerscheinungen erklären. Ein solches mit ungeheurer Geschwindigkeit, nach direkten Messungen Wiechert's¹⁾ je nach der angewandten Kraft mit $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{5}$ der Lichtgeschwindigkeit fliegendes Elektron, muss, wenn es auf einen festen Körper aufprallt, nothwendig eine explosionsartige elektrische Welle in den Raum hinausenden, genau wie ein aufschlagendes Projektil eine Schallwelle; wir haben triftige Gründe zu der Annahme, dass die Röntgenstrahlen solche Wellen seien. Weiter: wenn die Elektronen aus der Oberfläche der Kathoden herausfliegen, so müssen sie auch schon in ihrem Innern sich an die Oberfläche herabewegt haben; d. h. die elektrische Leitung im Metalle besteht wohl auch in einer Wanderung von Elektronen. Während also im flüssigen Elektrolyten das Elektron stets an ein materielles Atom gebunden als „Ion“ erscheint, haben wir es im Metall mit frei wandernden Elektronen zu thun. Diese Elektronentheorie der Metalle, als deren ersten Urheber wir ja auch schon W. Weber zu betrachten haben, ist neuerdings durch E. Riecke²⁾ und P. Drude³⁾ mathematisch soweit durchgearbeitet worden, dass sie eine Prüfung an Hand der Erfahrung gestattet, es ergab sich namentlich für das Verhältniss zwischen elektrischer und Wärmeleitung der Metalle eine Zahl, die mit den Beobachtungen auf wenige Procent übereinstimmt; auch das optische Verhalten der Metalle scheint, soweit die Beobachtungen reichen, mit dieser Theorie in guter Uebereinstimmung zu stehen; und von Ph. Lenard⁴⁾ ist gezeigt worden, dass durch Bestrahlung einer Metallfläche mit ultraviolettem Lichte die Elektronen des Metalles in so starkes Mitschwingen versetzt werden können, dass sie mit grosser Geschwindigkeit von der Oberfläche fortfliegen und dann ein ganz ähnliches Verhalten zeigen wie die gewöhnlichen, durch Entladungen erzeugten Kathodenstrahlen. Betrachten wir endlich die Leitung in einem beliebigen Gase, das wir durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen oder ultraviolettem Licht, oder auch durch starke Erhitzung leitend gemacht haben, so zeigt sich auch hier, dass eine einwandfreie Erklärung der zahlenmässigen Resultate, wie sie namentlich von J. J. Thomson und seinen Schülern erhalten worden sind, nur unter der Annahme wandernder Theilchen im Gase möglich ist; aus gewissen Unterschieden im Verhalten der positiven

1) E. Wiechert, Göttinger Nachr. **1898**, 260.

2) E. Riecke, Wied. Ann. **66**, 353, 545, 1199, 1898.

3) P. Drude, Drude's Ann. **1**, 566, 1900, **3**, 369, 1900.

4) Ph. Lenard, Wiener Ber. **108**, IIa, 1649, 1899.

und negativen Theilchen bei diesen Vorgängen scheint hervorzugehen, dass die negativen Theilchen zum grossen Theile freie Elektronen sind, von denen jedoch ein grosser Theil nach kurzer Wanderung von Gas-molekülen aufgefangen wird und nun, durch diese beschwert, einen grossen Theil seiner ursprünglichen Beweglichkeit verliert. Die positiven Theilchen bestehen dann aus dem nach Abspaltung eines negativen Elektrons vom Molekül noch übrig bleibenden Rest. Die soeben skizzirte Anschauungsweise beseitigt völlig einen Einwand, durch den man früher die Iontheorie der leitenden Gase zu widerlegen glaubte. Wie kann, so sagte man, ein einatomiges Gas, wie z. B. Quecksilberdampf sich in Ionen dissociiren? In elektrolytische Ionen allerdings nicht, wohl aber in ein positiv geladenes Atom und ein negatives Elektron. Beide zusammen bilden erst das neutrale einatomige Molekül¹⁾.“

„Durch Beobachtung leitender Gase ist es sogar J. J. Thomson²⁾ gelungen, die absolute Grösse der Ladung eines einzelnen Ions direkt zu messen, wobei sich eine ganz gute Uebereinstimmung mit dem früher besprochenen Werthe des Elementarquantums ergab. Fügen wir noch hinzu, dass neuerdings noch auf einem dritten, völlig unabhängigen Wege, aus den Strahlungsgesetzen des sogenannten „schwarzen Körpers“ von M. Planck³⁾ ein nahezu gleich grosser Werth des Elektrons gefunden worden ist.“

„Ueberall, in sämtlichen Aggregatzuständen, also spielen die Elektronen bei den elektrischen und optischen Vorgängen ihre wichtige Rolle; sie sind die kleinsten bisher bekannten Bestandtheile unserer sichtbaren Welt; ihr Auftreten auch bei Abwesenheit äusserer elektrischer oder optischer Einwirkungen, d. h., der direkte Nachweis ihrer ständigen Existenz würde gleichsam den Schlussstein in dem logischen Gebäude bilden, dessen Entstehung ich versucht habe vor Ihnen vorzuführen; auch nach diesem Schlussstein brauchen wir nicht lange zu suchen:

Kurz nach der Entdeckung der Röntgen'schen X-Strahlen fand Becquerel⁴⁾, dass Uranverbindungen dauernd ohne äussere Einwirkung eine Strahlenart aussenden, die mit den Röntgenstrahlen grosse

1) Die Existenz von positiven Elektronen, die an Grösse etc. z. B. den negativen Elektronen entsprechen, ist zweifelhaft. Wie W. Wien in seinem am 9. Mai 1902 bei Gelegenheit der Jahresversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft in Würzburg gehaltenen Vortrage ausführte, finden sich Erscheinungen, wenn auch weit unbestimmter Art, die den Eigenschaften der negativen Elektronen entsprechen. Dagegen sind je nach der Natur des verwendeten Gases verschiedenartige Fluorescenzerscheinungen bemerkbar, die darauf schliessen lassen, dass als Kationen speciell die entladene Atome anzusehen sind, neben denen vielleicht negative Elektronen infolge von Konvektion oder Polarisation wirken.

2) J. J. Thomson, Phil. Mag. (15), **46**, 528, 1898.

3) M. Planck, Drude's Ann. **4**, 564, 1901.

4) Becquerel, Compt. rend. **122**, 420, 1896.

Aehnlichkeit hat. Weitere Untersuchungen, namentlich seitens des Physikerpaares Curie¹⁾ ergaben, dass diese Strahlen nicht vom Uran selbst ausgingen, sondern von gewissen Beimengungen, die durch ein äusserst mühseliges Fraktionierungsverfahren vom Uran getrennt und schliesslich konzentriert werden können, dass sie etwa 50000 mal stärker strahlen als das Uran. Es scheint, dass in dem Endprodukt, das im wesentlichen aus einem Baryumsalze besteht, ein neues Element enthalten sei, dem man den Namen Radium — das Strahlende — gegeben hat, womit freilich noch keineswegs bewiesen ist, dass gerade dieses neue Element der Ausgangspunkt der Strahlung ist. Von diesen **Becquerelstrahlen** nun, die man anfangs für nahe verwandt mit den Röntgenstrahlen hielt, fand Giesel²⁾ und bald darauf auch Becquerel, dass sie **magnetisch ablenkbar** und somit viel eher mit den Kathodenstrahlen in Parallele zu stellen seien. Nachdem von Dorn³⁾ und Becquerel auch die elektrische Ablenkbarkeit festgestellt und diese, wenn auch nur roh, gemessen war, konnte man für diese Strahlen auch die Geschwindigkeit der Ladung pro Masseinheit berechnen, wobei sich der Grössenordnung nach Uebereinstimmung mit den bei Kathodenstrahlen erhaltenen Zahlen ergab. Aus neuesten genaueren Versuchen von Fr. Kaufmann scheint sogar eine völlige Uebereinstimmung hervorzugehen.“

„Wir haben somit in den Radiumsalzen eine Körperklasse, die im Stande ist, von selbst, ohne jede äussere Einwirkung Elektronen auszuschleudern. Wir stehen bezüglich der Energiequelle sowie des ganzen Mechanismus dieser Erscheinung noch vor einem völligen Rätsel, zumal es sich hier um Geschwindigkeiten zu handeln scheint, die fast gleich der Lichtgeschwindigkeit sind, Geschwindigkeiten, die wir durch elektrische Kräfte, d. h. bei wirklichen Kathodenstrahlen sicher nur durch Ueberwindung der enormsten Schwierigkeiten erreichen können.⁴⁾ Gerade das Verhalten der Elektronen bei solch ungeheuren Geschwindigkeiten scheint aber geeignet, über die tiefgehenden Fragen der Konstitution der Elektronen Aufschluss zu geben. Vor allen Dingen lässt sich durch direkte Messung entscheiden, ob die Masse der Elektronen vielleicht nur „scheinbare“ durch elektrodynamische Wirkungen vorgetäuscht ist⁵⁾. Die bislang angeführten Versuche sprechen thatsächlich für die Annahme einer scheinbaren Masse.“

Kaufmann bringt dann Ausblicke, die darin gipfeln, alle Massen als nur scheinbare zu betrachten, die Mechanik auf elektrische Vorgänge

1) Curie, Compt. rend. **127**, 175, 1898.

2) Giesel, Wied. Ann. **69**, 91, 834, 1899; Physik. Zeitschr. **1**, 16. 1899.

3) Dorn, Abh. naturw. Ges. Halle **22**, 1900.

4) Th. des Coudres, Arch. Néerl. (Lorentzjubiläum) **1900**, 653.

5) Th. des Coudres, Arch. phys. Ges. Berlin **17**, 17 u. 60, 1898.

zurückzuführen, alle materiellen Atome aus einem Konglomerat von Elektronen bestehend anzusehen, wodurch sich ihre Trägheit ganz von selbst ergibt u. s. w.

Diese Art der Weiterentwicklung des Elektronenbegriffes erscheint mir aus folgenden Gründen verfehlt. Wenn ein Elektron etwa den $\frac{1}{2000}$ bis $\frac{1}{4000}$ Theil der Masse eines Wasserstoffatoms enthält, so müsste unter Voraussetzung der Zusammensetzung eines Wasserstoffatoms aus 2000—4000 Elektronen ein solches Atom nach 2000 bis 4000 maliger Wegschleuderung eines Elektrons vernichtet sein. Hierfür ist uns das Experiment bis jetzt den Beweis schuldig geblieben.

Dann eine zweite Frage. Was wird unter solchen Umständen aus einem Wasserstoffatom, wenn es nur noch 3999 oder 3000 oder 2000 u. s. w. Elektronen enthält. — Auch hierüber wissen wir noch nichts.

Mir scheint es, als ob in der That die Masse der Elektronen nur eine scheinbare, eine vorgetäuschte sei. Meines Erachtens sind dieselben fortgeschleuderte Aethertheilchen, die auf den Wasserstoffatomen kondensirt, aber auch durch die Bewegung und die Atomformen ihrer Grössenordnung nach vollständig bestimmt sind. Sobald ein Elektron von dem Wasserstoffatom abgetrennt worden ist, letzteres also entsprechend dem Faradayschen Gesetz seiner Ladung beraubt ist, kondensirt sich in dem Falle der Kathodenstrahlen, da wir es hier mit Atomen zu thun haben, von neuem eine Aethermenge, die gleich der Ladung ist. Bei der elektrolytischen Abscheidung dagegen lagert sich ein zweites Wasserstoffatom, nachdem es ebenfalls entladen worden ist, an das erste, und wir erhalten ein elektrisch-neutrales Wasserstoffmolekül. Wir wissen, dass in den Elektrolyten einzelne Atome oder Atomgruppen theils positiv, theils negativ geladen sind, dass dabei aber nicht beliebig abgestufte Elektrizitätsmengen vorkommen, sondern nur entweder eine gewisse Minimalmenge oder ganze Vielfache derselben. „Die elektrische Ladung nimmt also an der atomistischen Konstitution der Materie theil.“¹⁾

Der Nachweis der Existenz der Elektronen, also von elektrischen Ladungen auf den Atomen ist, wie wir nachher sehen werden, von fundamentaler Bedeutung für die Lehre von den Atomen, den Atomformen, die Unterschiede zwischen Leitern erster und zweiter Klasse, den elektrischen Gegensatz von Säure und Base, wie für die ganze Chemie überhaupt. Die Elektronen bilden die vollkommene Ergänzung zu der bisherigen räumlichen Anschauung der Atome und Molekularwelt.

Ein Grund für die Annahme, dass im Atom mehr Korpuskeln als eins oder zwei losgerissen werden können, soll im Zeeman'schen Phänomen vorhanden sein.

¹⁾ Vgl. F. Wiechert, Naturw. Rundschau **22**, 261, 1807. (Ueber das Wesen der Elektrizität.)

Dasselbe besteht, wie schon erwähnt wurde, darin, dass jede Linie des Emissionspektrums eines leuchtenden Gases durch Einführung des emittierenden Körpers in ein Magnetfeld ersetzt wird durch zwei neue Linien. Man kann dieselben beobachten, wenn man mit einem Spektroskop das in der Richtung der magnetischen Kraftlinien ausgesandte Licht betrachtet. Man bemerkt drei neue Linien, wenn man in derselben Weise das senkrecht zum Magnetfelde ausgesandte Licht untersucht.

Bei den zwei neuen Linien ist die Wellenlänge der einen grösser, die der andern kleiner als die der ursprünglichen. Sie sind verursacht von in entgegengesetzten Richtungen zirkular-polarisirten Schwingungen. Bei drei neuen Linien dagegen nimmt die mittelste die Stelle der ursprünglichen ein und ist von geradlinig-polarisirten Schwingungen bedingt, die parallel mit der Kraftlinie verlaufen, während die der beiden andern senkrecht dazu stehen und identisch sind mit den beiden ersten Linien. Auch giebt es noch complicirtere Erscheinungen.

Nun sind die von den sich bewegenden Partikeln, durch welche der Zeeman-Effekt erklärt wird, sämmtlich negativ geladen. Enthält also ein Atom nur ein oder zwei Korpuskeln, so wäre zu erwarten, dass nur ein oder zwei Linien im Spektrum den Zeeman-Effekt zeigen würden. Dies ist jedoch nicht der Fall, und wir müssen demgemäss schliessen, dass eine ansehnliche Zahl von Korpuskeln im Atom des Stoffes, der dieses Spektrum zeigt, enthalten sind; oder aber, dass die Atome die Fähigkeit haben, eine beliebige Anzahl von Elektronen entsprechend der auf sie wirkenden Energieäusserungen auszusenden, indem die weggeschleuderten bei diesem Zustande immerwährend von neuen ersetzt werden, eine Annahme, die auch direkt durch das Gesetz von der Erhaltung der Materie gefordert wird. Andererseits müsste ja schliesslich ein wägbarer materieller Verlust nachweisbar sein.

B. Element und Atom.

Soweit unsere Kenntnisse bis jetzt reichen, lassen sich die unzähligen Erscheinungsformen, in denen uns die Materie entgegentritt, auf etwa 76 nicht mehr zerlegbare Stoffe, die sog. Elemente zurückführen. Die Elemente lassen sich mit Hilfe von chemischen Mitteln vorerst nicht weiter zerlegen, sie sind also als Grundstoffe anzusehen.

Dagegen können die Elemente auf mechanischem Wege noch weiter zerlegt werden, allerdings auch nur bis zu einer gewissen Grenze. Die kleinsten Theilchen, aus denen sich die Verbindungen zusammensetzen, und die nicht mehr zerlegbar gedacht werden, nennen wir nach Dalton's Vorgang, die Atome.

Die Atome können unter sich zu grösseren Komplexen vereinigt sein, die für sich selbständig existiren, oder sie können als Einzelatome be-

stehen. Solche Einzelatome haben wir beim Quecksilberdampf, wir haben sie ferner bei den neu entdeckten Gasbestandtheilen der atmosphärischen Luft, dem Helium, Neon, Argon, Xenon anzunehmen.

Die Verbindungen der Elementaratome, die für sich beständig sind, nennen wir Moleküle, und wir unterscheiden hierbei Moleküle, die aus gleichartigen Elementaratomen zusammengesetzt sind, wie z. B. das Wasserstoffmolekül H_2 , das Sauerstoffmolekül O_2 , das Jodmolekül J_2 , das Phosphormolekül P_4 , das Schwefelmolekül S_8 u. s. w. von solchen, die aus ungleichartigen Bestandtheilen bestehen wie das Wassermolekül H_2O , das Schwefelsäuremolekül H_2SO_4 , das Benzolmolekül C_6H_6 u. s. w.

Die Atome, aus welchen sich also die sog. Moleküle zusammensetzen, sind nun, wie es schon der Name Elemente besagt, — als deren kleinste Massentheilchen sie zu gelten haben — unveränderliche Grössen mit ganz bestimmten Eigenschaften, welche letzteren wohl in den Verbindungen mit andern Elementaratomen, den Molekülen, verdeckt werden können, aber bei der Isolirung grösserer Atommassen bezw. von Molekülen von gleichartigen Atomen, also den Elementarmolekülen, immer wieder erscheinen. Die Isolirung der Atome selbst ist für unsere technischen Hilfsmittel sowie die directe Beobachtung für unsere Sinnesorgane infolge der geringen Grösse derselben unmöglich. Wir können vielmehr nur aus bestimmten Erscheinungen auf die wahre Grösse der Atome und Moleküle bezw. den durch ihre Bewegungen beanspruchten Raum schliessen. Die einzelnen Werthe werden später bei der allgemeinen Betrachtung der Moleküle besprochen werden. Hier sei nur erwähnt, dass der Durchmesser einer Gasmolekel 0,2 bezw. 1 Milliontel Millimeter beträgt und das Volum einer Gasmolekel unter Einsetzung des Werthes 0,2 für den Durchmesser $= 0,004$ zu setzen ist.

Wir kommen zur weiteren Betrachtung der Eigenschaften der Atome und können dieselben unter folgenden Gesichtspunkten betrachten:

1. Atomgewicht.
2. Atomform.

Für die Aufstellung bestimmter Atomformen gehen wir von der einfachsten Annahme aus, nämlich der, dass die Dichte aller Elemente gleicher Grösse ist. Wir nehmen also an, dass sie aus demselben Stoffe zusammengesetzt sind. Diese Möglichkeit muss als die einfachste zuerst in's Auge gefasst werden.

1. Atomgewichte.

Die Atome unterscheiden sich von einander durch die Grösse des Gewichtes. So wissen wir z. B., dass im Kohlenoxydmolekül auf 12 Gewichtstheile Kohlenstoff etwa 16 Gewichtstheile Sauerstoff, im Jodwasserstoffmolekül 1 Gewichtstheil Wasserstoff auf 127 Gewichtstheile

Jod kommen, dass sich also die Atome in bestimmten Gewichtsverhältnissen mit einander verbinden, und dass diese Gewichtsverhältnisse als den Atomen eigenthümlich zugehörig anzusehen sind.

Es ist nun eine vielumstrittene Frage, welche Einheit wir bei den für die Atomgewichte anzunehmenden Verhältnisszahlen zu Grunde legen müssen. Vom pädagogischen Standpunkte am richtigsten und am einfachsten ist es natürlich, das leichteste Elementaratom als Einheit anzunehmen und auf dieses die übrigen zu beziehen. Wir würden es in diesem Falle mit der Wasserstoffeinheit zu thun haben.

Demgegenüber wurden die Bedenken geäussert, dass das Verhältniss von Wasserstoff zu Sauerstoff als noch nicht feststehend anzusehen sei, und da eine grosse Anzahl von Atomgewichten anderer Elemente auf Grund der Untersuchung von Sauerstoffverbindungen ermittelt sei, und alle diese durch einen öfteren Wechsel des für Sauerstoff ermittelten Atomgewichtes ebenfalls neu zu berechnen seien, so möchte es das vortheilhafteste sein, den Werth von Sauerstoff = 16 als feststehend anzusehen und auf die Sauerstoffeinheit alle übrigen zu beziehen. Bereits Wollaston und Berzelius hatten Sauerstoff als Einheit gewählt, wobei sie ihm aber die Werthe 1, 10 oder 100 beilegten.

Mit einigem Recht macht H. Erdmann¹⁾ demgegenüber geltend, dass es dann vielmehr angebracht erscheinen würde, das Silberatom als Grundlage für die Atomgewichte zu setzen, da eine viel grössere Anzahl von Atomgewichten direkt oder indirekt mit Hilfe von Silberverbindungen ermittelt sind.

Bei dem Widerstreite der Meinungen und bei der durchaus nicht vorhandenen Dringlichkeit der Erledigung dieser Frage dürfte es vorerst gerathen sein, ruhig bei dem Alten zu bleiben und das Wasserstoffatom als Einheit anzusehen, was für die gewöhnlichen Bedürfnisse genügt. Die Wissenschaft hat Besseres zu thun, als vorerst nutzlosen Streit anzufachen.

Nachstehend seien die Atomgewichte in der Fassung gegeben, wie sie von der Atomgewichts-Kommission der deutschen chemischen Gesellschaft aufgestellt worden ist. Für die durch die Atomgewichte wiedergegebenen Grössen, hat Berzelius die Anfangsbuchstaben der Namen der Elemente als ausserordentlich bequem zu handhabende Symbole eingeführt. Die betreffenden Buchstaben wie z. B. H, O, S u. s. w. bedeuten also, dass je ein Atom Wasserstoff mit dem Gewichte 1, je ein Atom Sauerstoff mit dem Gewichte 16, je ein Atom Schwefel mit dem Gewichte 32, in der betreffenden Verbindung enthalten ist oder in Wirksamkeit tritt.

1) H. Erdmann, Zeitschr. angew. Ch. **14**, 841, 1900.

Tabelle I.
Internationale Atomgewichte.

O = 16,00. (H = 1,008).

Aluminium	Al	27,1	Neon	Ne	20
Antimon	Sb	120	Nickel	Ni	58,7
Argon	A	39,9	Niobium	Nb	94
Arsen	As	75,0	Osmium	Os	191
Baryum	Ba	137,4	Palladium	Pd	106
Beryllium	Be	9,1	Phosphor	P	31,0
Blei	Pb	206,9	Platin	Pt	194,8
Bor	B	11	Praseodym	Pr	140,5
Brom	Br	79,96	Quecksilber	Hg	200,3
Cadmium	Cd	112,4	Rhodium	Rh	103,0
Caesium	Cs	133	Rubidium	Rb	85,4
Calcium	Ca	40	Ruthenium	Ru	101,7
Cerium	Ce	140	Samarium	Sa	150
Chlor	Cl	35,45	Sauerstoff	O	16,00
Chrom	Cr	52,1	Scandium	Sc	44,1
Eisen	Fe	56,0	Schwefel	S	32,06
Erbium	Er	166	Selen	Se	79,1
Fluor	F	19	Silber	Ag	107,93
Gadolinium	Gd	156	Silicium	Si	28,4
Gallium	Ga	70	Stickstoff	N	14,04
Germanium	Ge	72	Strontium	Sr	87,6
Gold	Au	197,2	Tantal	Ta	183
Helium	He	4	Tellur	Te	127
Indium	In	114	Thallium	Tl	204,1
Iridium	Ir	193,0	Thorium	Th	232,5
Jod	J	126,85	Thulium	Tu	171
Kalium	K	39,15	Titan	Ti	48,1
Kobalt	Co	59,0	Uran	U	239,5
Kohlenstoff	C	12,00	Vanadin	V	51,2
Krypton	Kr	81,8	Wasserstoff	H	1,01
Kupfer	Cu	63,6	Wismuth	Bi	208,5
Lanthan	La	138	Wolfram	W	184
Lithium	Li	7,03	Xenon	X	128
Magnesium	Mg	24,36	Ytterbium	Yb	173
Mangan	Mn	55,0	Yttrium	Y	89
Molybdän	Mo	96,0	Zink	Zn	65,4
Natrium	Na	23,05	Zinn	Sn	118,5
Neodym	Nd	143,6	Zirconium	Zr	90,7

Als höchst wichtige Hilfsmittel, die bei der Ermittlung der Atomgewichte verwendet werden können, sind die Bestimmung der Dichte im Gaszustande, sowie die Ermittlung der Wärmekapazität im starren Zustande anzusehen.

Gay-Lussac war es (1808), der zuerst die Bestimmung der Dampfdichte empfahl, um mit Hilfe derselben vergleichbare Werthe zu erhalten, während Dulong und Petit im Jahre 1819 die weittragende Beobachtung machten, dass das Produkt aus spezifischer Wärme und Atomgewicht, also die Atomwärme, bei weitaus den meisten Elementen Werthe giebt,

Tabelle II.
Didaktische Atomgewichte.

H = 1,00. (O = 15,88).

Aluminium	Al	26,9	Neon	Ne	19,9
Antimon	Sb	119,1	Nickel	Ni	58,3
Argon	A	39,6	Niobium	Nb	93,3
Arsen	As	74,4	Osmium	Os	189,6
Baryum	Ba	136,4	Palladium	Pd	105,2
Beryllium	Be	9,03	Phosphor	P	30,77
Blei	Pb	205,35	Platin	Pt	193,3
Bor	B	10,9	Praseodym	Pr	139,4
Brom	Br	79,36	Quecksilber	Hg	198,8
Cadmium	Cd	111,6	Rhodium	Rh	102,2
Caesium	Cs	132	Rubidium	Rb	84,76
Calcium	Ca	39,7	Ruthenium	Ru	100,9
Cerium	Ce	139	Samarium	Sa	148,9
Chlor	Cl	35,18	Sauerstoff	O	15,88
Chrom	Cr	51,7	Scandium	Sc	43,8
Eisen	Fe	55,6	Schwefel	S	31,83
Erbium	Er	164,8	Selen	Se	78,5
Fluor	F	18,9	Silber	Ag	107,12
Gadolinium	Gd	155	Silicium	Si	28,2
Gallium	Ga	69,5	Stickstoff	N	13,93
Germanium	Ge	71,5	Strontium	Sr	86,94
Gold	Au	195,7	Tantal	Ta	181,6
Helium	He	4	Tellur	Te	126
Indium	In	113,1	Thallium	Tl	202,6
Iridium	Ir	191,5	Thorium	Th	230,8
Jod	J	125,90	Thulium	Tu	170
Kalium	K	38,86	Titan	Ti	47,7
Kobalt	Co	58,56	Uran	U	237,7
Kohlenstoff	C	11,91	Vanadin	V	50,8
Krypton	Kr	81,2	Wasserstoff	H	1,00
Kupfer	Cu	63,1	Wismuth	Bi	206,9
Lanthan	La	137	Wolfram	W	182,6
Lithium	Li	6,98	Xenon	X	127
Magnesium	Mg	24,18	Ytterbium	Yb	172
Mangan	Mn	54,6	Yttrium	Y	88,3
Molybdän	Mo	95,3	Zink	Zn	64,9
Natrium	Na	22,88	Zinn	Sn	117,6
Neodym	Nd	142,5	Zirconium	Zr	90,0

die den Zahlen 6—6,4 nahe liegen. Aber erst durch Avogadro's Hypothese war der Weg gegeben, zu einer einheitlichen Auffassung zu gelangen, und so vermochte Cannizzaro im Jahre 1858 zu zeigen, dass die Ermittlung der Dichte im Gaszustande für eine Reihe von Elementen nicht zu anderen Resultaten führt als die Bestimmung der specifischen Wärme.

Als weiteres Hilfsmittel kommt der von Mitscherlich im Jahre 1819 entdeckte Isomorphismus in Frage, der, wenn er auch nicht

immer zuverlässige Resultate erwarten lässt, doch in einigen Fällen nutzbringend verwendet worden ist.

Die annähernde Bestimmung des Atomgewichtes kann auch, wie L. Benoist¹⁾ gefunden hat, mit Hilfe der X-Strahlen geschehen. Derselbe hatte beobachtet, dass die spezifische Durchlässigkeit eines einfachen Körpers, die unter bestimmten, einfachen Verhältnissen gemessen wird, eine vom Atomgewicht abhängige Konstante bildet, in gleicher Weise wie die spezifische Wärme. Mit Hilfe dieser Gesetzmässigkeit bestimmt Benoist das Atomgewicht des Indiums zu 113,4, da die Transparenz des Indiums für X-Strahlen dasselbe hinter Silber 108 und Kadmium 112 stellt.

Das Faraday'sche Gesetz jedoch hat sich nicht in dem Maasse als Hilfsmittel zur Ermittlung der Atomgewichte verwenden lassen, da sich dasselbe nur auf Aequivalentgewichte bezieht. Man kann jedoch von den betreffenden Aequivalenten aus schliessen, dass das Atomgewicht gleich dem Aequivalentgewicht oder ein Mehrfaches desselben ist.

Von den Verfahren, welche zur Bestimmung der Atomgewichte auf chemischem Wege gedient haben, sollen nur einige kurz erwähnt werden.

Unter Zugrundelegung des Atomgewichtes von O=16 wurde von Stas das Molekulargewicht des aus Kaliumchlorat durch Reduktion erhaltenen Kaliumchlorids ermittelt. Mit Hilfe des letzteren wurde das Molekulargewicht des Chlorsilbers durch Versetzen von KCl-Lösung mit AgNO₃ einmal, dann durch Reduktion von AgClO₃ und weiterhin durch Verbrennen von Silber in Chlorgas bestimmt. Hieraus ergab sich das Atomgewicht des Chlors, Kaliums und Silbers.

Auf gleiche Weise wurde das Atomgewicht von Brom und Jod, sowie mit Hilfe des Silbersulfats das des Schwefels und ebenso wie das des Kaliums dasjenige von Natrium und Lithium bestimmt. Das Atomgewicht des Stickstoffs ergab sich aus dem Molekulargewicht des Silbernitrats und aus dem Nitrat und Sulfat liess sich das Atomgewicht des Bleis ermitteln.

Auf der Bestimmung dieser zehn Elemente beruhen hauptsächlich die der übrigen. Es seien deshalb die Atomgewichte derselben hier nochmals zusammengestellt.

Ag = 107,9376 ± 0,0037	Cl = 35,4529 ± 0,0037
K = 39,1361 ± 0,0032	Br = 79,9628 ± 0,0032
Na = 23,0575 ± 0,0041	I = 126,8640 ± 0,0035
Li = 7,0303 ± 0,0042	S = 32,0626 ± 0,0042
Pb = 206,911 ± 0,009	N = 14,1410 ± 0,0037

1) L. Benoist, Compt. rend. **132**, 324, 772, 1901.

Von besonderem Interesse ist noch die Bestimmung des Verhältnisses von Wasserstoff zu Sauerstoff im Wasser, das von vielen Forschern wie Gay-Lussac, Humboldt, Berzelius und Dulong, Dumas, Erdmann und Marchand, Regnault, Stas, Cooke und Richards, Lord Rayleigh, G. H. Keiser und W. A. Noyes untersucht worden ist, sei es durch Zerlegung des Wassermoleküls in seine Bestandtheile, sei es durch Synthese aus denselben. Die neueste Arbeit über diesen Gegenstand ist von Morley geliefert worden.

Die Frage nach der Natur der Atome hatte Prout den Anlass zu einer Theorie gegeben, wonach die Atomgewichtszahlen als ganze Vielfache der für das Wasserstoffatom angenommenen Einheit anzunehmen seien. Der Grundgedanke der Prout'schen Hypothese war der, dass alle übrigen Elemente aus einer Anzahl von Wasserstoffatomen zusammengesetzt seien. Die zuerst ermittelten Atomgewichtszahlen, welche sich vielfach den ganzen Zahlen sehr näherten, schienen dieser Theorie durchaus zu entsprechen, so dass Abweichungen als Versuchsfehler gedeutet werden konnten.

Die Prout'sche Hypothese wurde namentlich von Th. Thomson und später von Dumas vertheidigt. Jedoch haben die Untersuchungen von Berzelius, Turner, Marignac und besonders von Stas, die mit subtiler Genauigkeit ausgeführt wurden, ergeben, dass die Atomgewichte vieler Elemente zwar nahezu, aber doch nicht genau rationale Vielfache von dem des Wasserstoffs sind. Wenn wir also schon eine Urmaterie annehmen müssen, ist es sicher nicht der Wasserstoff als solcher, aus dem die anderen Elemente zusammengesetzt sind. Das grosse, wenn auch indirekte Verdienst darf jedoch Prout mit der Aufstellung seiner Hypothese nicht abgesprochen werden, dass sie die Anregung zu einer sorgfältigen Bearbeitung der stöchiometrischen Beziehungen der Elementaratome, nämlich der Bestimmung der Atomgewichte, gegeben hat.

J. Thomsen sucht die Abweichung der Atomgewichte von ganzen Zahlen dadurch zu erklären, dass er die Atomgewichte durch die Formel darstellt.

$$M = N + n \alpha.$$

N und n sind ganze Zahlen. Für α kann man in vielen Fällen den Bruch 0,012 setzen. Dadurch kommt man mit Nothwendigkeit zu einem Dualismus der Materie u. s. w.

Diese Theorie wurde von P. S. Baron Wedell-Wedellsborg¹⁾ vertheidigt und erweitert in seiner Arbeit „Julius Thomsen's Dualismus der chemischen Masse, beleuchtet durch Aufstellung einer neuen Wärmetheorie.“ (Kopenhagen.)

1) Vgl. hierzu Naturw. Rundschau **12**, 578, 1897.

Ueber die Tendenz der Atomgewichte, sich ganzen Zahlen zu nähern, hat R. J. Strutt¹⁾ eine Betrachtung angestellt. Unter Zugrundelegung der von Laplace früher aufgestellten Formel

$$\frac{1}{i!} \left\{ \left(\frac{x}{0,5} \right)^i - i \left(\frac{x}{0,5} - 1 \right)^x + \frac{i(i-1)}{1 \times 2} \left(\frac{x}{0,5} - 2 \right)^i - \dots \right\}$$

führt er die betr. Berechnung durch, indem er aus der Atomgewichtstabelle nach Richards die acht bestbestimmten Elemente Brom (79,955), Chlor (35,455), Kalium (39,140), Kohlenstoff (12,001), Natrium (23,050), Schwefel (32,065), Stickstoff (14,045) und Wasserstoff (1,0075) auswählt. Er berechnet die Differenzen dieser und der nächsten ganzen Zahlen ohne Rücksicht auf das Vorzeichen. Die so erhaltene Summe der Differenzen ist gleich 0,809 und bedeutet in der Gleichung x , während i gleich der Zahl der Elemente = 8 ist. Die grösstmögliche Abweichung eines einzelnen Atomgewichts von einer ganzen Zahl ist offenbar 0,5. Die Wahrscheinlichkeit für die Gesamtabweichung 0,809 ist dann nach obiger Formel

$$\frac{1}{8!} \left\{ \left(\frac{0,809}{0,5} \right)^8 - 8 \left(\frac{0,809}{0,5} - 1 \right)^8 \right\} = 0,001159$$

oder etwa 1:1000.

Es ergibt sich also hieraus, dass die Atomgewichte den ganzen Zahlen im allgemeinen viel zu sehr sich nähern, als dass man dies rein zufälligen Koincidenzen zuschreiben könnte.

Von weiteren Arbeiten über diesen Gegenstand seien erwähnt die von A. Booth²⁾, Ed. Meusel³⁾ und die Zusammenstellung von M. Rudolphi⁴⁾.

2. Atomformen.

Allgemeines.

Für die Wahl einer bestimmten Form für das Atom des einen oder anderen Elementes kommen ausser Atomgewicht und Atomvolum noch eine grosse Reihe weiterer Umstände in Betracht. Hierher gehören die Valenz, der Aggregatzustand, Durchsichtigkeit, Leitfähigkeit und viele andere Umstände, die das ganze chemische Verhalten des fraglichen Körpers betreffen. Jedoch sind immerhin einige Anhaltspunkte gegeben.

So müssen alle die Elemente, welche mit dem Kohlenstoffatom eine doppelte Bindung einzugehen vermögen, eine Entfernung der betreffenden Valenzpunkte besitzen, welche

1) R. J. Strutt, Phil. Mag. **6**, 311, 1901; Beibl. Ann. Phys. **25**, 669, 1901.

2) G. Booth, Chem. Ver. **83**, 262, 1901.

3) Ed. Meusel, Die Zusammensetzung der chem. Elemente. Liegnitz 1902.

4) M. Rudolphi, Chem. Ztg. **25**, 1133, 1901.

gleich der Länge einer Tetraëderkante ist¹⁾. Da Sauerstoff ein solches Element ist, und dieses wiederum mit sehr vielen Elementen Doppelbindungen eingeht, ist für alle diese die Entfernung zweier Valenzen festgelegt.

Das Gleiche gilt für die Elemente, die mit dem Kohlenstoffatom eine dreifache Bindung einzugehen vermögen. Bei ihnen müssen drei Valenzpunkte vorhanden sein, die auf den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks gelegen sind, dessen Seite = 1 ist. Hier sowie für die vierfache Bindung mit dem Kohlenstoffatom würde wohl nur das Stickstoffatom in Betracht kommen.

Hierauf weiter bauend ist es zunächst die Aufgabe der Stereochemie, die für die einzelnen Elemente geeigneten Formen zu suchen und den Vergleich durchzuführen, ob die etwa gefundenen allen Verhältnissen Rechnung tragen. Doch ist es bis jetzt nur gelungen, für einige der Elemente die passende Form zu finden. Ob dieselben allen Anforderungen gerecht zu werden vermögen, muss die Zeit lehren.

Unter der Annahme, dass durch die von mir gegebene Benzolconfiguration²⁾ die im Benzolkern thatsächlich obwaltenden Verhältnisse richtig wiedergegeben sind, lässt sich weiterhin der Schluss ziehen, dass die Kohlenstoff-

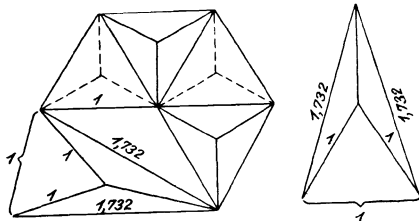


Fig. 1.

atome im Pyrrol, Furfuran und Thiophen in gleicher Weise wie im Benzolkern angeordnet sind. Hieraus folgt, dass alsdann das Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelatom auch eine Entfernung zweier Valenzpunkte besitzen müssen, die gleich der Entfernung der beiden zu sättigenden

Valenzen der Kohlenstoffatome ist (s. Fig. 1). Diese Entfernung ist aber, wenn wir der Tetraëderkante des Kohlenstoffatoms die Grösse 1 zuerkennen, gleich 1,732.

Wir haben also für diese Elemente einmal zwei Valenzpunkte anzunehmen, die die Entfernung 1 von einander besitzen; dann aber auch zwei Valenzpunkte, welche sich in der Entfernung 1,732 von einander befinden. Ausserdem sollen die Atomvolumina der Elemente zu einander im Verhältniss der Atomgewichte stehen.

1) Vgl. A. Naumann, Ber. **23**, 481; A. König, Zur Theorie u. Gesch. der fünfgliedrigen Kohlenstoffringe 1889. St. 4; W. Vaubel, Stereochemische Forschungen I. 1. 21.

2) W. Vaubel, Stereochemische Forschungen. Bd. I. 1. 1898.

Hier sind natürlich die wirklichen Atomvolumina, d. h. die von den Atomen eingenommenen Räume, und nicht die von den Atomen infolge ihrer Bewegung erfüllten Räume gemeint. Die wirklichen Atomvolumina sind unveränderliche Grössen, die vermeintlichen dagegen wechseln mitunter je nach der Art der Bindung u. s. w. ihren Werth, wie dies z. B. schon von Kopp für Keton- und Hydroxylsauerstoff nachgewiesen wurde, die zu einander im Verhältniss von 12,2:7,8 stehen.

Ein weiteres Hilfsmittel für die Aufstellung bestimmter Atomformen beruht in der Erkenntniss, dass bei allen vier und mehrwerthigen Elementen, bei denen optische Antipoden, d. h. die Polarisationssebene des Lichts rechts oder links drehende Formen auftreten, nach dem van't Hoff'schen Gesetze die vier Valenzen nicht in einer Ebene angeordnet sein können. Das gilt nach den bisherigen Untersuchungen für C, N, S und Sn und ist, wie Pope und Peachey¹⁾ ausführen, wahrscheinlich allgemein für die vierwerthigen Elemente C, Si, Ti, Zr, Ce, Th, Ge, Sn, Pb, O, S, Se, Te, Cr, Mo, V und U der Gruppe IV und VI und die fünfwerthigen Elemente N, P, V, Nb, As, Sb und Bi der Gruppe V des periodischen Systems.

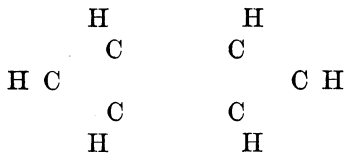
Kohlenstoffatom.

Schon lange vor Le Bel und van't Hoff war von verschiedenen Seiten der Vorschlag gemacht worden, gewisse Isomeren der Kohlenstoffverbindungen durch Annahme einer tetraëdrischen Gruppierung zu erklären. Es kann nicht der Zweck dieser Arbeit sein, eine genaue historische Darstellung der Entwicklung dieser Anschauung zu liefern. Dies ist genugsam in anderen Werken geschehen, und verweise ich in Betreff derselben auf van't Hoff's Stereochemie. Auch die geringen Unterschiede zwischen Le Bel's Auffassung, die durch Pasteur's Untersuchungen bestimmt wurde, und derjenigen von van't Hoff, welche, auf Kekulé's Anschauungen weiter bauend und angeregt durch die Beobachtungen von J. Wislicenus über die Unzulänglichkeit der Strukturchemie, zu einem ähnlichen Resultate kam, wollen wir unberücksichtigt lassen.

Nach der Le Bel-van't Hoff'schen Annahme sind die Valenzen des Kohlenstoffes in den Ecken eines regulären Tetraëders angeordnet, in dessen Mittelpunkt das Kohlenstoffatom selbst seinen Sitz hat. Wenn ich van't Hoff richtig verstehe, nimmt er nicht an, dass diese tetraëdrische Gruppierung unter allen Umständen aufrecht zu erhalten sei, denn er sagt pag. 93 bei Besprechung des Benzolkerns: „Die Konstruktion

1) Pope u. Peachey, Trans. Chem. Soc. **77**, 1127, 1899, **79**, 828, 1901.

durch Tetraëder geht bei den Methylenderivaten recht gut, wie auch die Abbildung zeigte. Bei Konstruktion des Benzols jedoch entsteht, falls Kekulé's Annahme als Grundlage gewählt wird, die bekannte Differenz zwischen 1,2 und 1,6, während bei Ladenburg's Prisma schon in Bisubstituten Aktivität zu erwarten wäre. Dieses Bedenken lässt sich jedoch damit beseitigen, dass in der tetraëdrischen Gruppierung nur die Ursache der schliesslichen Atomlagerung zu suchen ist, die dann beim Benzol bei Anordnung in einer Ebene folgende wäre:



Die Tetraëder sind dann als Ursache der Gruppierung, nicht als etwas wirklich Vorhandenes zu betrachten.“

Meines Erachtens sehr mit Unrecht giebt hier van't Hoff die feste Lagerung der Kohlenstoffvalenzen auf. Ich habe bereits in Nr. 1 der Stereochemischen Forschungen gezeigt¹⁾, dass durch die Atombewegungen am Benzolkern eine Stereoisomerie der Disubstitutionsderivate ausgeschlossen ist, und optische Aktivität deshalb nicht zu erwarten ist.

Nach meiner Annahme hat das Kohlenstoffatom die Gestalt eines regulären Tetraëders, und lassen sich daraus die verschiedenen Krystallformen, Durchsichtigkeit und Leitfähigkeit mit Erfolg ableiten. Der Inhalt eines regulären Tetraëders mit der Seite 1 ist gleich 0,1179. Regulär muss das Kohlenstoffatom sein, da alle vier Valenzen des Kohlenstoffes völlig gleichwerthig sind.

Bereits an anderer Stelle²⁾ hatte ich darauf aufmerksam gemacht, dass die Zahl 1179 bzw. 0,1179, welche sich für das Volum des Tetraëders berechnet, sehr wohl als Grundlage für die Atomgewichtszahlen dienen könnte. In der That wäre eine solche Neuberechnung ohne allzu grosse Schwierigkeit möglich gewesen, und hätte dazu geführt, für Atomgewicht und wirkliches Atomvolum von der gleichen Einheit ausgehen zu können. Mittlerweile bin ich zu einer anderen Anschauung hierüber gekommen. Es dünkt mich nämlich sehr wahrscheinlich zu sein, dass dem Kohlenstoffatom und demgemäss den meisten oder allen übrigen Elementen mehr oder weniger konvex gekrümmte Kanten zukommen. Durch eine derartige Annahme wird es erklärlich, warum wir bei den Atombewegungen die Reibung fast völlig vernachlässigen können. Auch will ich noch daran erinnern, dass bei fast allen Diamanten mehr oder weniger

1) W. Vaubel, Stereochemische Forschung. I. 1. 65. 1898.

2) W. Vaubel, Chem. Ztg. 21, Nr. 12, 1897.

gekrümmte Kanten vorkommen. Ob dies mit der Atomform in Beziehung zu setzen ist, will ich vorerst dahingestellt sein lassen.

Jedenfalls folgt aber aus der Annahme, dass die Kanten des Kohlenstofftetraeders konvex gekrümmt sind, dass das Volum desselben etwas grösser als (0,1179) 11,79 anzunehmen ist und vielleicht sogar dadurch mit dem allgemein angenommen von 12,00 ($O = 16$) völlig übereinstimmt. Immerhin muss eine derartige Erscheinung als ein seltsamer Zufall bezeichnet werden.

Boratom.

Das Bor bildet seiner Stellung im periodischen System nach einen Uebergang von den Metalloiden zu den Metallen. Es ist dreiwertig; bekannt sind die Verbindungen BH_3 , BF_3 , BCl_3 , $B(OH)_3$, B_2O_3 . Das Bortrifluorid bildet ebenfalls, wie die entsprechende Verbindung des Siliciums, mit HF eine Doppelverbindung, $BF_3 \cdot HF$, die aber nur in Lösung und Salzen bekannt ist. Wie beim Silicium müssen wir auch hier konsequenterweise annehmen, dass diese Verbindung durch Mehrwerthigkeit des Fluors entsteht. Demgemäss kommen dem Bor drei Valenzen zu.

Die Atomform desselben lässt sich am besten durch ein Tetraeder wiedergeben, dessen Grundfläche gleich der des Kohlenstofftetraeders, dessen Höhe aber und dem entsprechend auch die Seitenkanten kleiner sind als beim Kohlenstofftetraeder. Setzen wir die Höhe dieses unregelmässigen Tetraeders = 0,65 (Kohlenstofftetraeder = 0,7071), so erhalten wir für den Inhalt $\frac{0,65}{6} = 0,1083$, aus welcher Zahl durch Umrechnung nach dem Verhältniss $11,79 : 11,97 = 10,83 : x$ die Zahl 11,01 für den Inhalt des Boratoms sich berechnet, eine Zahl, die mit dem von Berzelius bestimmten Werthe übereinstimmt. Nicht unerwähnt will ich lassen, dass obige Form auch den dem tetragonalen Krystallsystem angehörenden Krystallen des Bors entspricht.

Wasserstoffatom.

Wasserstoff ist das leichteste der Elemente; die Bewegungen seines Moleküls erfolgen am raschesten. Seine Verbindungen mit je einem anderen Atom sind meist gasförmig, und zwar ist es in den häufigsten Fällen das Wasserstoffatom, welches die Möglichkeit der Existenz in Gasform bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt. Wir müssen also für das Wasserstoffatom eine derartige Form annehmen, die es ihm ermöglicht, schwerere Element durch seine Bewegungen so rasch fortzubewegen, dass die betreffenden Verbindungen in der Gasform bestehen können. Ich will nun nicht alle die Formen aufzählen, welche unter Umständen in Betracht kommen. Ich nehme an, das Wasserstoffatom habe beistehende

Form (Fig. 2) vom Gewichte 1 und dem Volum 1. Die Länge dieser einem Ellipsoid ähnlichen Form sei gleich 1, d. h. gleich der Länge einer Tetraëderkante. Vielleicht ist es sogar vorteilhafter die Länge der gebogenen Kante gleich 1 zu setzen und nicht die Entfernung der beiden Endpunkte. In Betreff der grösseren oder geringeren Krümmung der Form will ich vorerst keine Voraussetzungen machen. Die Atomform des Wasserstoffs hat zwei Ecken; die Anhänger der „Eckenvalenzen“ könnten deshalb behaupten, das Wasserstoffatom sei hiernach zweiwerthig. Ich muss dem entgegen, dass ich jene Annahme nicht theile und werde dies in einem anderen Kapitel über Valenz und chemische Affinität näher erläutern. In der angegebenen Form vermag das Wasserstoffatom etwa wie die Geissel gewisser Bakterien zu wirken und dadurch das betreffende Molekül fortzubewegen.



Fig. 2.
Wasserstoff-
atom.

Für eine grössere Längenausdehnung des Wasserstoffatoms spricht noch der Umstand, dass das vermeintliche Atomvolum des Wasserstoffs nach Kopp 5,5 beträgt, wenn das des Kohlenstoffatoms = 11,0, das des Karbonsäurestoffs = 12,2 und das des Hydroxylsäurestoffs = 7,8 ist. Demgemäss muss auch der Radius, mit dem der Wasserstoff bei seinen Bewegungen wirkt, von grösserer Ausdehnung sein.

Die Annahme von abgerundeten Kanten bezw. Flächen ist gemacht worden, um die leichte Beweglichkeit der Wasserstoffatome im Molekül und daher des Moleküls selbst hervorzuheben, wie dies schon für das Kohlenstoffatom näher erläutert worden ist.

Die Längenausdehnung des Wasserstoffatoms ist gleich 1 angenommen worden, um damit zu erklären, wie dasselbe leicht von einer Tetraëdrecke des Kohlenstoffatoms nach der anderen gelangen kann, und wie es durch seine Schwingungen die Kanten und Flächen desselben und demgemäss auch andere Elemente vor weiterer Anlagerung schützt.

Stickstoffatom.

Das Stickstoffatom¹⁾, hat die Eigenschaft, sich mit drei Atomen Wasserstoff zu NH_3 zu vereinigen. Es ist das eine Verbindung, die vielfach den Charakter einer gesättigten zeigt. Sie ist nicht mehr fähig noch Wasserstoff allein, also ein den ersten drei Substituenten gleichwerthiges Element zu addiren, wenigstens ist bisher eine derartige Verbindung nicht bekannt geworden. Dagegen ist das Ammoniak wohl im Stande, noch andere Elemente bezw. Radikale aufzunehmen und eine chemische Verbindung mit denselben einzugehen, so z. B. das Chlorammonium.

¹⁾ Vgl. V a u b e l, Das Stickstoffatom. Barth, Leipzig 1891. Stereoch. Forsch. Bd. I, 2, 1900.

Dieser Verbindung gleichwerthige bildet nun das Stickstoffatom noch viele. Aber nicht nur in der Verbindung mit Säureresten zeigt das Radikal NH_4 einen etwa den Alkalimetallen vergleichbaren Charakter, es geht auch wie diese Verbindungen mit Metallen ein, indem es mit denselben Legirungen bildet. Ich erinnere an das Quecksilber-Ammonium, das, wie von Le Blanc¹⁾ durch Bestimmung der elektrischen Polarisationswerthe nachgewiesen wurde, eine Verbindung des Radikals NH_4 mit Hg ist. Wir müssen demgemäss dem Stickstoffatom auch Fünfwerthigkeit zuerkennen und haben also vorerst folgende Thatsachen zu berücksichtigen:

I. Das Stickstoffatom besitzt mindestens drei Valenzen, welche durch dasselbe Element oder Radikal gesättigt sein können; ausserdem besitzt es noch zwei andere Werthigkeiten, von denen jedoch nur noch eine fähig ist, ein den ersten drei gleiches Element oder Radikal zu binden.

Nennen wir die drei ersten die Hauptvalenzen des Stickstoffatoms, so tritt die Frage an uns heran: Liegen dieselben mit dem Stickstoffatom selbst in einer Ebene?²⁾ Wäre dies nicht der Fall, so müssten Ammoniakderivate von asymmetrischer Struktur, etwa dem Typus $\text{N}'''abc$ entsprechend nachweisbar sein, also möglicherweise auch in zwei Spiegelbild-Isomeren auftreten. Solche Moleküle könnten tetraëdrisch konfigurirt sein in der Weise, dass in ihnen also das Stickstoffatom in der Ecke eines Tetraëders anzunehmen wäre, in dessen drei anderen Ecken sich die drei an Stickstoff gebundenen Gruppen befinden. „Da indes bis-

her alle Versuche, Verbindungen von der Formel $\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{R}_1 \\ - \text{R}_2 \\ \diagdown \text{R}_3 \end{array}$ d. i. einfache

Derivate des Ammoniaks, Hydroxylamins oder Hydrazins ohne Doppelbindung in optische Isomere zu spalten, erfolglos geblieben sind, so darf umgekehrt für wahrscheinlich gehalten werden, dass

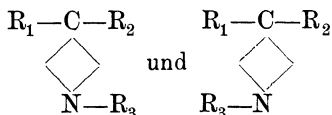
II. derartige Derivate des dreiwertigen Stickstoffs in Bezug auf das Stickstoffatom plan konfigurirt sind, d. h. dass die drei Stickstoffvalenzen mit dem Stickstoffatom selbst in einer Ebene liegen³⁾.

Hantzsch und Werner nehmen allerdings an, dass bei gewissen stereoisomeren Formen von der Formel:

1) Le Blanc, Zeitschr. f. phys. Ch. 5, 467, 1890.

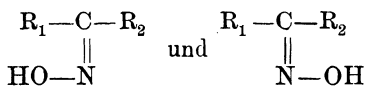
2) Ich berücksichtige hier diese Frage, obgleich sie nicht mit den Grundlagen des Werkes zu vereinbaren ist.

3) Hantzsch, Grundriss der Stereochemie, p. 56.

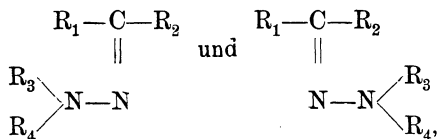


eine derartige Ablenkung einer Valenz stattfindet, um damit das Auftreten von Stereoisomerie zu erklären. Dies würde dazu führen, auch für die Valenzen des Stickstoffatoms die Möglichkeit einer Veränderung ihrer Lage anzunehmen, wie dies von Werner, meines Erachtens ebenfalls grundlos, für die des Kohlenstoffatoms geschehen ist. Auch bei dem Stickstoffatom lässt sich diese Isomerie ohne eine derartige Hypothese erklären, indem wir annehmen, dass nicht die dritte Valenz aus der durch die beiden anderen und das Stickstoffatom selbst gegebenen Ebene heraustritt, sondern das an dieselbe gebundene Element oder Radikal und zwar derart, dass die Verknüpfungsstelle in dieser Ebene bleibt und die Masse bzw. der Schwerpunkt des Substituenten sich in einer dazu senkrecht stehenden Ebene befindet, in welcher auch die beiden nicht mit dem Stickstoff verbundenen Valenzen des Kohlenstoffatoms liegen.

Durch die Annahme der Ablenkung einer Valenz glaubten Hantzsch²⁾ und Werner besonders auch erklären zu können, warum bei Azoderivaten keine Isomerie auftritt. Hier liegen jedoch die Verhältnisse ganz anders als bei den Oximen



und den Hydrazonen



bei welchen den Gruppen OH und $\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}_3 \\ \searrow \text{R}_4 \end{array}$ die Möglichkeit gegeben ist

sich nach der einen Seite zu R_1 oder nach der anderen zu R_2 hin zu neigen, je nachdem sie von der einen oder der anderen dieser Gruppen Anziehung oder Abstoßung erleiden.

Bei den Azoverbindungen stehen sich nur zwei Gruppen gegenüber, deren Schwerpunkt sich wohl für gewöhnlich in der durch die sechs Valenzen der zwei doppelt gebundenen Stickstoffatome gegebenen Ebene befindet. Tritt nun eine dieser Gruppen aus jener Ebene heraus, so nähert sie sich der anderen ihr gegenüberstehenden in jedem Falle; es entsteht oder bleibt bei Annahme einer einzelnen Be-



²⁾ S. Hantzsch, Grundriss der Stereochemie. Ste. 108.

wegung oder von fort dauernden Schwingungen jedes Mal dieselbe Verbindung, so dass hier wohl kaum zwei stereoisomere Formen zu erwarten sind. Es kann also auch dieser Umstand nicht zur Begründung der Hypothese von der Beweglichkeit einer Stickstoffvalenz benutzt werden.

In Betreff der weiteren Festlegung der Stickstoffvalenzen müssen wir vor allem die Kohlenstoff-Stickstoffverbindungen näher betrachten. Das Stickstoffatom muss mindestens zwei Valenzen besitzen, deren Entfernung gleich der Länge einer Tetraëderkante des Kohlenstoffatoms ist, denn wir kennen Verbindungen von der Form $C=N$. Aber es existiren auch Körper, in denen das Kohlenstoffatom sich mit drei, ja mit vier Valenzen des Stickstoffatoms vereinigt. Ich erinnere an die Cyanide — $C\equiv N$ und die Isocyanide $C\equiv N$ —. Da wir nun nicht annehmen können, dass die Valenzen des Kohlenstoffatoms die Richtung ihrer Wirkung ändern, wenigstens durchaus keine, eine solche Voraussetzung rechtfertigende Thatsache vorliegt, müssen wir noch folgende Annahmen in Betreff der Valenzen des Stickstoffatoms machen:

III. Von den fünf Valenzen des Stickstoffatoms sind vier in den Ecken eines Tetraëders angeordnet, und zwar eines dem Kohlenstoffatom entsprechenden, also wahrscheinlich regulären.

Nach dieser weiteren Festlegung von vier Valenzen fragen wir uns nun: Liegt der Schwerpunkt des Stickstoffatoms innerhalb des durch diese Anordnung gebildeten Tetraëders. Sehr wahrscheinlich ist das nicht. Denn geht das Stickstoffatom thatsächlich eine derartige Verbindung ein, wie sie bei den Isonitrilen vorliegen soll, so ist wohl kaum anzunehmen, dass innerhalb des Kohlenstofftetraëders auch die Masse des Stickstoffatoms sich erstrecke. Ein derartiges Eindringen in den von dem Kohlenstoffatom erfüllten Raum dürfte wohl nicht wahrscheinlich sein. Es bleibt also nur noch die Möglichkeit, dass

IV. der Schwerpunkt des Stickstoffatoms nicht innerhalb des durch die Anordnung der Valenzen in den Ecken eines Tetraëders gebildeten Körpers seinen Sitz habe.

Jedoch ist Grund zu der Vermuthung, dass der Schwerpunkt des Stickstoffatoms symmetrisch zu diesen vier Valenzen gelagert ist, da immer je zwei Valenzen sich gleichmässig verhalten. Zwei davon sind Hauptvalenzen, die anderen beiden die Nebenvalenzen, denn die dritte Hauptvalenz kann nicht in einer der Tetraëderecken angeordnet sein, da sie sicherlich mit den beiden anderen und dem Schwerpunkt des Stickstoffatoms in einer Ebene liegt.

Diesen berechtigten Forderungen gegenüber lassen sich nun die Valenzen des Stickstoffatoms nicht in der Weise festlegen, wie es von

Bischoff¹⁾ geschah. Derselbe nahm an, dass die fünf Valenzen des Stickstoffatoms in den Ecken einer vierseitigen Pyramide angeordnet wären. Dadurch würde eine vierfache Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff unmöglich sein. Auch wären vier Valenzen völlig gleichwerthig, was ebenfalls nicht den Thatsachen entspricht.

Den meisten Forderungen könnten wir jedoch dadurch gerecht werden, dass wir uns die Valenzen in einer dreiseitigen Doppelpyramide angeordnet denken, in deren Schwerpunkt das Stickstoffatom liegt und die aus zwei dem Kohlenstoffatom entsprechenden Tetraëdern zusammengesetzt gedacht werden kann, in der Weise wie es etwa zuerst von C. Willgerodt²⁾ angenommen worden ist. Die drei Ecken der Berührungsfläche derselben bilden die drei Hauptvalenzen und die Spitzen der beiden Pyramiden die zwei Nebervalenzen, deren Entfernung vom Stickstoffatom bezw. Schwerpunkt eine grössere ist als die der anderen.

Eine zweite Möglichkeit obige Forderungen zu erfüllen ist noch die, dass wir uns vier Valenzen in den Ecken eines regulären Tetraëders angeordnet denken, die fünfte dagegen auf einer Senkrechten, die wir in dem Mittelpunkte einer der Tetraëderkanten errichten, auf der auch der Schwerpunkt des Stickstoffatoms seinen Sitz haben soll. Der Hauptunterschied zwischen der hier gegebenen Anordnung und der ersten ist der, dass bei dieser die Entfernung der Nebervalenzen vom Schwerpunkt geringer ist als die der Hauptvalenzen von demselben. Bezüglich der geschichtlichen Entwicklung dieser Form ist noch zu erwähnen, dass zuerst Behrend³⁾ eine ähnliche Anordnung der Stickstoffvalenzen vorschlug, ohne jedoch irgend welche Annahmen bezüglich der Entfernung der Valenzen zu machen. Eine weitere Entwicklung wurde derselben von mir gegeben in der oben erwähnten Abhandlung; übrigens gelangte ich auf einem etwas anderen Wege zu diesem Schema. Ebenso hat sich S. U. Pickering⁴⁾ für eine solche Anordnung der fünf Valenzen des Stickstoffatoms ausgesprochen.

Es tritt nun an uns die Frage heran, welche der beiden Annahmen auch den anderen Thatsachen am besten gerecht wird.

Mittels der Doppelpyramide lassen sich dieselben theilweise erklären. Jedoch ist ihr Atomvolum bedeutend grösser als der oben gemachten Voraussetzung entspricht (24 statt 14). Auch die vierfache Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff findet hierdurch keine Erklärung.

Ebenso genügt die Doppelpyramide nicht den von mir aufgestellten Bedingungen bezüglich der Stellvertretung zweier Kohlenstoffatome im

1) Bischoff, Ber. d. chem. Ges. **23**, 1970, 1890.

2) Willgerodt, Journ. f. pr. Chem. **37**, 450, 1889.

3) R. Behrend, Ber. **23**, 455, 1890.

4) S. U. Pickering, Chem. Zeitg. **17**, 1271, 1893.

Pyrrolkerne, da die Entfernung der beiden Tetraäderspitzen nur 1,634mal so gross als eine Tetraäderkante ist.

Die von mir gegebene Form (s. Fig. 3) entspricht dagegen allen Thatsachen am besten. Die Entfernung der einzelnen Ecken vom Mittelpunkt der Kante IV—V beträgt:

$$\begin{aligned} I &= 0,858 \\ \text{II u. III} &= 0,865 \\ \text{IV u. V} &= 0,500 \text{ der Tetraäderkante des Kohlenstoffatoms.} \end{aligned}$$

Die Entfernung der Hauptvalenzen von einander ist

$$\begin{aligned} \text{von I zu II oder III} &= 1,732 \\ \text{von II zu III} &= 1,000 \\ \text{von I zu IV oder V} &= 1,090 \\ \text{von II oder III zu IV oder V} &= 1,000 \\ \text{von IV zu V} &= 1,000 \end{aligned}$$

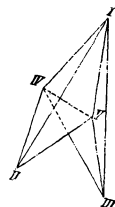


Fig. 3.
Stickstoffatom.

Dadurch dass die Hauptvalenz I so viel weiter von II und III entfernt ist, als diese es untereinander sind, giebt sie der ganzen Anordnung ein besonderes Gepräge.

Es fragt sich nun, ob ausser dem oben angeführten Material noch Thatsachen vorliegen, die es rechtfertigen, der einen Valenz eine solche Ausnahmestellung zu gewähren. Wie wir oben gesehen haben, ist das Stickstoffatom nicht im Stande fünf gleiche Elemente oder Radikale zu binden. Vielmehr muss eines derselben verschieden sein von den anderen. Es ist also thatsächlich, — ich erinnere an das bekannte Beispiel, das NH_4Cl , — eine Valenz in dem Stickstoffatom, die sich von den anderen unterscheidet. Doch ist dabei ein kleines Bedenken. Die bei unserer Annahme vor den anderen ausgezeichnete Valenz ist eine der drei Hauptvalenzen; sie ist mithin wahrscheinlich (in unserem Beispiele) schon vorher an Wasserstoff gebunden. Wollen wir also dem Chloratom diese Stellung einräumen, so muss erst ein Platzwechsel stattfinden. Ob dieser thatsächlich vor sich geht, muss bis jetzt noch dahingestellt bleiben.

Ausserdem haben wir aber auch bei alleiniger Besetzung der drei Hauptvalenzen Verbindungen, bei denen eine derselben vor den anderen ausgezeichnet ist. Wir kennen nur Verbindungen mit einer einzigen Hydroxylgruppe, die Base NH_2OH und die Säuren ONOH und O_2NOH . Es scheint also thatsächlich ein Unterschied zwischen den drei Hauptvalenzen vorhanden zu sein.

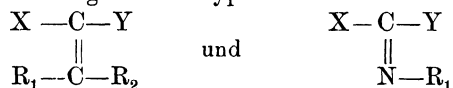
Ausser diesen allgemein giltigen Beweisen liegen nun noch folgende Thatsachen vor, welche es rechtfertigen, der einen Valenz des Stickstoffatoms eine Ausnahmestellung vor den anderen zuzuerkennen.

W. v. Miller und I. Plöchl sagen in der hier in Betracht kom-

menden Abhandlung „zur Stereochemie der Stickstoffverbindungen“¹⁾ Folgendes:

„Wenn im Ammoniak die drei Wasserstoffatome mit dem Stickstoffatom in einer Ebene liegen, was bei symmetrischer Vertheilung der besten Raumausnützung entspricht, so ist beim Ersatz der Wasserstoffatome durch andere Substituenten in Folge von Anziehung oder Abstossung zwar eine Verschiebung derselben innerhalb dieser Ebene denkbar. Es ist aber nicht wahrscheinlich, dass sie aus der Ebene heraustreten. Werner hat daher auch später seine ursprüngliche Ansicht verlassen und in seinen Beiträgen zur Theorie der Affinität und Valenz (Vierteljahrsschr. der Züricher naturf. Ges. Bd. 36) entwickelt, dass ein asymmetrisches dreiwertiges Stickstoffatom nicht in demselben Sinne bestehen kann, wie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Dieser Ansicht hat sich kurz darauf auch Hantzsch²⁾ angeschlossen, so dass schon vor dieser Arbeit die Hypothese eines asymmetrischen dreiwertigen Stickstoffatoms als im allgemeinen verlassen gelten durfte. Für ringförmige Gebilde hat dieselbe indes Ladenburg³⁾ neuerdings in Betracht gezogen.“

„Die Analogie zwischen Kohlenstoff und Stickstoffisomerie ist daher keine durchgreifende. Sie besteht bei dreiwertigem Stickstoffatom nur zwischen den Verbindungen vom Typus:



also bei Doppelbindung und hat daher nur für diesen Fall Geltung. Erst beim fünfwerthigen Stickstoffatom tritt die Analogie in einem vereinzelt Falle auch nach der Richtung auf, dass eine Verbindung, das Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorid, gefunden wurde, die sich in zwei Formen von entgegengesetztem Drehungsvermögen, also in enantiomorphen Formen zeigt“.⁴⁾ Mit Hilfe der d-Kampfersulfosäure wies W. J. Pope in Gemeinschaft mit Peachey und Harwey⁵⁾ die Existenz zweier optischen Antipoden auch bei den Salzen des α -Benzylallylmethylphenylammonium,



nach.

W. v. Miller und I. Plöchl haben nun aus zwei Molekülen Acetaldehyd und einem Molekül m-Xylidin zwei Körper von gleicher

1) W. v. Miller u. J. Plöchl, Ber. **29**, 1462, 1896.

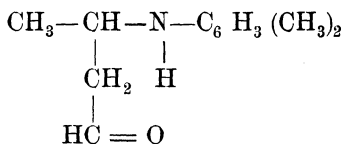
2) A. Hantzsch, Ber. **24**, 3511, 1891.

3) E. Ladenburg, Ber. **26**, 862, 1893, **27**, 853, 1894.

4) Le Bel, Compt. rend. **112**, 724, **129**, 543; E. Wedekind, Ber. **32**, 517, 1899; W. Marckwald u. Droste-Huelshoff, Ber. **32**, 560, 1899; Le Bel, Ber. **33**, 1003, 1900.

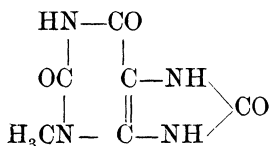
5) W. J. Pope, Peachey und Harwey, Trans. Chem. Soc. **77**, 1127, 1899, **79**, 828, 1901.

chemischer Zusammensetzung und gleichem Molekulargewicht erhalten, die aber verschiedene Krystallform und verschiedenen Schmelzpunkt zeigen. Zunächst wird sich aus einem Molekül Acetaldehyd und einem Mol. asym. m-Xylidin die Schiff'sche Base $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{NC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ gebildet haben, die dann mit einem weiteren Molekül Acetaldehyd zu der Verbindung



zusammengetreten ist. Hierbei entstehen zwei verschiedene Formen, die sich durch Krystallform und Schmelzpunkt von einander unterscheiden, und deren Isomerie v. Miller und Plöchl auf die Verschiedenheit der Valenzen des Stickstoffatoms zurückführen. Doch muss bemerkt werden, dass die Resultate dieser Forscher von A. Eibner¹⁾ angezweifelt werden und daher nicht sicher gestellt sind.

Die von E. Fischer²⁾ beobachtete Erscheinung, dass von der 3. Methylharnsäure



zwei Isomere vorhanden sind, lässt sich so deuten, dass bei der Bindung der Methylgruppe einmal die Hauptvalenz I des Stickstoffatoms in Frage kommt, das andere Mal eine der beiden übrigen Hauptvalenzen.

Auch das Auftreten von zwei verschiedenen Alkylverbindungen des Succinimids, das von Menschutkin³⁾ und Landsberg³⁾ beobachtet wurde, spricht dafür, dass

V. Eine Hauptvalenz des Stickstoffatoms sich in charakteristischer Weise von den beiden anderen Hauptvalenzen unterscheidet.

Berechnen wir den Inhalt der von mir gegebenen Form, so erhalten wir das Verhältniss

$$\begin{aligned} \text{C} : \text{N} &= 11,98 : 16,14 \text{ oder} \\ &= 11,79 : 15,85. \end{aligned}$$

Der Inhalt der für das Stickstoffatom angenommenen Form entspricht also nicht den Voraussetzungen, die ich oben in Betreff der Einheit der

1) A. Eibner, Liebig's Ann. **318**, 71 u. 77, 1901.

2) E. Fischer, Ber. **32**, 462. 1899.

3) Vgl. Comstock u. Kleeberg, Americ. Chem. Journ. **12**, 493; R. Kiese-ritzky, Zeitschr. physikal. Ch. **28**, 409, 1898.

Materie und gleicher Dichte der Elemente machte. In meiner ersten Mittheilung über das Stickstoffatom (l. c.) war dies fehlerhafterweise angenommen worden infolge eines Versehens bei der Berechnung. In Wirklichkeit müssen wir jedoch auch den Inhalt der Atomform des Stickstoffatoms reduciren, denn bei der einschwenkenden Bewegung, die das Kohlenstoffatom auszuführen (s. die Figur bei Besprechung der Cyanwasserstoffsäure) hat bei der Bildung der Gruppe $C \equiv N -$, ist es nöthig, dass zwischen den Bindungseinheiten IV und V sich eine Aushöhlung vorfindet. Ich habe die Grösse dieser Ausbuchtung berechnet unter Annahme einer geradlinigen Figur und gefunden, dass dieselbe 1,3 beträgt. Dies giebt immerhin erst $16,14 - 1,3 = 14,84$. Nun muss aber der Inhalt dieser Ausbuchtung grösser sein, da anderenfalls das Kohlenstoffatom eine zu starke Reibung zu überwinden hätte.

Deshalb können wir sagen, die für das Stickstoffatom gegebene Form entspricht auch ihrem Inhalte nach den gemachten Voraussetzungen.

In welcher Weise die von mir gegebene Form des Stickstoffatoms den Thatsachen gerecht zu werden vermag, soll in folgenden Kapiteln ausführlich erörtert werden.

Ich möchte noch darauf hinweisen, dass die Entfernung der Valenzen I—IV und I—V bei der Annahme geradliniger Kanten = 1,090 ist. Diese Grösse der betreffenden Kanten lässt sich nun leicht derjenigen der Rundung der Langseite des Wasserstoffatoms anpassen, indem man hier eine etwas geringere Konvexität annimmt, als für das Wasserstoffatom und dementsprechend auch für alle übrigen Kanten, die Valenzpunkte miteinander verbinden, deren Entfernung gleich der Länge einer Tetraëderkante ist.

Die Art der Bindung und Bewegung im Stickstoffmolekül giebt folgende Zeichnung (Fig. 4). Eine abwechselnde Bindung sämtlicher Valenzpunkte kann erreicht werden, wenn wir annehmen, die beiden Stickstoffatome berühren sich das eine Mal von dieser Seite mit den Spitzen A und B, das nächste Mal von der anderen Seite.

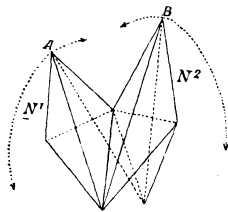


Fig. 4.
Stickstoffmolekül.

Für eine derartige Auffassung der Bewegung im Stickstoffmolekül spricht das von J. W. Brühl¹⁾ untersuchte Refraktionsvermögen desselben. „Wir wissen, dass in allen Fällen die sog. mehrfach verketteten Atome ein viel grösseres Refraktionsvermögen aufweisen als die einfach gebundenen, und diese Erfahrung fanden wir auch beim Diazo-

1) J. W. Brühl, Ber. **31**, 1365, 1898.

stickstoff bestätigt. Eine mehrfache Bindung der Atome im molekularen Stickstoff ist somit nach seinen optischen Eigenschaften ganz ausgeschlossen.“

Brühl kommt dann schliesslich in seinen interessanten Ausführungen zu dem Ergebniss: Der molekulare Stickstoff hat überhaupt keine Strukturformel. Ich glaube mich diesem Satze voll und ganz anschliessen zu sollen, und bin der Meinung, dass diese Eigenschaft des Stickstoffmoleküls vollkommen genügend durch vorstehende Konfiguration wiedergegeben ist, denn es werden sich die Valenzen der beiden Stickstoffatome abwechselnd einfach, doppelt und dreifach binden. Deshalb kann der hier statthabende Wechsel der Bindung durch eine Strukturformel nicht wiedergegeben werden.

Im Anschluss an dieses seien noch die Arbeiten von N. Menschutkin¹⁾: „Zur Chemie des Stickstoffes: über die Bildungsgeschwindigkeiten der Amine und der Alkylammoniumsalze“ sowie von G. Wedekind²⁾ „Ueber das fünfwerthige asymmetrische Stickstoffatom“ u. s. w. erwähnt. Dieselben behandeln speciell die Bildung primärer, sekundärer und tertiärer Amine sowie der quaternären Ammoniumverbindungen, die Bildung von entsprechenden Salzen u. s. w. in Bezug auf Reaktionsgeschwindigkeit, Raumerfüllung u. s. w. Die erhaltenen Resultate sind von sehr grossem Interesse und werden im zweiten Bande ausführlich besprochen. Hier sei nur so viel gesagt, dass die Gründe, welche Wedekind zur Bevorzugung der Bischoff'schen Ansicht über die Atomform des Stickstoffes veranlassen, mir absolut nicht stichhaltig erscheinen.

Sauerstoffatom.

Die Feststellung der Valenz des Sauerstoffes bietet einige Schwierigkeiten. Von verschiedener Seite, z. B. von J. W. Brühl³⁾ in seiner Arbeit über das Wasserstoffsuperoxyd und auch von mir bei Gelegenheit der Besprechung des Kohlenoxyds⁴⁾ ist bereits darauf hingewiesen worden, dass wir dem Sauerstoffatom mindestens Vierwerthigkeit zuerkennen müssen. Dafür sprechen die zahlreichen Verbindungen mit Krystallwasser. Dieselben als molekulare Verbindungen betrachten zu wollen, hat wenig Werth, wenn wir dabei nicht auf die Ursache zur Bildung dieser Körper zurückgehen, welche doch nur in einer Mehrwerthigkeit des einen oder anderen Elementes begründet sein kann. Der Vierwerthigkeit des Sauer-

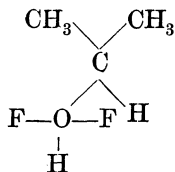
1) N. Menschutkin, Ber. **28**, 1398, 1895; Zeitschr. physik. Ch. **17**, 227, 1895.

2) E. Wedekind, Ber. **32**, 511, 1899; Habilitationsschrift „Zur Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffes. Leipzig 1899; Liebig's Ann. **318**, 90, 1901.

3) J. W. Brühl, Ber. **28**, 2847, 1895.

4) W. Vaubel, Chemiker Zeit. **19**, 2297, 1895.

stoffatoms entspricht auch die Existenz der Verbindung CH_3COCH_3 , 2HF , die wir wohl in folgender Weise formulieren müssen,



wenn wir nicht dieselbe durch eine Mehrwerthigkeit des Fluors ausdrücken wollen. Das Verhalten des Alkohols mit seiner grossen Anlagerungsfähigkeit für Chlorwasserstoff würde dem nicht entsprechen, wobei wir die betreffende Verbindung ebenfalls nur durch Anlagerung an das Sauerstoffatom wiedergeben können.

Neuerdings sprechen sich auch A. von Baeyer und V. Villiger¹⁾, F. Kehrman²⁾ u. s. w. für die Vierwerthigkeit des Sauerstoffes aus, nachdem dies bereits früher von M. Friedel³⁾, Collie und Pichle⁴⁾ und P. Zecchini⁵⁾ geschehen war.

Es sei also für das Sauerstoffatom mindestens Vierwerthigkeit angenommen. Da aber dem Wasserstoffatom die oben angegebene, längliche Form zukommen soll, da ausserdem die Existenz der Verbindung $\text{C}:\text{O}$ sowie die grosse Löslichkeit von C_2H_2 in Wasser erklärt werden muss und die Längenausdehnung $\sqrt{3} = 1,732$ entsprechend der von mir gegebenen Konfiguration des Furfurans, die sich vom Benzol ableitet, vorhanden sein muss, bin ich dazu geführt worden, für das Sauerstoffatom folgende Form (Fig. 5) anzunehmen:

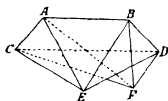
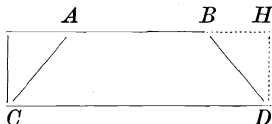


Fig. 5.
Sauerstoffatom.

$$\begin{array}{l} \text{AB} = \text{AE} = \text{BE} = \text{CE} = \text{DE} = \text{CF} = \text{AF} = \text{BF} = \text{DF} = \text{EF} = 1 \\ \text{CD} = 1,732, \quad \text{AC} = \text{BD} = 0,5. \end{array}$$

Der Inhalt dieser Form des Sauerstoffatoms berechnet sich zu 15,76 ($\text{C} = 11,97$). Wir gehen von der halbirtten Form aus und berechnen zunächst den Inhalt des Trapezes ABDC .



- 1) A. v. Baeyer u. V. Villiger, Ber. **34**, 2672, 3612, 1901, **35**, 1201, 1902.
- 2) F. Kehrman, Ber. **32**, 2601, 1899.
- 3) M. Friedel, Bull. soc. **24**, 160 u. 241, 1875.
- 4) Collie u. Pichle, Chem. Soc. Tr. **75**, 710, 1892.
- 5) P. Zecchini, Zeitsch. physik. Ch. **19**, 431, 1895.

$$BH = 0,5 (1,732 - 1) = 0,366.$$

$$DH = \sqrt{0,25 - 0,366^2}.$$

$$J_{BHD} = \frac{0,366}{2} \sqrt{0,255 - 0,366^2}$$

$$J_{ABDC} = 1,732 \sqrt{0,25 - 0,366^2} - 0,366 \sqrt{0,25 - 0,366^2} = 0,46532.$$

$$V_0 = \frac{0,46532}{3} = 0,15517.$$

$$11,79 : 12,003 = 15,52 : x. \quad O = 15,80.$$

Diese Form ist also etwas zu klein; wir können sie entsprechend abändern, indem wir anstatt der Kante AB eine nach aussen gebogene Kante annehmen, wodurch die Figur vergrössert werden kann, ohne dass eine merkliche Umgestaltung hervorgerufen wird.

Im Sauerstoffmoleküle würden die beiden Atome in folgender Weise gebunden sein (Fig. 6a). Sie vermögen also Schwingungen um die zwei Eckpunkte auszuführen, an denen sie gebunden sind, und werden sich abwechselnd in den anderen Eckpunkten berühren. Auf diese Weise entsteht eine Pendelbewegung, die durch Reibung nur sehr wenig gehemmt werden wird, da die Drehung nur in zwei Punkten stattfindet, wobei wir zunächst einmal davon absehen, dass die Kanten wahrscheinlich als gekrümmt angenommen werden müssen.

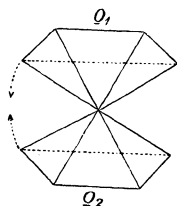


Fig. 6a.
Sauerstoffmolekül.

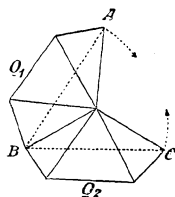


Fig. 6b.
Ozon.

Im Ozonmolekül, bei dem drei Sauerstoffatome vereinigt sind¹⁾, vermag sich noch ein Sauerstoffatom in die Lücke zwischen die beiden Sauerstoffatome des O₂-Moleküls einzulagern (Fig. 6b). Eine Bewegung kann dann um die Kanten AB oder BC oder CD stattfinden.

Die von mir gegebene Konfiguration des Sauerstoffmoleküls zeigt, dass die beiden Sauerstoffatome infolge ihrer Bewegung abwechselnd doppelt und dreifach gebunden erscheinen. Ich glaube hier die bestätigenden Ausführungen von J. W. Brühl²⁾ nicht unerwähnt lassen zu sollen, der folgende Darstellung giebt.

1) Vgl. A. Ladenburg, Ber. **32**, 221, 1899.

2) l. c.

„Der Sauerstoff unterscheidet sich in seinem Verhalten bezüglich des Refraktionsvermögens grundsätzlich von demjenigen des Stickstoffs und Kohlenstoffs. Der freie Sauerstoff übt eine grössere optische Wirkung aus als der Sauerstoff des Wassers und sogar eine grössere als derjenige des Wasserstoffsperoxyds. Wenn wir das gesammte physikalische und chemische, insbesondere aber auch das optische Verhalten des Sauerstoffgases mit demjenigen des Stickstoffgases vergleichen, so springt es in die Augen, dass wir die Beziehungen beider Körper und ihren molekularen Zusammenhalt — ihre Konstitution — nicht durch analoge Formeln der Structurchemie ausdrücken können. Wollen wir den labileren Zustand überhaupt bildlich, durch die konventionelle mehrfache Strichelung, darstellen, so giebt uns für die physikalischen und chemischen Erfahrungen, aus welchen wir auf eine verhältnissmässig gelockerte Bindungsweise der Atome in der Sauerstoffmolekel schliessen, das Symbol $O\equiv O$, wie ich dies bereits bei anderer Gelegenheit¹⁾ ausgeführt habe, einen brauchbaren, wenn auch nur grob sinnlichen Ausdruck.“

Phosphoratom.

Der Phosphor hat wie der Stickstoff fünf Werthigkeiten, da wir Verbindungen kennen, in denen fünf Elemente bezw. Gruppen in Verbindung mit dem Phosphoratom stehen. Dagegen sind ebenfalls wie beim Stickstoff drei Valenzen bevorzugt. Wir kennen die Verbindungen PH_3 , PCl_3 , PBr_3 u. s. w. PH_3 besitzt schwach basische Eigenschaften; es vereinigt sich mit Jod- und Bromwasserstoff zu krystallinischen, dem Chlorammonium ähnlichen Verbindungen. Mit HCl verbindet es sich erst bei — 30 bis — 35° C. oder bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Druck von 20 Atmosphären. Wir haben also auch beim Phosphor drei Haupt- und zwei Nebervalenzen, wobei jedoch zu bemerken ist, dass alle fünf Valenzen durch dasselbe Element gesättigt werden können, wie in PCl_5 , PBr_5 .

Die Dampfdichte des Phosphors beträgt 61,9 ($H = 1$) oder 4,29 ($Luft = 1$); das Molekulargewicht ist daher = 123,8. Da das Atomgewicht = 30,96 ist, so folgt daraus, dass das Molekül Phosphor im Dampfzustande aus vier Atomen besteht. Die Dampfdichte bleibt bis 1040° C. unverändert, erst in der Gelbglut findet theilweise Dissociation statt. Die Phosphordämpfe zeigen zwei grüne Absorptionslinien im Spektrum.

Man kennt drei Modifikationen des Phosphors.

1. Der weisse oder krystallinische Phosphor, dessen spez. Gewicht 1,83 bei 10° C. ist; er krystallisirt regulär (Rhombendodekaëder aus CS_2) und leitet die Elektrizität nicht.

2. Der rothe Phosphor hat ein spec. Gewicht von 2,14, er leitet die Elektrizität, ist unlöslich in CS_2 und bei gewöhnlicher Temperatur nicht

¹⁾ J. W. Brühl, Ber. 28, 1847, 1895, 30, 162, 1897.

oxydirbar. Nach J. W. Retgers¹⁾ ist der rothe Phosphor nicht amorph; er ist so stark lichtbrechend, dass infolge totaler Reflexion seine Theilchen im allgemeinen undurchsichtig erscheinen. Deshalb ist er als krystallinisch anzusehen.

3. Der metallische Phosphor ist krystallinisch, er zeigt ein spez. Gewicht von 2,34. Im übrigen ist er wenig untersucht.

Versuchsweise gebe ich für Phosphor vorerst folgende Atomform (Fig. 7):

Dieselbe kombinirt sich aus der des Stickstoffs und des Sauerstoffs, indem ich die Form des Stickstoffs auf die des Sauerstoffs aufsetze. Für die vollständige Form des Stickstoffs berechnete sich der Inhalt zu 15,85; der Inhalt der Form des Sauerstoffs wurde ohne Anbringung einer Korrek-

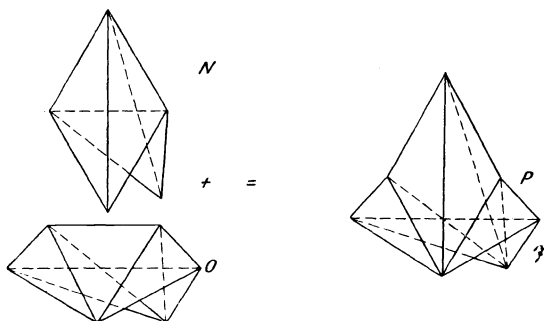


Fig. 7.

tion zu 15,76 berechnet. Daraus ergibt sich der Rauminhalt des Phosphoratoms zu $15,85 + 15,76 = 31,61$. Dieser Werth ist gegenüber dem gewöhnlich zu 30,96 angenommen um 0,55 zu gross; jedoch lässt sich diese Differenz leicht durch Annahme einer kleinen Aushöhlung im einspringenden Winkel ausmerzen.

Wie oben erwähnt wurde, besteht das Dampfmolekül des Phosphors aus vier Atomen. Dasselbe lässt sich durch folgende Figuren wiedergeben (Fig. 8 u. 9). Die erste Figur zeigt die Mittellage der vier Atome; die zweite dagegen giebt das Endresultat der Schwingungen von zwei sich gegenüberstehenden Atomen wieder. Die beiden anderen vermögen zu gleicher Zeit nach der entgegengesetzten Seite zu schwingen und sich dort in gleicher Weise zu vereinigen. Ein steter Wechsel dieser Atombewegungen ruft die betreffenden Molekularbewegungen des Phosphordampfes hervor.

Der Phosphorwasserstoff PH_3 lässt sich durch folgende Zeichnung wiedergeben (Fig. 10). Die Wasserstoffatome schwingen abwechselnd nach den verschiedenen Ecken und verhindern dadurch eine weitere An-

1) J. W. Retgers, Zeitschr. f. anorg. Ch. 3, 399.

lagerung oder erschweren sie wenigstens. Ausserdem ist die Verbindung P_2H_4 bekannt, die sich in entsprechender Weise wiedergeben lässt.

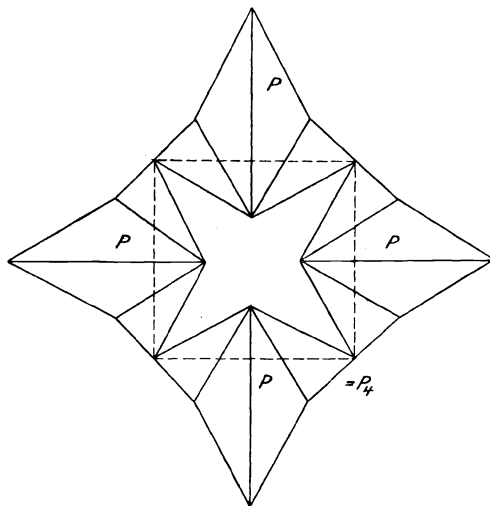


Fig. 8.

Die Sauerstoffverbindungen, welche der Phosphor bildet, sind P_2O_3 und P_2O_5 . Die Konfiguration derselben giebt folgende Zeichnung wieder (Fig. 11). Ein Sauerstoffatom lagert sich mit zwei Phosphoratomen so zusammen, dass dieselben ein festes Ganze bilden. Mit den beiden Phosphoratomen vermögen sich dann noch je zwei Sauerstoffatome zu vereinigen, und zwar lagern sich dieselben an die Kanten AB und CD auf

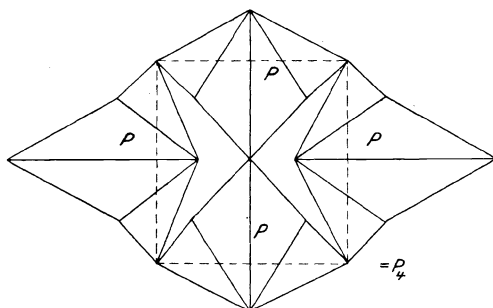


Fig. 9.

die gegenüber liegenden Seiten. Tritt nur je ein Sauerstoffatom an ein Phosphoratom, so erhalten wir die ungesättigte Verbindung, das Phosphor-

trioxyd, welches hiernach in je zwei bzw. drei verschiedenen Modifikationen existenzfähig wäre. Einmal können die beiden Sauerstoffatome sich auf

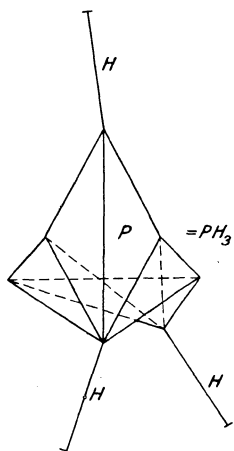


Fig. 10.

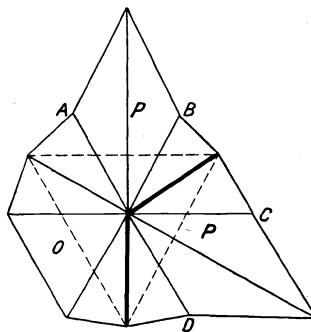


Fig. 11.

dieselbe Seite lagern oder auf verschiedene; auch könnte der, allerdings unwahrscheinliche Fall eintreten, dass beide Sauerstoffatome an ein Phosphoratom treten, und das andere unbesetzt bleibt.

Halogene.

Zu dieser Gruppe rechnet man die vier Elemente Fluor, Chlor, Brom, Jod. Der chemische Charakter derselben ist häufig der gleiche, und die meisten ihrer Verbindungen mit anderen Elementen sind isomorph. Im allgemeinen können wir sagen, die Halogene besitzen eine Hauptvalenz. Nebenvalenzen müssen beim Jod und Fluor angenommen werden, bei den anderen lassen sich die betreffenden, für die Mehrwerthigkeit sprechenden Verbindungen, meist auf andere Weise erklären. Jedoch giebt es eine Reihe von Doppelsalzen, bei denen wir doch vielleicht gezwungen sind, auch für Chlor und Brom Dreiwerthigkeit anzunehmen. Es sind dies die Halogenalkalisalze KJ_3 , CsJ_3 , $CsCl_2Br$, $CsClBr_2$ u. s. w. wie sie von Jörgensen¹⁾ und Johnson²⁾ sowie Wells³⁾ dargestellt wurden. Wells und Wheeler⁴⁾ haben auch Pentahalogenverbind-

1) Jörgensen, Journ. pr. Ch. 2, 397.

2) Johnson, Chem. Soc. Journ. 1877, 294.

3) Wells, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1, 85.

4) Wells u. Wheeler, Zeitschr. f. anorg. Ch. 2, 255.

ungen von Cs, Rb, Na und Li dargestellt, die wir aber durch Annahme der Dreiverthigkeit der Halogene erklären können.

Die Trivalenz des Jods dagegen ist noch anderweitig erwiesen, denn wir kennen die Verbindungen Jodtrichlorid, JCl_3 , dann die Jodoso- und Jododerivate, die von Willgerodt¹⁾ und V. Meyer²⁾ dargestellt wurden.

Zu einer brauchbaren figürlichen Deutung dieser Eigenschaften fehlen noch weitere Grundlagen.

Metalle.

Die grosse Gruppe der Elemente, die wir zu den Metallen rechnen, ist noch nicht in allen ihren Theilen so genau erforscht, als dass eine Aufstellung von Atomformen möglich wäre. Wir können vorerst nur einige allgemeine Grundsätze ableiten, und von diesen ausgehend das Anlagerungsfeld der einzelnen Metallatome ermitteln.

Wie schon früher erwähnt wurde, müssen alle Atome, die mit dem Sauerstoffatom eine doppelte Bindung einzugehen vermögen, eine Entfernung zweier Eckpunkte besitzen, die gleich der Tetraëderkante ist. Im weiteren Entwicklungsgang der Stereochemie genügt jedoch diese For-

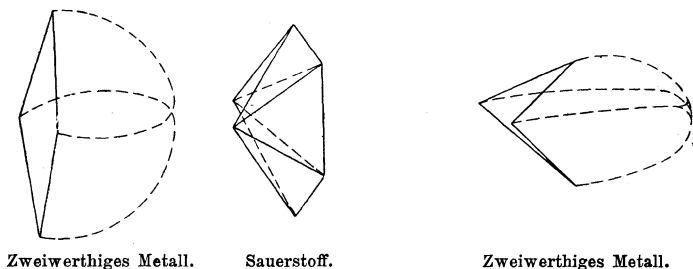


Fig. 12.

derung nicht. Dem Sauerstoffatom muss Gelegenheit gegeben sein, mit den beiden anderen Eckpunkten des Hauptanlagerungsfeldes abwechselnd entsprechende Punkte der Metalle zu berühren. Demgemäss müssen wir das Anlagerungsfeld der zweiwerthigen Metalle gestalten. Der Winkel, den die betreffenden Flächen mit einander bilden, kann spitzer oder stumpfer sein als beim Sauerstoffatom, wodurch auch wieder gewisse Unterschiede hervorgerufen werden. Beistehende Figuren geben diese Verhältnisse wieder (Fig. 12).

Die einwerthigen Metalle dagegen können ebenfalls zwei Eckpunkte besitzen, die in einer der Tetraëderkante gleichen Entfernung

¹⁾ Willgerodt, Journ. pr. Ch. **49**, 466, 1894.

²⁾ V. Meyer, Ber. **27**, 592, 1790, 1826, 1903, 2328, 1884.

liegen; jedoch besteht hier das Anlagerungsfeld, dem des Wasserstoffs entsprechend, nur in einer Kante, die vielleicht ebenfalls mehr oder weniger gebogen sein kann. Die Anlagerung dieser Metalle an Sauerstoff findet dann in gleicher Weise wie beim Wassermolekül statt.

Mehrwerthige Metalle entstehen aus entsprechender Kombination des Anlagerungsfeldes der ein- und zweiwerthigen Metalle.

Zu den einwerthigen gehören die Alkalimetalle und Silber. Zu den specifisch zweiwerthigen sind zu rechnen die Erdalkalien, Mg, Zn, Cd, Hg, Cu; dreiwerthig sind Al, Ga, Y, Jn, La, Tl, vierwerthig Ti, Ge, Zr, Sn, La, Ce, Pb, fünfwerthig V, Nb, Ta, Bi. Für manche dieser Elemente ist die Werthigkeit noch nicht ganz sicher gestellt; doch kann die Mendelejeff'sche Anordnung der Metalle nach der Anzahl der damit verbundenen Sauerstoffatome keinen Anspruch auf völlige Zuverlässigkeit machen, da ja die Sauerstoffatome auch unter sich gebunden sein können.

Zu verhältnissmässig brauchbaren Ergebnissen führt dagegen die Betrachtung der metallorganischen Verbindungen, indem sie wenigstens das Minimum der Anzahl der Werthigkeiten für einige feststellt. Ich gebe deshalb hier eine kurze Zusammenstellung dieser Verbindungen. Bekannt sind:

Magnesiumaethyl	Mg (C ₂ H ₅) ₂ .
Berylliumaethyl	Be (C ₂ H ₅) ₂ .
Berylliumpropyl	Be (C ₃ H ₇) ₂ .
Zinkmethyl	Zn (CH ₃) ₂ .
Zinkaethyl	Zn (C ₂ H ₅) ₂ u. s. w.
Kadmiumaethyl	Cd (C ₂ H ₅) ₂ .
Quecksilbermethyl	Hg (CH ₃) ₂ .
Quecksilberaethyl	Hg (C ₂ H ₅) ₂ .
Aluminiummethyl	Al (CH ₃) ₃ .
Aluminiumaethyl	Al (C ₂ H ₅) ₃ u. s. w.
Thalliumdiaethylchlorid	Tl (C ₂ H ₅) ₂ Cl.
Thalliumdiaethyljodid	Tl (C ₂ H ₅) ₂ J.
Germaniumtetraethyl	Ge (C ₂ H ₅) ₄ .
Zinndimethyljodid	Sn (CH ₃) ₂ J.
Zinntrimethyljodid	Sn (CH ₃) ₃ J.
Zinntetramethyl	Sn (CH ₃) ₄ .
Zinntriaethylaethylat	Sn (C ₂ H ₅) ₃ OC ₂ H ₅ .
Bleitrimethylchlorid	Pb (CH ₃) ₃ Cl.
Bleitetramethyl	Pb (CH ₃) ₄ .
Bleitriaethyljodid	Pb (C ₂ H ₅) ₃ J.
Bleitriaethyl	Pb ₂ (C ₂ H ₅) ₆ .
Bleitretetraethyl	Pb (C ₂ H ₅) ₄ .
Bleitriisoamyl	Pb ₂ (C ₅ H ₁₁) ₆ .

Vom Blei kennt man ausserdem die Verbindung Pb Cl_4 ¹⁾, welche mit wenig Salzsäure die Verbindung $\text{H}_2 \text{Pb Cl}_6$ liefert. Bekannt ist auch $(\text{NH}_4)_2 \text{Pb Cl}_6$. Letztere beide Verbindungen lassen sich vielleicht auch durch die Mehrwerthigkeit des Chlors erklären. Vom Wolfram kennt man noch die Verbindung $\text{Wo}(\text{CH}_3)_4 \text{J}$. Die Halogen-Alkalidoppelsalze vom Typus $\text{Me}(\text{Halogen})_3$ sind bereits im vorigen Kapitel besprochen worden und wurde darauf hingewiesen, dass dieselben vorerst eindeutige Resultate bezüglich der Ableitung der Werthigkeit nicht erwarten lassen.

In wiefern werthvolle Schlüsse aus den Bestimmungen der Dampfdichte einiger Metallchloride abzuleiten sind, müssen ebenfalls erst eingehendere Versuche erweisen. Für Eisenchlorid hat V. Meyer²⁾ die Formel Fe Cl_3 nachgewiesen; für Kalomel³⁾ die Formel Hg Cl wahrscheinlich gemacht.

Von besonderer Wichtigkeit sind auch die Metallammoniakverbindungen, welche für Platin, Palladium, Nickel, Kobalt, Chrom u. s. w. bekannt und besonders durch Jörgensen und Werner eine ausgedehnte Untersuchung erhalten haben. Dieselben werden später noch ausführlich besprochen. Zu eindeutigen Resultaten haben die bis jetzt vorliegenden Arbeiten nicht geführt.

Als Berücksichtigung dienendes Material seien auch die Beobachtungen bei einzelnen Metallen erwähnt, wonach dieselben und zwar Quecksilber, Kadmium, Zink und wahrscheinlich auch Kalium und Natrium im gasförmigen Zustande einatomig sind.

Weiterhin kommt in Frage für einzelne Metalle die schon vorher besprochene Möglichkeit der Bildung optischer Antipoden.

Eine ausführliche Betrachtung der Zahl der Valenzen der einzelnen Elemente findet sich im Schlusskapitel dieses Bandes.

C. Valenzen und Bindung der Atome.

1. Verschiedene Arten von Valenzen.

Zahl der Valenzen.

Es erhebt sich nun die Frage, ist die Fähigkeit der Atome, sich mit anderen zu Molekülen zu vereinigen, eine zahlenmässig begrenzte oder ist sie unbegrenzt.

Hierauf müssen wir antworten: Die Anzahl der Atome, mit denen sich ein anderes Atom vereinigen kann, ist maximal begrenzt. Aber sie ist nicht minimal begrenzt, da es auch Verbindungen giebt, in denen ein bestimmtes Atom mit einer geringeren Anzahl von Atomen vereinigt ist als

1) H. Friedrich, Ber. **26**, 1434, 1893.

2) V. Meyer, Ber. **21**, 687a; vgl. Friedel und Crafts, **21**, 597c, 1888.

3) Ber. **27**, 3143, 1894, **28**, 364, 1895.

in anderen. Ja das Atom ist sogar unter bestimmten Bedingungen für sich allein existenzfähig. Die Valenz eines Atoms kann daher vom Nullwerth bis zu einem Maximum steigen.

Dieses Maximum der Verbindungsmöglichkeit, also der Werthigkeit, ist nicht für alle Elementaratome dasselbe, sondern vielmehr sehr verschieden. Während für Wasserstoff keine Verbindung bekannt ist, bei welcher er eine höhere Werthigkeit als eins zeigt, können wir dem Kohlenstoff keine höhere Werthigkeit als vier zuschreiben. Jedoch kann sehr wohl die Möglichkeit eintreten, dass dem Wasserstoffatom, sagen wir infolge ausserordentlicher Temperaturerhöhung, die Fähigkeit sich mit anderen Atomen zu verbinden, abhanden gekommen ist. Während der ganzen Dauer dieses Zustandes ist die Werthigkeit des Wasserstoffatoms gleich null. Ebenso kann unter anderen Umständen, in statu nascendi, infolge eines augenblicklichen Mangels, dem Wasserstoffatom die Möglichkeit versagt sein, sich mit einem anderen Atom zu verbinden. Wohl hat es noch die Eigenschaft des Könnens, aber die Möglichkeit ist für einen kurzen Zeitraum nicht vorhanden.

Die durch das Maximum der Verbindungsmöglichkeiten bestimmte Anzahl der Valenzen ist nun nicht in allen Fällen die Summe gleichartiger Werthe. Schon beim Kohlenstoffatom könnte man infolge der Existenz von $C=O$ neben CO_2 Bedenken tragen, alle vier Valenzen als gleichwerthig anzusehen. Dies ist jedoch wohl sicher der Fall. Alle sonstigen Umstände sprechen dafür, und beim $C=O$ ist die scheinbare Abweichung vielmehr an dem Sauerstoffatom gelegen, als an dem Kohlenstoffatom. Bei anderen Elementen dagegen, und hierher gehört gerade das Sauerstoffatom, sind die Valenzen als nicht gleichwerthig anzusehen. Für das Sauerstoffatom nehmen wir für gewöhnlich Zweierwerthigkeit an; aber es giebt auch Verbindungen, in denen es vierwerthig und vielleicht sogar sechswerthig auftritt. Vom Stickstoffatom ist es allgemein bekannt, dass es dreierwerthig und fünfwerthig auftreten kann.

Haupt- und Nebervalenzen.

Nach diesen Ausführungen müssen wir bezüglich der Werthigkeiten Haupt- und Nebervalenzen unterscheiden. Unter Umständen müssen wir sogar sowohl Haupt- als Nebervalenzen als solche ersten, zweiten u. s. w. Grades classificiren.

Unter Hauptvalenzen wird man also solche verstehen, die in den überwiegend meisten Verbindungen gesättigt sind z. B. beim Stickstoffatom die drei, die der Verbindung NH_3 entsprechen. Als Nebervalenzen wird man die ansehen, die nicht in allen Fällen gesättigt zu sein brauchen, um die Existenzmöglichkeit einer Verbindung zu garantiren;

beim Stickstoffatom z. B. die, welche zur Besetzung kommen, wenn man die Verbindung NH_3 , HCl bildet¹⁾.

Nochmals hinweisen will ich auf den Umstand, dass mitunter auch noch eine Hauptvalenz vor den anderen ausgezeichnet sein kann, wie dies z. B. beim Stickstoffatom und wahrscheinlich der ganzen hierher gehörigen Klasse der Fall ist. Man wird dieselbe demgemäss als Hauptvalenz I bezeichnen. Für die hierdurch entstehende Isomerie habe ich den Namen Valenzisomerie eingeführt.

Die zweite Frage, die uns hier entgegentritt, ist die, wodurch die Valenz der Atome bedingt ist, und warum das eine Mal nur die Hauptvalenzen gesättigt werden, ein anderes Mal auch die Nebenvalenzen.

Der erste Theil dieser Frage ist bereits vorher beantwortet worden. Indem den Atomen der einzelnen Elemente ganz bestimmte Formen zuerkannt werden, ist damit auch die maximale Anzahl von anderen Atomen bestimmt, mit denen sie sich verbinden können. Die Atomform und das dadurch bedingte Anlagerungsfeld bestimmen also die Werthigkeit, wobei man unter Anlagerungsfeld einmal den Anknüpfungspunkt versteht, an dem sich die Atome vereinigen; dann aber auch die Flächen, welche die betreffenden Atome infolge ihrer Schwingungen bedecken.

Indem ich den Begriff des Anlagerungsfeldes einführe, gelange ich zu dem zweiten Theil der vorliegenden Frage. Die Beantwortung ergibt sich aus folgendem: Die Besetzung von Nebenvalenzen neben den Hauptvalenzen wird nur dann erfolgen, wenn das Anlagerungsfeld trotz des Vorhandenseins der Substituenten an den Hauptvalenzen noch genügend Spielraum für die an die Nebenvalenzen zu kettenden Atome oder Radikale lässt.

So wissen wir, dass für die Bewegungen von fünf Wasserstoffatomen am Stickstoffatom kein Platz ist, wohl aber für vier und alsdann auch noch für einen anderen Substituenten, der aber nicht Wasserstoff sein darf.

Wir wissen ferner, dass das Methyltriphenylamin $\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$ infolge

von Platzmangel sich nicht mehr mit CH_3J vereinigen kann²⁾. Hier kommt also das besonders von A. Bischoff entwickelte dynamische Princip, die Raumerfüllung, in Frage.

Weiterhin ist bekannt, dass, trotzdem in dem Kohlenoxyd zwei der gleichwerthigen Valenzen des Kohlenstoffatoms durch zwei Nebenvalenzen des

1) Eine ausführliche Behandlung der Frage nach der Zahl der Haupt- und Nebenvalenzen findet sich noch in dem Kapitel über Molekularverbindungen.

2) Vgl. E. Wedekind, Ber. **32**, 511, 1899.

Sauerstoffatoms abgesättigt sind, und trotzdem, dass die Vereinigung von CO mit weiterem Sauerstoff 680 K. Wärme entwickelt, die Umwandlung in CO₂ nicht unter allen Verhältnissen vor sich geht. Bei den hohen Temperaturen der Hauptbildung des Kohlenoxyds ist eben die Bewegung der Atome im Kohlenoxydmolekül eine so lebhaft, dass eine Vereinigung mit weiterem Sauerstoff fast unmöglich wird. Bei niederer Temperatur dagegen fehlt es zunächst nur am Anstoss, der durch die Entzündung bewirkt wird. Alsdann geht die Umwandlung glatt von statten.

Wir sehen also, die Nebervalenzen und unter gewissen Umständen auch die Hauptvalenzen kommen nicht immer zur Besetzung. Diese Umstände sind aber so mannigfaltiger Art und für jede einzelne Verbindung wieder so verschieden, dass sich bestimmte Regeln nicht aufstellen lassen. Hier muss eben jeder einzelne Körper individuell behandelt werden. Immerhin bestimmen Atomform, räumliche Anordnung und Bewegungsmöglichkeit die Grenze¹⁾.

Im Anschlusse hieran ergibt sich als dritte Frage, wo ist der Sitz der Valenz im Atom, und welche Kräfte spielen hier eine Rolle?

Solange man die Atome als punktförmige Gebilde ansah, war es unmöglich sich eine klare Vorstellung über das Wesen der Valenz zu machen. Sobald man aber den einzelnen Elementaratomen eine bestimmte, ihrem chemischen Charakter entsprechende Form zuerkennt, wird es auch offenbar, dass in der Atomform das Wesen der Valenz begründet ist.

Die Kräfte nun, welche den Atomen die Fähigkeit geben, sich mit anderen Atomen zu verbinden, können zweierlei Art sein. Einmal kann den Atomen, und für diese Annahme spricht sehr vieles, die Eigenschaft innewohnen als Massenzentren zu funktionieren. Hier würde also auch für den speciellen Fall die Gravitation in Frage kommen.

Dann ist aber auch zweitens die Bewegungsmöglichkeit der einzelnen Gruppen und Atome in den betreffenden Verbindungen in Rücksicht zu ziehen. Wir wissen, dass in sozusagen allen Körpern innerhalb der Temperaturgrenzen, deren Einhaltung für unsere Existenz nöthig ist, fortwährend Bewegungen stattfinden, die in dem einen rascher vor sich gehen können als in dem anderen, je nach der Anordnung und Grösse der zu bewegenden Gruppen. So werden Temperaturunterschiede von dem einen Stoff schneller fortgepflanzt bzw. übertragen als von einem anderen.

Mit der Erhöhung der Temperatur werden die Bewegungen in den Molekülen und die der Gesamtmoleküle selbst lebhafter; ja sie können

¹⁾ Vgl. die von F. P. Venable Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 192, 1899, vertretenen Anschauungen, welche den hier mitgetheilten Ansichten ziemlich ähnlich sind.

so stark werden, dass sie zu einem Zerfall der betreffenden Moleküle führen und theoretisch bei sehr hohen Temperaturen auch bei allen Verbindungen eine Dissociation hervorrufen werden.

Umgekehrt wird bei niederen Temperaturen die Atom- und Molekularbewegung sehr verlangsamt, und damit sinkt auch die Reaktionsfähigkeit. Theoretisch werden sie bei dem absoluten Nullpunkt, bei -273° C. gleich Null sein.

Neben der Massenwirkung und der Bewegungsmöglichkeit spielt aber eine Hauptrolle die elektrische Ladung, d. h. also die Bindung der Elektronen an die einzelnen Atome.

Aus dem Faraday'schen Gesetze wissen wir, dass jedem Element, das als Ion ausgeschieden werden kann, auch eine bestimmte Anzahl von elektrischen Ladungen zukommt, und zwar sind es speciell die Hauptvalenzen, die die elektrische Ladung aufnehmen, so z. B. beim Ammoniumchlorid ist es eine Valenz des Chlors und nur eine Valenz des Stickstoffs, die als elektrisch geladen angesehen werden müssen. Beim Kohlenstofftetrachlorid wie im Chloroform u. s. w. haben wir dagegen keine Valenz, die die Möglichkeit der Abscheidung als Ion gestattet, trotzdem beim Kohlenstoffatom vier Hauptvalenzen und keine Nebervalenzen vorhanden sind. Wir kommen also zu dem Satze:

Die Hauptvalenzen unterscheiden sich noch dadurch von einander, dass die einen elektrische Ladung aufnehmen können, die anderen nicht. Dabei versteht man unter elektrischer Ladung die gegenseitigen Beziehungen zwischen Valenz und Elektron.

2. Verhältniss der Elektronen zu den Valenzen.

Wie schon Th. des Coudres und W. Wien vermutheten, kommt den Elektronen wahrscheinlich nur scheinbar Masse zu, eine Vermuthung, die ich aus den bereits angeführten Gründen für durchaus zutreffend halte. Nach meiner Auffassung sind die Elektronen mehr oder weniger fest an gewissen Atomen anhaftende Aethertheilchen. Es fragt sich, in welcher näheren Beziehung stehen dieselben zu einander bezw. zu den Valenzen.

Nach dem Faraday'schen Gesetze werden die Ionen der Elektrolyte im Verhältniss der Aequivalente entladen. Nun sind nicht alle chemischen Verbindungen Elektrolyte, sondern hierzu gehören nur die Säuren, die Basen und die Salze. Diese sind, sobald sie sich im Ionenzustande befinden, wie dies in mehr oder weniger weitgehender Weise in wässriger Lösung der Fall ist, elektrisch geladen. Die Ladung besteht nun, wie dies auch schon von v. Helmholtz früher vermuthet worden ist,

nach den jetzigen Anschauungen aus Elektronen. Aus dem Faraday'schen Gesetze folgten aber die Sätze:

Jedes Ion der Elektrolyte ist mit der gleichen Menge von Elektronenmasse verbunden. Die Abtrennung dieser Elektronenmasse, d. i. die Entladung erfordert die gleiche Elektrizitätsmenge, dagegen ist aber die Spannung eine verschiedene, da der Zusammenhalt zwischen den Ionen der Elektrolyte und den Elektronen ein verschieden starker ist.

Weiterhin finden sich die Elektronen aber auch in den Leitern erster Klasse vor, und besteht ja die Leitung derselben in einem Fortwandern oder besser in einem Durchwandern der Elektronen.

Ausserdem sollen sie auch in den durchsichtigen Körpern, die also Nichtleiter der Elektrizität sind, vorhanden sein und hier Veranlassung zu bestimmten optischen Erscheinungen geben. Wie vorerwähnt wurde, sollen es die elektrolytischen Valenzladungen sein, die wir als die in den durchsichtigen Körper mitschwingenden elektrischen Theilchen zu betrachten haben.

Die Stellungnahme der Valenzlehre hinsichtlich dieses Gegenstandes ist eine nicht so leichte Aufgabe, wie es vielleicht auf den ersten Blick erscheinen möchte. In den elektrisch neutralen Molekülen der Elektrolyte ist die Anwesenheit der Elektronen nicht nachweisbar, auch die optischen Erscheinungen lassen sich auf die Ladungen der getrennten Molekültheile zurückführen. Wir können also, wobei wir noch berücksichtigen, dass die Elektronen immer negativ geladene Theilchen sind, folgenden Satz aussprechen.

Da den Elektronen nur scheinbar Masse zukommt und dieselben nur als auf den Atomen condensirte Aethertheilchen anzusehen sind, da sie ferner entsprechend den Aequivalentwerthen auf den Ionen vertheilt sind und sich nur auf den abgetrennten, noch nicht entladenen Ionen nachweisen lassen, nicht aber auf den neutralen Verbindungen, so lässt sich all dies am besten mit der Valenzlehre und den Atomformen der einzelnen Elemente vereinigen, wenn wir annehmen, die betreffenden Valenzecken, die als äquivalent angesehen werden müssen, sind so gestaltet, dass sie Aethertheilchen von bestimmter Grössenordnung, also die Elektronen, aufzunehmen vermögen.

D. Periodisches System.

1. Anordnung des periodischen Systems.

Ehe die Prout'sche Hypothese von der Zusammensetzung der Elemente aus Wasserstoffatomen als irrig erkannt worden war, hatte man bereits

gewisse Regelmässigkeiten bezüglich der Reihenfolge von verwandten Atomen kennen gelernt, die von Döbereiner mit dem Namen Triaden bezeichnet wurden, da es vielfach drei solcher Elemente u. s. w. waren, die sich in dieser Weise verhielten. Weitere derartige Regelmässigkeiten wurden von Gmelin, Pettenkoffer, Dumas u. s. w. festgestellt. Solche Beobachtungen liessen trotz der als irrig bewiesenen Prout'schen Hypothese den Gedanken nicht los werden, dass wir es in den Atomen mit komplexen Körpertheilchen zu thun haben, die wieder aus kleineren Theilchen zusammengesetzt sind. Ein sicherer Anhalt hierfür ist jedoch nirgends zu finden, selbst nicht in dem Vorhandensein der neu entdeckten Elektronen. Wir müssen uns also zunächst damit bescheiden, in den Atomen der Elemente unzerstörbare Gebilde zu sehen. Wenn wir vorerst, wie es in diesem Buche gethan wurde, aus Gründen der Einfachheit und der Nothwendigkeit das einfachste als das wahrscheinlichste ansehen, und von der Annahme ausgehen, die Masse der Atome sei von derselben Beschaffenheit, ja von gleicher Dichte, und die Verschiedenheit der Elemente sei nur in der Atomform begründet, so kann dies so lange als richtig gelten, als noch keine zwingenden Gründe vorhanden sind, diese Annahme zu verlassen.

Da man nun dank der Untersuchungen von L. Meyer¹⁾ und von Mendelejeff²⁾ und anderer Forscher³⁾ dahin gelangt ist, eine weitere Abhängigkeit der Eigenschaften in den Atomgewichten gefunden zu haben, der Art, dass sich aus den nach der Grösse der Atomgewichte angeordneten Elementen bestimmte Reihen von Elementen absondern lassen, bei denen die Eigenschaften periodisch mit den Atomgewichten wechseln, oder kurz gesagt, in dem periodischen System einen Ausdruck der Verwandtschaft der Elemente gefunden hat, so ist es nothwendig, dasselbe mit unserer Theorie in entsprechenden Einklang zu bringen.

In der von L. Meyer gegebenen Anordnung sind die Elemente in folgender Weise geordnet, wobei die auf die Wasserstoffeinheit bezogenen, neueren Atomgewichte eingesetzt wurden:

1) L. Meyer, Die Atome und ihre Eigenschaften. Breslau 1896.

2) D. Mendelejeff, Lieb. Ann. 1871, 8. Suppl.-Bd. 151.

3) Vgl. hierzu H. Baumhauer, Beziehungen zwischen den Atomgew. u. s. w. Braunschweig 1870; P. Kremer's Graphische Darst. d. Atomgew. d. El. Wiesbaden 1869/70; Th. Carnelle, Phil. Mag. (5), 8, 315, 1879.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
Li 6,98 15,90	Be 9,03 15,15	B 10,9 16,0	C 11,91 16,29	N 13,93 16,84	O 15,88 15,95	F 18,9 16,28			
Na 22,88 15,98	Mg 24,18 15,52	Al 26,9 16,9	Si 28,2 19,5	P 30,77 20,03	S 31,83 19,87	Cl 35,18 19,42			
K 38,86 24,24	Ca 39,7 25,2	Sc 43,8 25,7	Ti 47,7 23,8	V 50,8 23,6	Cr 51,7 26,8	Mn 54,6 24,76	Fe 55,6	Co 58,56	Ni 58,3
Cu 63,1 21,66	Zn 64,9 22,04	Ga 69,5 19,2	Ge 71,5 18,5	As 74,4 18,9	Se 78,5 16,8	Br 79,36 19,6			
Rb 84,76 22,36	Sr 86,94 24,66	? y 88,7 24,4	Zr 90,0 27,6	Nb 93,3 25,8	Mo 95,3 30,7	? 99 26,90	Ru 100,9	Rh 102,2	Pd 105,2
Ag 107,12 24,88	Cd 111,6 24,8	Jn 113,1 23,9	Sn 117,6 21,4	Sb 119,1 25,9	Te 126 22,9	J 125,90 26			
Cs 132 33	Ba 136,4 34	La 137 35	Ce 139 37	Di 145 36,6	Sa ? 148,9 33,7	? 152 33			
? 165 30,7	? 170 28,8	Yb ? 172 30,6	? 176 29	Ta 181,6 25,3	W 182,6 27,4	? 185 26	Os 189,6	Jr 191,5	Pt 193,3
Au 195,7 26	Hg 198,8 37	Tl 202,6 27,4	Pb 205,35 25,5	Bi 206,9 27	? 210 27,7	? 211			
? 222	? 226	? 230	Th 230,8	? 234	? U 237,7				

Ausser den Atomgewichten, die den jetzt giltigen Zahlen entsprechen, sind in den eingeklammerten Reihen auch die Differenzen derselben in den Vertikalreihen angegeben.

Die Frage der richtigen Stellung des Wasserstoffes an Spitze der Gruppe I oder an der Spitze der Gruppe VII behandelt O. Masson¹⁾. Er weist darauf hin, dass die Differenz von Lithium und Wasserstoff nur 7 beträgt, dagegen die von Fluor den allgemeinen Werth 18. Dann sind die Moleküle der Alkalimetalle einatomig, die der Halogene und des Wasserstoffes zweiatomig. Der niedrige Siedepunkt des Wasserstoffes spricht auch mehr für den Anschluss an die Halogene. Ausserdem ist der

1) O. Masson, Chem. New. **73**, 283, 1896.

Lithiumwasserstoff ein weisses, salzartig aussehendes Pulver, was nicht für die Metallnatur des Wasserstoffes spricht. Dagegen zeigt wieder das elektrische Verhalten Uebereinstimmung mit dem der Metalle. Andererseits ist in organischen Verbindungen der Wasserstoff den Halogenen sehr ähnlich. Für beide Annahmen lassen sich also Analogiefälle anführen.

Nur wenig abweichend von dieser Anordnung ist die von D. Mendelejeff gegebene, die daher nicht wiedergegeben werden soll.

Bei eingehender Betrachtung der im periodischen System vorhandenen Anordnung zeigt sich, dass sehr viele Eigenschaften der Elemente in nahem Zusammenhange mit dem Atomgewichte stehen und dieselben Funktionen der Grösse desselben sind. Hierzu gehören die Dichtigkeit derselben im starren Zustande und demgemäss die Atomvolumina, dann die metallische Dehnbarkeit, die Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit der Elemente, dann wahrscheinlich auch die Krystallform, die Ausdehnung durch die Wärme, die Brechung des Lichtes.

Alle diese Eigenschaften ändern sich in bestimmten Perioden. Sie sind von L. Meyer in seinem Werke „Die Atome und ihre Eigenschaften“ in einer Kurventafel angeordnet und lassen sich so leicht übersehen. Auch die spezifische Wärme ist eine Funktion des Atomgewichtes, aber keine periodische, da sie nach dem Dulong-Petit'schen Gesetze dem Atomgewicht umgekehrt proportional ist. Dagegen verhalten sich die Ausnahmen entsprechend der Periodicität der Atomvolumina.

Nachstehend sei die von L. Meyer (l. c.) gegebene Kurventafel wiedergegeben.

2. Weitere Funktionen des Atomgewichtes.

„Ist eine Eigenschaft der chemischen Elemente eine periodische Funktion des Atomgewichtes, die mit der Atomvolumenkurve in Beziehung steht, und lässt sich diese Eigenschaft in Verbindungen in erster Annäherung additiv aus derjenigen der sie zusammensetzenden Elemente berechnen, so kann man erwarten, dass dies genau nur dort stattfinden wird, wo sich auch die Atomvolumen einfach zum Molekularvolumen der Substanz addieren. Tritt aber bei der Bildung der Verbindung Volumkontraktion bzw. Dilatation ein, so wird sich diese Eigenschaft in der Richtung, der das Minimum oder Maximum der Atomvolumenkurve entspricht, verschieben.“

St. Meyer¹⁾ hat dieses Verhalten an zwei Beispielen, nämlich den Magnetisirungszahlen und der Atom- bzw. Molekulärwärme nachweisen können.

¹⁾ St. Meyer, Wiedem. Ann. **68**, 325, 1899, **69**, 236, 1899; Drude's Ann. **1**, 668, 1900, **2**, 136, 1901; Ber. **33**, 1918, 1900.

Additional material from *Lehrbuch der theoretischen Chemie*
ISBN 978-3-642-50420-4, is available at <http://extras.springer.com>



Als Beispiele seien angeführt die Magnetisirungszahlen, welche derart mit den Atomvolumen in Zusammenhang stehen, dass Minimis der letzteren Maxima der ersteren und umgekehrt entsprechen:

Tabelle I.

Substanz	Magnetisirungszahl der Verbindung. $R \cdot 10^6$	Summe der Magnetisirungszahlen der Elemente $\Sigma k_e \cdot 10^6$	Molekularvolum	Summe der Atomvolumen $\Sigma \alpha_e$
Ag J	— 0,068 <	— 0,056	42 >	36
Hg J ₂	— 0,116 <	— 0,110	72 >	65
Pb J ₂	— 0,118 <	— 0,105	75 >	69
Cu Cl ₂	— 0,153 >	— 0,046	44 <	49
Cu ₂ Br ₂	— 0,048 >	— 0,078	61 <	64
Cu ₂ S	— 0,023 =	— 0,023	29 =	29

Das Gesetz von G. Wiedemann¹⁾ über die Additivität der Atommagnetismen ist also im Sinne des einleitenden Satzes zu ergänzen.

Wie U. Behn²⁾ gezeigt hat, läuft die Atomwärmekurve gleichsinnig mit der Atomvolumenkurve.

Tabelle II.

Substanz	Molekulärwärme α	Summe der Atomwärmen $\Sigma \alpha_e$	Molekulärvolum α	Summe der Atomvolumen $\Sigma \alpha_e$
Cu ₂ J ₂	26,3 >	25,2	87 >	65
Ag J	14,3 >	12,8	42 >	36
Ge O ₂	22,6 >	15,3	37 >	29
Fe S ₂	15,4 <	17,6	25 <	39
Pb Br ₂	19,4 <	21,4	56 <	72
Al ₂ O ₃	18,9 <	26,1	26 <	45
Zn S	12,0 =	11,8	24 =	25
Hg S	12,1 =	12,4	30 =	30
WO ₃	20,6 =	21,0	34 =	34

Hieraus ergibt sich, dass man z. B. die Atomwärme des Sauerstoffes nicht unmittelbar berechnen kann, da die meisten Oxyde unter Volumkontraktion gebildet werden. Bei den Veränderungen mit geringfügiger Volumänderung berechnet sich anstatt des von Kopp angegebenen Werthes 4,0 der Mittelwerth 4,9 für die Atomwärme des Sauerstoffes.

„Das Gesetz von der Additivität der Atomwärmen (Joule, Kopp, Neumann) ist also gleichfalls mit dem obigen Zusatz zu versehen. Möglicherweise gilt dasselbe für weitere Eigenschaften wie Härte, Atomrefraktion, Linienzahl im Spektrum u. s. w.“

Carey Lea³⁾ giebt folgende Zahlenbeziehung wieder. Ordnet man die Elemente, welche nur farblose Ionen zu bilden vermögen, in

1) G. Wiedemann, Lehre von der Elektrizität. 2. Aufl. 963.

2) U. Behn, Drude's Ann. 1, 257, 1900.

3) Carey Lea, S. U. Amer. Journ. (4) 1, 386, 405, 1896; Ref. Zeitschr. physik. Ch. 21, 306, 308, 1896.

entsprechender Weise und dann diejenigen, welche gefärbte und farblose Ionen zeigen, in folgender Weise:

H	F	Cl	Br	J	—
Li	Na	K	Rb	Cs	—
—	—	Ca	Sr	Ba	—
—	—	Se	Y	La	—
—	—	Ti	—	—	—
—	—	V	Nb	Ta	—
—	—	—	Mo	W	—
—	—	Cu	Ag	Au	—
Be	Mg	Zn	Cd	Hg	—
B	Al	Ga	In	Tl	—
C	Si	Ge	Sn	Pb	Th
N	P	As	Sb	Bi	—
O	S	Sc	Te	—	—

so erhält man nachstehende Differenzen:

18	16,5	44,5	47
16	16	46	47
—	—	48	49
—	—	45	49
—	—	44	88
—	—	—	88
—	—	45	88
—	—	46,7	88
15	41,3	45	90
16	42	46	88
16	44	45	88
17	44	46	—
16	47	—	—

Auffallend ist die ausgeprägte Gruppenbildung 16, 45, 88.

J. A. Rydberg¹⁾ giebt folgende Tabelle (Fig. 13) der Härte der einfachen Körper, wobei die Mohs'sche zehngradige Skala, Diamant = 10, Korund = 9, Topas = 8, Quarz = 7, Orthoklas = 6, Apatit = 5, Flussspath = 4, Kalkspath = 3, Gips = 2, Talk = 1 zu Grunde gelegt wird.

In Betreff der Krystallsysteme, nicht aber hinsichtlich des Isomorphismus, haben sich noch einige Gesetzmässigkeiten ableiten lassen.

„Hat man analog krystallisierte Elemente einer Reihe oder Verbindungen, in denen ein gleichbleibender Rest mit einem anderen Elemente

1) J. R. Rydberg, Zeitschr. physik. Ch. **33**, 353, 1900.

einer Horizontalreihe des Mendelejeff'schen natürlichen Systems verbunden ist, und ordnet sie nach dem Atom- bzw. Molekulargewicht an, so bilden sie nach allen ihren Eigenschaften qualitativ und quantitativ die gleiche Reihe.“

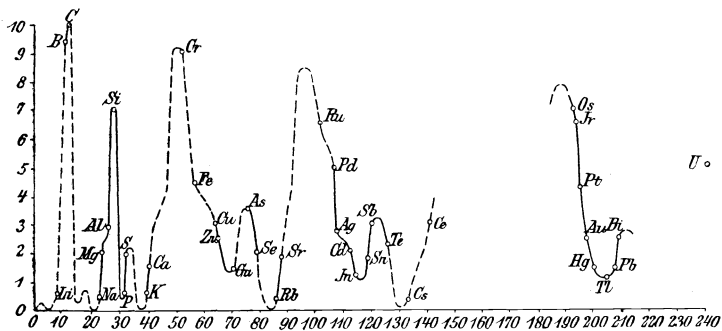


Fig. 13.

Die Konstanten d. h. die zahlenmässigen Ausdrücke für die Eigenschaften, können dabei entweder steigen oder fallen. Ein Beispiel, das einer Arbeit von G. Linck¹⁾ entnommen ist, liefert nachfolgende Tabelle:

Name	Formel	Rhombisch a : b : c	Molekular- gewicht	Molekular- volum	Specificsches Gewicht	Specifiche Wärme	Schmelz- punkt	Härte auf (0,01) Speckstein = 1	Löslichkeit in kaltem Wasser
Aragonit . .	Ca CO ₃	0,6229 : 1 : 0,7209	99,75	33,81	2,95	0,1966 bis 0,2018	Umwand- lung in Calcit	55	99500
Strontianit	Sr CO ₃	0,6090 : 1 : 0,7239	147,05	39,53	3,72	0,1445	226 °	14,6	100000
Witherit . .	Ba CO ₃	0,5949 : 1 : 0,7413	196,95	45,59	4,32	0,1078	795 °	9	400000

Die hier obwaltenden Gesetzmässigkeiten wurden von Linck unter der Bezeichnung katamere Eutropie (κατὰ μέρος = der Reihe nach angeordnet und ἐντροπή = regelmässige Aenderung) zusammengefasst.

Von den Forschern, die dem periodischen System eine nach ihrer Auffassung abgeänderte Form geben wollen, sind zu nennen: K. Schirmeisen²⁾ und H. Biltz³⁾. Letzterer fasst bestimmte Element-

1) G. Linck, Ber. **32**, 881, 1898; Zeitschr. Kryst. u. Mineralogie **26**, 280, 1896.
 2) K. Schirmeisen, Zeitschr. physik. Ch. **33**, 223, 1900.
 3) H. Biltz, Ber. **35**, 562, 1902.

gruppen wie z. B. die MnFe-, Co-, Ni-Gruppe zusammen und giebt diesen entsprechenden Plätze. G. Loew¹⁾ empfiehlt die Anordnung in einer archimedischen Spirale, W. Crookes²⁾ eine solche in 8 förmigen Kurven, H. E. Armstrong³⁾ eine Eintheilung in 16 Reihen.

3. Achte Gruppe des periodischen Systems.

Eine besondere Besprechung verdient die achte Gruppe, die ein schwieriges Kapitel des periodischen Systems bildet. Hierbei wird auch das Verhalten der Elemente in der elektrischen Spannungsreihe behandelt.

„Nach Venable können wir annehmen, dass jede der ersten sieben Gruppen aus einem Grundelement besteht, so in der Gruppe 1 das Lithium, einem Typuselement, hier Natrium, und zwei Reihen, eine mehr aus positiven Elementen: Kalium, Rubidium, Caesium, und die andere mehr negative: Kupfer, Silber und Gold. Ferner, je positiver das typische Metall ist, desto mehr werden die Metalle der positiven Gruppe demselben ähnlich sein; je negativer das typische Metall, desto mehr ist ihm die negative Reihe ähnlich. So ist in der ersten Gruppe die Reihe Kalium, Rubidium, Caesium dem typischen Element Natrium ähnlich; in der siebenten Gruppe ähnelt die negative Reihe Brom und Jod dem typischen Element Chlor.“

Modificirte periodische Tabelle von F. P. Venable.

H												He				
Li		Be	B	C	N	O	F						Ne			
Na		Mg	Al	Si	P	S	Cl						Ar			
K		Ca	Zn	Se	Ga	Ti	Ge	V	As	Cr	Se	Mn	Br	Fe	Co	Ni
Rb		Sr	Cd	Y	Jn	Zr	Sn	Nb	Sb	Mo	Te	—	J	Ru	Rh	Pd
Cs		Ba	†	La	†	Ce	†	*	†	*	†	*	†	*	*	*
*		*	Hg	*	Tl	*	Pb	Ta	Bi	W	†	*	†	Os	Jr	Pt
* Reihe		— Reihe		*	—	†	—	*	—	U	†	—	—			

* Mögliche + Elemente. † Mögliche — Elemente. — Eka Mangan.

1) E. Loew, Zeitschr. physik. Ch. **23**, 1, 1897.

2) W. Crookes, Zeitschr. anorg. Ch. **18**, 72.

3) H. E. Armstrong, Ref. Chem. Ztg. **26**, 338, 1902.

„Die achte Gruppe unterscheidet sich nun von den sieben anderen wesentlich darin, dass sie drei Reihen enthält mit keinem Gruppen- oder Typenelemente. Diese drei Reihen sind Uebergänge von dem am wenigsten positiven unter den sieben positiven Reihen, Mangan, zu dem am wenigsten negativen in der Reihe Kupfer, Silber und Gold. Die Eigenschaften der Metalle der achten Gruppe zeigen diesen Uebergang, da vom chemischen Standpunkte Eisen, Kobalt und Nickel eine direkte Abstufung zwischen Mangan und Kupfer bilden. Nun entsteht eine weitere Frage nach den möglichen Uebergangselementen zwischen der negativsten Reihe: Fluor, Chlor, Brom, Jod und der positivsten Reihe: Natrium, Kalium, Rubidium, und Caesium. Theoretisch müssten diese Uebergangselemente weder positiv noch negativ sein und die Valenz Null haben, eine Möglichkeit, die nach der Entdeckung von Helium, Neon, Krypton, Argon nicht ganz ausgeschlossen erscheint.“

Man kann den allgemeinen Eigenschaften nach folgende Triaden¹⁾ aufstellen in der achten Gruppe:

1. Eisen, Ruthenium, Osmium.
2. Kobalt, Rhodium, Iridium.
3. Nickel, Palladium, Platin.

Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass das Atomgewicht des Kobalts höher ist, als das des Nickels, während die von Ruthenium und Osmium noch wahrscheinlich eine geringe Aenderung erfahren dürften. Diese Erscheinung bei Nickel und Kobalt führt demnach zu dem Schluss, dass in der Tabelle des periodischen Systems ein Element ein etwas niederes Atomgewicht haben kann, als das ihm vorangehende Element. (!)

Das Triplet Eisen, Ruthenium, Osmium liefert die höchsten Oxyde; die Stabilität derselben steigt mit dem Molekulargewicht. Wir haben hier die säurebildenden Oxyde Fe O_3 , Ru O_3 , Os O_3 . Kaliumferrat, $\text{K}_2 \text{Fe O}_4$ existirt nur in Lösung und ist sehr unbeständig, $\text{K}_2 \text{Ru O}_4$ ist beständig im trockenen Zustande, und $\text{K}_2 \text{Os O}_4$ ist sehr beständig.

Kobalt, Rhodium und Iridium bilden leicht das Oxyd $\text{Co}_2 \text{O}_3$, $\text{Rh}_2 \text{O}_3$, $\text{Ir}_2 \text{O}_3$, während bei Nickel das Oxyd NiO das gewöhnliche ist; andere sind bei diesem Element nicht genau untersucht.

Bezüglich der Chloride haben wir beim Eisen als das stabile das Fe Cl_3 , in welches Fe Cl_2 leicht übergeht; Kobalt bildet Co Cl_2 , doch scheint in der Lösung auch das Co Cl_3 beständig zu sein; von Nickel kennt man nur das Ni Cl_2 . Also auch hier zeigt das Kobalt die Mittelstellung.

Weitere Analogien, wenn auch weniger durchsichtig, lassen sich bei den Doppelcyaniden und Doppelnitriten aufstellen.

1) Vgl. J. L. Howe, Naturw. Rundschau **15**, 481 u. 493, 1900.

4. Die Edelgase.

Einen Umsturz in unseren Anschauungen über das periodische System rief die Entdeckung neuer gasförmiger Elemente in der atmosphärischen Luft durch Ramsay und Lord Rayleigh hervor, da diese Gase in keine Lücken des periodischen Systems sich einfügen lassen wollten. Der geringen Menge und ihres verhältnissmässig indifferenten Charakters wegen seien dieselben, dem Beispiele Erdmann's folgend, als Edelgase bezeichnet.

In einer ausführlichen Arbeit beschreiben W. Ramsay und M. W. Travers¹⁾ die näheren Umstände zur Darstellung der Edelgase, sowie ihre Eigenschaften soweit sie bis jetzt festgestellt sind. Der Wichtigkeit der Sache entsprechend sei nachstehend ein Auszug aus dieser Arbeit gegeben.

Die neu entdeckten Gase bilden eine wohl definirte Reihe, welche der der Halogene und der Alkalien parallel läuft.

?	Fluor	Chlor	Brom	Jod
Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon
Lithium	Natrium	Kalium	Rubidium	Caesium.

Die Dichten der inaktiven Gase sind:

Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon
1,98	9,96	19,96	40,78	64,0.

Es liegen zwei Reihen von Erscheinungen vor, welche beweisen, dass diese Zahlen, mit zwei multiplicirt, annähernd die Atomgewichte der Elemente sind. Das Verhältniss der specifischen Wärme bei konstantem Druck und konstantem Volum ist gleich 1,66. Dann wenn man annimmt, dass die Atomgewichte wie bei Sauerstoff, Stickstoff u. s. w. identisch sind mit den Dichten, so ist für diese Elemente kein Platz im periodischen System, in dem alsdann He zwischen H (1) und Li (7), Ne zwischen Be (9,1) und B (11,0), Ar zwischen Fl (19) und Ne (23) zu stehen kämen.

Sind die Gase wie zu vermuthen ist, einatomig, so bilden sie eine Gruppe für sich und ihre Atomgewichte wären dann:

Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon
4	20	40	82	128

Die benachbarten Elementgruppen sind dann:

Wasserstoff	Helium	Lithium	Beryllium
1	4	7	9
Fluor	Neon	Natrium	Magnesium
19	20	23	24
Chlor	Argon	Kalium	Calcium
35,5	40	39	40

1) W. Ramsay u. M. W. Travers, Zeitschr. physik. Ch. 38, 642, 1901.

Brom	Krypton	Rubidium	Strontium
80	82	85	87
Jod	Xenon	Caesium	Baryum
127	128	133	137

H steht entsprechend den von O. Masson¹⁾ vorgebrachten Gründen als erstes Glied in der Chlorgruppe.

Von weiteren Besprechungen der Edelgase in Beziehung zum periodischen System seien erwähnt die von J. Thomsen²⁾, B. Brauner³⁾, A. Piccini⁴⁾, N. N. Beketow⁵⁾. Auch Ramsay und Travers unterziehen dies Verhältniss einer Betrachtung. Ihre Ansicht ist wohl durch die nachstehend angeführte Eingliederung der betreffenden inaktiven Elemente am besten wiedergegeben.

Das Brechungsvermögen der inaktiven Gase bezogen auf Luft als Einheit ist folgendes:

Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon
0,124	0,235	0,968	1,450	2,168

Dasselbe nimmt also zu mit wachsendem Atomgewicht. Berechnet man die Refraktionskonstante auf derselben Grundlage wie die der übrigen Elemente, welche zum grössten Theil aus denen ihrer Verbindungen abgeleitet sind, so ergeben sich folgende Perioden⁶⁾:

<i>H</i>	<i>He</i>	<i>Li</i>	<i>Be</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>
1,47	0,47	3,8	4,0	4,0	5,0	4,1	3,5
<i>Fl</i>	<i>Ne</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>
1,4	0,89	4,2	7,0	8,4	7,5	18,3	16,0
<i>Cl</i>	<i>Ar</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Sc</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>
10,0	3,68	8,1	10,4	—	25,5	25,3	19,9
	$\left\{ \begin{array}{l} Fe \\ 12,0 \\ Mn \\ 12,2 \\ Co \\ 10,8 \end{array} \right.$						
		<i>Cu</i>	<i>In</i>	<i>Ga</i>	<i>Ge</i>	<i>As</i>	<i>Se</i>
		11,6	10,2	—	—	15,4	30,5
<i>Br</i>	<i>Kr</i>	<i>Rb</i>	<i>Sr</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	<i>Nb</i>	
15,3	5,51	14,0	13,6	—	21,0	—	

1) O. Masson, Chem. News **73**, 283, 1896.

2) J. Thomsen, Zeitschr. anorg. Ch. **2**, 180, 283, 1895.

3) B. Brauner, Ber. **32**, 708, 1899.

4) A. Piccini, Zeitschr. anorg. Ch. **19**, 295, 1899.

5) N. N. Beketow, Ref. Zeitschr. angew. Ch. **15**, 488, 1902.

6) Vgl. hierzu W. Ostwald, Allg. Ch. **1**, 447.

	{	<i>Rh</i>						
		24,2	<i>Ag</i>	<i>Cd</i>	<i>In</i>	<i>Sn</i>	<i>Sb</i>	<i>Te</i>
		<i>Pd</i>	13,0	13,6	—	27,0	24,5	21,6
		22,4						
<i>J</i>	<i>X</i>		<i>Cs</i>	<i>Ba</i>				
24,5	9,0		19,5	15,8				

Durch Division mit den Atomgewichten ergibt sich die Lichtabsorption für gleiche Stoffmengen:

Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon
0,0309	0,0118	0,0242	0,0177	0,0184

Unterwirft man Krypton einem solchen Druck, dass seine Dichte gleich der von Xenon unter Atmosphärendruck wird, so setzt es dem Durchgang des Lichtes nahezu gleichen Widerstand entgegen.

In Betreff der Zusammendrückbarkeit und der Dampfdrucke sei auf die Abhandlung verwiesen. Die Reihenfolge der Schmelzpunkte ist folgende:

Argon	Krypton	Xenon
— 187,9°	— 169°	— 140° (annähernd)
85,1 abs.	104 abs.	133 abs.

Die Siedepunkte liegen unter 760 mm Druck bei

Argon	Krypton	Xenon
— 186,1°	— 151,67°	— 109,1°
86,9 abs.	121,33 abs.	163,9 abs.

Die kritischen Temperaturen und Drucke sind

Argon	Krypton	Xenon
Temp. — 117,4°	— 62,5°	— 14,75°
155,6 abs.	210,5 abs.	287,75 abs.
Druck 40,200 mm	41,240 mm	43,500 mm.

In Betreff der Atomvolumina¹⁾ sei folgende Tabelle gegeben:

		H	He	Li
		14,3	(13,3) ?	(11,9) ?
N	O	Fl	Ne	Na
17,7	14,1	17,15	(20,2) ?	31,0 (23,7)
P	S	Cl	Ar	K
20,9 (17,0)	21,6 (15,7)	23,5	32,9 ?	(45,4) ?
As	Se	Br	Kr	Rb
— (13,2)	— (18,5)	27,1 (26,9)	37,8	(56,1) ?
Sb	Te	J	X	Cs
— (17,9)	— (20,3)	34,1 (25,7)	36,4	(70,6) ?

Die Spektre der Edelgase sind in der Tabelle von Erdmann wiedergegeben sowie der betreffenden Arbeit in der Zeitschr. physikal. Ch.

¹⁾ Vgl. hierzu Drugman, u. Ramsay, Trans. Chem. Soc. **67**, 1228.

38, 641, 1901 beigelegt. Dieselben sind auch im zweiten Bande dieses Werkes zu finden.

Inbetreff der Verbindungsfähigkeit der Edelgase sei folgendes bemerkt.

Nach M. Berthelot¹⁾ verbindet sich Argon sowohl mit Benzol als auch mit Schwefelkohlenstoff, wobei auch eine Lichtentwicklung auftritt. Als unwirksam erwiesen sich Aethylen, Glykoläther, Aldehyd, Aceton, Amylen, Propionitril, Sulfocyanallyl und Amylamin. Bei allen war weder Absorption noch ein Leuchten zu konstatiren. Als reaktionsfähig zeigte sich Benzol, Toluol, Cymol, rektificirter Terpentin, Methylphenyläther, Phenol, Benzaldehyd, Anilin, Schwefelcyanphenyl und Benzonnitril. Bei der Reaktion trat ein eigenthümliches, bei Tage sichtbares, grünes, kontinuierliches Licht auf, welches im Spektroskop die Linien des Argons, des Quecksilbers (von der Absperrflüssigkeit), des Kohlenstoffes und des Wasserstoffes zeigte. Die Stärke des Lichtes war umso grösser, je bedeutender die Dampfspannung der untersuchten Verbindung war; es war nur schwach wahrnehmbar beim Phenol, und glänzend beim Benzol und Toluol. Bei dem flüchtigsten Körper war auch die Absorption des Argons am grössten. Bei genügend langer Einwirkung trat ein Grenzstand ein, bei dem das Leuchten aufhörte. Ob sich ein Phenylquecksilberargon bildet, ist noch nicht sicher entschieden.

Furfuro, Thiophen, Pyrrol und Pyridin gaben nur schwache Absorption und dementsprechend ein nur schwaches Leuchten.

Alkalimetalle reagiren nicht auf Argon, dagegen scheint die Entwicklung von Argon beim Erhitzen bestimmter Mineralien auf das Vorhandensein wirklicher Verbindungen des Argons mit den seltenen Metallen hinzuweisen.

Hinsichtlich des Heliums ist zu bemerken, dass Ramsay das Vorkommen desselben in verschiedenen Mineralien entdeckt hat, also doch eine mehr oder weniger feste Bindung vorhanden sein muss.

J. Thomsen²⁾ fand es in einem aus Grönland stammenden Yttroritmineral, dessen chemische Bestandtheile Fluorcalcium mit einigen Procenten von Fluorverbindungen der Cer- und Yttriumgruppe waren. Als er das Mineral in eine schwach glühende Platinschale streute, beobachtete er eine sehr starke Licht- und Wärmeentwicklung. Alle Pulvertheilchen wurden dann plötzlich mit intensiv goldfarbenem Licht stark glühend, so lange noch Helium vorhanden war.

Ähnliches beobachtete W. Ramsay und M. W. Travers³⁾ bei dem Fergusonit. Auf eine Temperatur von nicht über 500—600⁰ er-

1) M. Berthelot, Compt. rend. **129**, 71, 1899.

2) J. Thomsen, Zeitschr. physik. Ch. **25**, 112, 1898.

3) W. Ramsay, und M. W. Travers, Proc. Roy. Soc. **60**, 442, 1896, **62**, 325, 1898.

hitzt, wird es plötzlich glühend, entwickelt den grössten Theil seines Heliums und nimmt an Dichte ab. Das beim Glühen in einer Vakuumröhre entwickelte Gas bestand aus 75,5⁰/₀ Helium, 5,47⁰/₀ H, 17,14⁰/₀ CO₂ und 1,88⁰/₀ N. Die Dichte, welche vor dem Erwärmen zu 5,619 bestimmt war, wurde nach dem Erwärmen = 5,375 gefunden. Die Wärmemenge, die durch Zerlegung von 1 g Mineral frei wird, beträgt 809 cal. Der Fergusonit ist hauptsächlich ein Yttriumniobat, welches Uranoxyd, aber in nicht zu grosser Menge enthält.

5. Entdeckung neuer Elemente.

Die Aufstellung des periodischen Systems hat sich ausser in der Wiedergabe der verwandtschaftlichen Beziehungen auch häufig dadurch als sehr nutzbringend erwiesen, dass man die Stellung neuer Elemente voraussagen konnte, und vielfach die Neubestimmung und damit erfolgende Richtigstellung der Atomgewichte von nicht genügend untersuchten Elementen zu bewirken vermochte. Da die Eigenschaften eines Elementes in der Regel in der Mitte liegen zwischen denen seiner Gruppen- und Reihennachbarn, so vermochte z. B. Mendelejeff die Eigenschaften des zwischen Bor und Yttrium stehenden, später von Lecoq de Boisbaudran entdeckten Galliums vorauszubestimmen. Das Gleiche gilt für das von Nilson entdeckte Scandium sowie das von Ch. Winkler entdeckte Germanium.

Trotz dieser Vorzüge und Vortheile, die wir in der Aufstellung des periodischen Systems erblicken müssen, sind wir weit davon entfernt, den Bau als vollendet ansehen zu können. Abgesehen von den Schwierigkeiten, die uns die achte Gruppe und besonders auch die Edelgase bereiten, wissen wir über den tieferen Grund der in dieser Weise sich ausdrückenden Verwandtschaft vorerst nichts. Selbst wenn wir von den Atomformen ausgehen und hier verwandte Elemente entsprechend gestalten, sind wir um nichts vorwärts gekommen. Doch auch ohne diese volle Erkenntniss müssen wir das periodische System als hervorragendes Hilfsmittel anerkennen und die von ihm gelieferten Beziehungen durch passende Atomformen auszudrücken versuchen.

II.

Energie und Energiearten.

I. Eintheilung.

An die Materie schliesst sich als zweiter Bestandtheil, der bei chemischen Umsetzungen und bei Zustandsänderungen, überhaupt bei Arbeitsleistungen in Frage kommt, die Energie an. Wenn hier nur von der Energie als der Fähigkeit Arbeit zu leisten gesprochen wird, so sind darunter alle die verschiedenen Erscheinungsformen derselben, die verschiedenen Energiearten, zu verstehen. Der von Helmholtz und Robert Mayer ausgesprochene Satz von der Unzerstörbarkeit der Energie und der weitere Erfahrungssatz der Verwandlungsfähigkeit der Energiearten lassen es als angebracht erscheinen, die Energie als etwas Einheitliches zu betrachten, das nur in verschiedenen Erscheinungsformen zu Tage tritt.

Der Begriff der Energie ist ein noch nicht allzu lange in der gegenwärtigen Bedeutung in die Wissenschaft eingeführter. An seine Stelle verwendete man früher und zum Theil auch jetzt noch den Begriff der Kraft. Beide Begriffe unterscheiden sich jedoch wesentlich. Während bei der Kraftwirkung die blosse Veränderung im Bewegungszustande einer Masse in Betracht kommt, wird bei der Energieäusserung die Wirkung der Bewegung, also die geleistete Arbeit, berücksichtigt.

W. Ostwald¹⁾, G. Helm²⁾ und einige andere Forscher suchen alle Erscheinungsformen auf Energieverhältnisse zurückzuführen. L. Boltz-

1) W. Ostwald, *Zeitschr. physik. Ch.* **9**, 563, 1892; **10**, 367, 1892. *Allg. Ch.* **2**, 26.

2) G. Helm, *Grundzüge der mathematischen Chemie*. Leipzig 1894. *Zeitschr. f. Math. u. Phys.* **35**, 307, 1890; *Wied. Ann.* **57**, 666, 1896; vgl. noch W. Peddie, *Proc. Roy. Soc.* **19**, 253, 1893; *Le Chatelier Journ. de Phys.* **3**, 289, 1894; W. Meyerhoffer, *Compt. rend.* **117**, 363, 1893; M. Planck, *Princip. d. Erh. d. Energie* 1887, 148.

mann¹⁾ zeigt jedoch, dass dieselben hierbei unbewusst auf die Annahme zurückgehen, dass die Stoffe durch materielle Punkte wiederzugeben seien.

W. Ostwald klassificirt in der letzten Auflage seiner Allgemeinen Chemie die Energieformen folgendermassen:

Kinetische	Energie ist das Produkt von	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Masse mit dem Quadrat der Geschwindigkeit,} \\ \text{Länge mit der Kraft,} \\ \text{Oberfläche mit der Oberflächenspannung,} \\ \text{Volum mit Druck,} \\ \text{Wärmekapazität (Entropie) mit Temperatur,} \\ \text{Elektrische Kapazität mit Potential,} \\ \text{Atomgewicht mit Affinität.} \end{array} \right.$
Lineare		
Oberflächen-		
Volum-		
Wärme-		
Elektrische		
Chemische		

Hierbei ist immer der Kapazitätsfaktor zuerst und der Intensitätsfaktor zu zweit gestellt.

Die Kapazitätsfaktoren lassen sich in zwei Klassen theilen²⁾. Die kinetische und lineare Energie sind unabhängig von der Natur des Materials. So bietet eine Bleimasse einer gegebenen Kraft ebenso viel Widerstand wie die gleiche Masse Wasserstoff. Diese Energiearten sind also abhängig von der Masse.

Dagegen sind Volumenergie, Wärmeenergie, elektrische und chemische Energie abhängig von dem Atom. Ebenso verhält es sich mit der Oberflächenenergie. 2 g Wasserstoff haben die gleiche Volumenergie wie 32 g Sauerstoff, und 119 g Zinn haben dieselbe Kapazität für Wärme wie 207 g Blei. Die durch einen Elektrolyten gehende Elektrizitätsmenge folgt dem Faraday'schen Gesetz, d. h. sie entspricht dem Aequivalentgewicht, während die Oberflächenenergie von der Molekulargrösse abhängig ist.

„Die verschiedenen Formen der Energie können also klassificirt werden als solche, welche auf einen „Atomfaktor“ bezogen werden können, und solche, welche einen „Massenfaktor“ besitzen. Die ersteren sind in der Mehrzahl. Und das periodische Gesetz ist die Brücke zwischen ihnen, aber noch eine unvollkommene Verbindung. Denn die Atomfaktoren, geordnet in der Reihenfolge ihrer Massen, zeigen nur eine theilweise Regelmässigkeit. Zweifellos ist es eine der Hauptprobleme der Physik und Chemie, diese Räthsel zu lösen. Welches die Lösung sein wird, ist ungewiss; ob sie gefunden werden wird in dem Einflusse irgend eines Umstandes auf die Atomgewichte, die bisher zu den sichersten Naturkonstanten gerechnet wurden, oder ob sich herausstellen wird, dass die Masse und die Gravitationsanziehung beeinflusst werden von der Temperatur oder von der elektrischen Ladung, muss sich noch ergeben.“

1) L. Boltzmann, Wied. Ann. **75**, 39, 1896.

2) Vgl. hierzu W. Ramsay, Naturw. Rundschau **12**, 517, 529, 1897.

Erwähnt sei noch aus historischem Interesse die von Robert Mayer gegebene Eintheilung¹⁾, die folgende war:

- | | | |
|--|---|---|
| I. Fallkraft | } | Mechanische Kräfte, |
| II. Bewegung | | |
| A. einfache, | | |
| III. | { | B. undulirende, vibrirende. |
| | | Wärme. |
| | | Magnetismus. |
| IV. | { | Elektricität, Galvanischer Strom. |
| V. | | Chemisches Getrenntsein gewisser
Materien. |
| Chemisches Verbundensein
gewisser anderen Materien. | | chemische Kräfte. |

2. Fernewirkungen und Nahewirkungen.

Man kann bei den Einwirkungen der verschiedenen Energiearten Fernewirkungen und Nahewirkungen unterscheiden, wie dies von Drude²⁾ geschehen ist.

„Fernewirkungen sind a) in rein mechanischer Hinsicht (ponderomotorisch): die Massenattraktion, die Kräfte zwischen elektrisirten Körpern, die Kräfte zwischen magnetisirten Körpern, die elektromagnetischen Wirkungen, die elektrodynamischen Wirkungen, b) in allgemeinerer Hinsicht (Wirkung auf Zustandsänderungen): die Erscheinungen der inducirten elektrischen Ströme (insofern die Stromstärke, die in einem Körper fließt, für seinen Zustand ebenfalls charakteristisch ist); alle Strahlungserscheinungen, (insofern die Temperatur oder chemische Beschaffenheit sich durch Bestrahlung ändern kann).“

„Nahewirkungen sind u. a. die Erscheinungen der Elasticität, des Stosses, der Hydro- und Aëromechanik, der Kapillarität, der Wärmeleitung, der elektrischen Leitung, die elektrische Potentialdifferenz beim Kontakt verschiedener Körper, die elektrolytischen Erscheinungen, die chemischen Reaktionen, die Aenderungen des Aggregatzustandes.“

„Man kann den Unterschied der Ferne- und Nahewirkungen dadurch kurz charakterisiren, dass man sagt, erstere pflanzen sich auch im Vakuum fort, letztere nur in der Materie. Es kann ja nun allerdings eine Verbindung von beiden verschiedenen Fortpflanzungsarten bei derselben Erscheinung vorkommen. So pflanzt sich nach den Anschauungen, die

²⁾ Vgl. W. Ostwald, Allg. Chemie II. 42, 1893.

¹⁾ P. Drude, Ueber Fernewirkungen. Naturw. Rundschau 12, 597, 637, 1897.

Poynting ausgedacht hat, längs eines von einem elektrischen Strome durchflossenen Drahtes die Energie in seiner Umgebung (Vakuum) fort, während der Draht nur dazu dient, die in der Umgebung fließende Energie in Wärme zu verwandeln. Da aber der materielle Draht wesentlich zum Zustandekommen der Erscheinung ist, so rechnet Drude diesen Fall zu den vermittelten oder Nahewirkungen.“

Es ist verschiedentlich der Versuch gemacht worden, die Fernwirkungen auf Nahewirkungen zurückzuführen und umgekehrt. Als Vermittler dient der Aether. „Es sind nun zwei Standpunkte zu unterscheiden: entweder legt man dem Aether, abgesehen von der Imponderabilität, qualitativ die gleichen Eigenschaften bei, die man direkt an der ponderablen Masse beobachtet, fasst ihn also als feinen, elastischen oder flüssigen Stoff auf, der (bei der Druckvermittlungshypothese) kontinuierlich oder bei der Stossvermittlungshypothese diskontinuierlich vertheilt ist, oder man legt dem Aether wesentlich andere Eigenschaften als der Materie bei, die lediglich zweckmässig so gewählt sind, um die thatsächlich beobachteten Fernwirkungen als nur scheinbare aus den Nahewirkungen deduciren zu können.“

„Der erste Standpunkt wird befriedigender erscheinen, weil er eine einheitlichere Anschauung für die Gesammtheit der Erscheinungen schafft, indes ist auch von jenem zweiten Standpunkte aus die Konstruktion einer einheitlichen Anschauung nicht von vornherein ausgeschlossen, wenn man nämlich die spezifischen materiellen Eigenschaften z. B. Kohäsion, Elasticität, Gravitation auf die Eigenschaften des Aethers zurückführt. Letzteres muss als ebenso berechtigt erscheinen als der umgekehrte Weg, d. h. um sich konkret auszudrücken: die Zurückführung der elektrischen Wirkungen auf die Gesetze der Mechanik kann nicht a priori für befriedigender gelten, als der umgekehrte Weg, die spezifischen Eigenschaften der Materie aus den Eigenschaften des Aethers abzuleiten.“

3. Fundamentalgesetze und Maasssystem.

Die Fundamentalgesetze, die für alle Energiearten gemeinsam sind, sind

1. der von H. Helmholtz und Robert Mayer aufgestellte Satz von der Unzerstörbarkeit der Energie,
2. der Satz von der Umwandelbarkeit der Energiearten in einander.

Als wissenschaftliches Maasssystem für die Arbeitsleistung der verschiedenen Energiearten ist das Centimeter - Gramm - Sekunde - Maasssystem oder abgekürzt das CGS-System angenommen worden. Dasselbe wird auch als absolutes Maasssystem bezeichnet. Das Centimeter als angenähert der billionste Theil des Erdquadranten oder genau der hundertste Theil des als Aichmaass hergestellten und in der

internationalen Aichmaassstelle zu Sèvres aufbewahrten Metermaasses, das Gramm als Gewicht eines Kubikcentimeter Wassers bei 4^0 , 760 mm Druck und am Meeresspiegel bei 45^0 Breite gemessen, sowie die Sekunde als 86 400 ter Theil des mittleren Sonnentages sind allgemein als Grundlage für die bei Maassbestimmungen angenommene Grössen; deshalb ist die Wahl dieser Einheiten als die nächstliegende und einfachste Lösung anzusehen.

Als Arbeitsmaass des gewöhnlichen Lebens dient das Meterkilogrammsekundensystem bezw. die Pferdekraft. Unter einem Meterkilogramm versteht man die Arbeit, welche beim Heben eines Kilogramms um einen Meter in einer Sekunde geleistet werden muss.

1 Dampfpferdestärke = 75 Meterkilogramm in der Sekunde (736 Watts).

1 englische Pferdestärke (Horsepower = HP) = 75,9 Meterkilogramm in der Sekunde (744 Watts).

Nach einer Mittheilung des Patent- und technischen Bureaus von Richard Lüders in Görlitz gelten folgende Berechnungen für die Kosten einer Pferdekraftstunde.

Ein Arbeiter, der im 8stündigen Arbeitstage 2,80 bis 3 Mark verdient und an einer Kurbel von 350 Millimeter Länge mit einem Druck von 7 kg arbeitet, kann nicht schneller als 30 Umdrehungen in der Stunde machen. Die Pferdekraftstunde des Arbeiters kostet unter Zugrundelegung dieser Zahlen 3,40 Mark.

Bei dem am Göpel arbeitenden Ochsen kostet die Pferdekraftstunde 90 Pfg., während das Pferd am Göpel die Pferdekraftstunde für 78 Pfg. leistet.

Bei einer Dampfmaschine von 6 Pferdekraften, welche in der Landwirtschaft nur jährlich 150 Tage und täglich 10 Stunden arbeitet, stellt sich die Pferdekraftstunde auf 18 Pfg., bei einem Petroleummotor dagegen etwas höher, nämlich auf 27 bis 30 Pfg., bei einer Windmühle 8 Pfg., selbst bei Windmühlen kleiner Konstruktion, welche unter einer Pferdekraft bleiben, und bei Wasserrädern sogar nur $2\frac{1}{2}$ bis $3\frac{1}{4}$ Pfg. Turbinen für grössere Leistungen sind noch billiger.

Weitere zum Messen dienende Grössen sind folgende:

1. Die Länge l wird durch Centimeter ausgedrückt;
2. die Fläche durch die zweite Potenz der Länge = l^2 ;
3. das Volumen v durch die dritte Potenz der Länge = l^3 ;
4. die Geschwindigkeit c ist der Quotient aus Weglänge l durch die Zeit t

$$c = \frac{l}{t};$$

5. die Beschleunigung γ ist gleich dem Quotient aus Geschwindigkeit durch Zeit

$$\gamma = \frac{1}{t^2};$$

6. die Kraft d ist das Produkt aus Masse und Beschleunigung

$$d = \frac{1m}{t^2};$$

Als Einheit der Kraft gilt das Dyn, d. i. diejenige Kraft, die, auf 1 g Masse einwirkend, derselben eine Beschleunigung von 1 cm in der Sekunde mal der Sekunde, also für die zweite Potenz der Sekunde, mittheilt. Als Arbeitseinheit dient das Centimeter-Dyn oder das Erg oder das Millionenfache derselben, das Megerg. 1 Grammmeter ist gleich 98 100 Ergs.

7. die lebendige Kraft oder kinetische Energie e ist gleich dem halben Produkt aus Kraft mal Weglänge

$$e = 1/2 \frac{ml^2}{t^2} = \frac{mc^2}{2}$$

4. Kinetische und potentielle Energie.

Weiterhin unterscheidet man von der kinetischen Energie noch die potentielle Energie. Unter kinetischer Energie oder lebendiger Kraft versteht man das als mechanische Arbeit zum Ausdruck kommende Vermögen der Arbeitsleistung, während die potentielle Energie die durch die Lage, wie z. B. Erhebung über den Erdboden, gegebene Möglichkeit der Arbeitsleistung ist.

Hieran schliesst sich der Begriff des Potentials. Derselbe entwickelt sich aus der Centralkraft, der nach dem Newton'schen Gesetz die Gravitation unterworfen ist. Die in einem Massenmittelpunkt concentrirt gedachte Energiemenge breitet sich in Kugelflächen aus. Die in einer sog. Kraftlinie, einem vom Mittelpunkte ausgehenden Energiestrahle, wirksame Arbeitsleistung ist der vom Centralpunkte aus gemessenen Weglänge umgekehrt proportional und wird Potential genannt.

„Ist ein System von Körpern bzw. ein einzelner Körper irgendwie elektrisirt, und bezeichnet man die an zwei Punkten desselben angehäuften Elektrizitätsmengen mit e und e_1 , den Abstand desselben mit r , so ist das Potential dieser elektrischen Massen aufeinander:

$$V = \frac{ee_1}{r},$$

und das Gesamtpotential aller elektrischen Massen e auf alle Massen e_1 (das Selbstpotential des elektrisirten Körpers):

$$W = 1/2 \sum \frac{ee_1}{r},$$

wo die Summation über alle Massen e und e_1 ausgedehnt wird und die Summe halb zu nehmen ist, da jede Kombination zweier Massen e und e_1 doppelt vorkommt. Sind $e = e_1 = 1$, so ist W die elektrostatisch-mechanische Einheit des Potentials. Als praktische Einheit derselben wird ein Volt gleich 300 elektrostatischen Einheiten angenommen.“

„Der Werth W entspricht der Arbeit, welche geleistet wird, wenn die einzelnen Elektrizitätsmassen e und e_1 , während die übrige Elektrizitätsvertheilung unverändert bleibt, aus unendlicher Entfernung an ihre Stelle gebracht werden. Sie kann positiv oder negativ, verbraucht oder angesammelt werden, je nachdem die auf jedes genäherte Theilchen e und e_1 von den übrigen Elektrizitäten ausgeübten Kräfte abstossende oder anziehende sind.“

An Stelle der Bezeichnung elektromotorische Kraft wird häufig Potentialdifferenz gebraucht, ein Ausdruck, dem ungefähr dieselbe Bedeutung für die Elektrizität zukommt, wie dem des Temperaturgefälles in der Wärmelehre.

Unter Potentialgefälle versteht man die Potentialdifferenz pro 1 cm Abstand, also den Quotienten der Anzahl Volt = n durch die Anzahl m der Centimeter Abstand. Potentialgefälle = $\frac{nV}{m}$.

5. Gravitation.

Mit dem Namen der Gravitation bezeichnet man die zwischen materiellen Körpern bestehende anziehende Wirkung.

Nach dem Newton'schen Gesetze ist die anziehende Wirkung direkt proportional den Massen und umgekehrt proportional dem Quadrate der Entfernung, ein Gesetz, welches auch in dem Coulomb'schen Gesetze über die anziehende und abstossende Wirkung der elektrischen und magnetischen Ladungen zu Tage tritt.

Die anziehende Wirkung der Erde auf die Massen ist durch die Schwere gegeben. Die Beschleunigung g der Schwere für einen im luftleeren Raum frei fallenden Körper ist durchschnittlich gleich 981 cm; sie ist aber für verschiedene Punkte der Erdoberfläche infolge der Abplattung der Erde verschieden. Der Entdecker der Fallgesetze ist Galilei.

Ueber das Wesen der Gravitation sind schon viele Theorien aufgestellt worden. Wahrscheinlich steht dieselbe in inniger Beziehung zu dem alles durchdringenden Aether. Eine befriedigende Erklärung über das Wechselverhältniss dieser beiden steht jedoch noch aus.

Aus einem Vortrage, den J. H. Poynting¹⁾ vor der Royal In-

¹⁾ J. H. Poynting, Naturw. Rundschau **15**, 524, 1900.

stitution in London im Winter 1900 gehalten hat, sei Folgendes über die Gravitation wiedergegeben:

„Vergleicht man die Gravitation mit anderen bekannten Kräften (am besten untersucht sind ja die elektrischen und magnetischen), so kann man sich die Frage vorlegen, ob die Linien der Schwerkraft stets gerade sind und geradlinig von und zu den Massen strahlen, oder ob sie ähnlich wie die elektrischen und magnetischen Kraftlinien, für bestimmte Medien gleichsam eine Vorliebe, für andere eine Abneigung zeigen. Wir wissen z. B., dass die magnetischen Kraftlinien, in deren Weg sich eine paramagnetische Kugel befindet, sich nach dieser zusammendrängen, so dass die magnetische Wirkung hier stärker wird, während sie einer diamagnetischen Kugel ausweichen, und die Wirkung hier schwächer ist. Ferner ist eine Magnetnadel in einem Kasten aus weichem Eisen gegen äussere Einwirkung vollständig geschützt, da die Kraftlinien im Eisen angesammelt werden.“

Die Versuche haben jedoch ergeben, dass die Schwerkraft in keinem Medium eine Veränderung zeigt und durch keine Hülle eingeschlossen werden kann. Auch die von einer Krystallkugel nach verschiedener Richtung ausgehenden Strahlen sind nicht ungleich.

Eine Inkonstanz der Gravitation konnte niemals nachgewiesen werden, vielmehr zeigte sich eine völlige Unabhängigkeit der Gravitation von irgend einer Qualität ausser der Masse.

6. Kohäsion, Adhäsion.

In inniger Beziehung zur Gravitation stehen die den Zusammenhalt der Körper bedingenden Kräfte, die Kohäsion und Adhäsion. Ueber die Abhängigkeit desselben von der Molekularstruktur und Oberflächenbeschaffenheit der betreffenden Körper sind bestimmte allgemeine Gesetzmässigkeiten noch nicht gefunden worden.

Zu den zur Kohäsion bzw. Adhäsion in Beziehung stehenden Erscheinungen gehören die Festigkeit gegen Zerschneiden, Zerbrechen, Drehung, die Härte, die Spaltbarkeit, die Viskosität, die Oberflächenspannung, die Kapillarität.

Die Härteskala nach Mohs ist folgende:

Härtegrad 1 = Talk,	Härtegrad 6 = Orthoklas,
„ 2 = Steinsalz, Gyps,	„ 7 = Quarz,
„ 3 = Kalkspath,	„ 8 = Topas,
„ 4 = Flusspath,	„ 9 = Korund,
„ 5 = Apatit,	„ 10 = Diamant.

Nach den Versuchen von Calvert und Johnson gelten für

Metalle und Legirungen folgende Verhältnisszahlen, wenn wir für Guss-eisen den Werth 1000 einsetzen:

Stahl	958	Aluminium	271	Cadmium	108
Stabeisen	948	Silber	208	Wismuth	52
Platin	375	Zink	183	Zinn	27
Kupfer	301	Gold	167	Blei	16

Unter Adhäsion versteht man speciell die an den Oberflächen wirksame Kraft, die bei festen Körpern sich besonders stark erweist bei vollständig glatter Oberfläche, während die sich hiervon ableitende Adsorption der Gase durch feste Körper von der Darbietung einer möglichst grossen Oberfläche abhängig erscheint.

7. Wärme.

Die Bewegungen, welche die Atome in den Molekülen und die Moleküle selbst ausführen, werden verursacht durch die Wärme. Je höher die Temperatur steigt, um so lebhafter werden die Bewegungen, und bei den Gasen nimmt das Volum nach dem Charles-GayLussac-Dalton'schen Gesetze bei jedem Grad Temperaturerhöhung um $1/273 = \alpha$ seines Volums bei 0° zu und umgekehrt entsprechend ab.

$$V = V_0 (1 + \alpha t).$$

Bei -273° ist also das Volum des Gases = 0, vorausgesetzt, dass das Gesetz seine volle Giltigkeit bis zu diesem Punkt bewahrt. Die Temperatur von -273° nennt man die absolute Temperatur und bezeichnet dieselbe meist mit T.

Durch Erhöhung der Temperatur gehen feste Körper häufig in flüssige über, sie schmelzen. Die Temperatur, bei der dies geschieht, nennt man die Schmelztemperatur oder den Schmelzpunkt und die dazu nöthige Wärmemenge die latente Schmelzwärme.

Flüssige und auch feste Körper können durch Erhöhung der Temperatur zum Verdampfen gebracht werden, d. h. in den Gaszustand übergeführt werden. Siedepunkt nennt man diejenige Temperatur, bei welcher sämtliche zugeführte Wärmemenge zur Verdampfung und nicht zur weiteren Temperaturerhöhung verwendet wird. Der normale Siedepunkt heisst derjenige, bei welchem das Sieden unter einem Druck von 760 mm stattfindet, und die Verdampfungswärme ist die speciell für diesen Uebergang verbrauchte Wärmemenge.

Specifische Wärme heisst diejenige Wärmemenge, welche nöthig ist, um die Temperatur eines Gramms eines Körpers um 1° zu erhöhen. Als Einheit gilt die specifische Wärme des Wassers. Man bezeichnet sie als Calorie und unterscheidet ferner folgende Arten von Calorien:

1 Grosse Calorie = C ist die Wärmemenge, welche zur Erhöhung der Temperatur von 1 kg Wasser um 1° nothwendig ist.

1 Gramm-Calorie = c ist die Wärmemenge, welche zur Erhöhung der Temperatur von 1 g Wasser um 1° nothwendig ist.

1 K = 100 Gramm-Calorien (Ostwald).

Nach dem Vorschlage von Warburg¹⁾ soll als theoretische Wärmeeinheit das Erg behalten werden und als praktische Wärmeeinheit die Wärmemenge festgesetzt werden, welche 1 g Wasser von 14,5 auf 15,5 nach dem Wasserstoffthermometer erwärmt.

Unter Atomwärme versteht man diejenige Wärmemenge, welche nothwendig ist, um die Temperatur von 1 Gramm-Atom um 1° zu erhöhen. Dieselbe ist nach dem Dulong-Petit'schen Gesetze im allgemeinen = 6--6,4. Ausnahmen hiervon sind C, Si, B u. s. w.

Unter Molekularwärme versteht man dementsprechend diejenige Wärmemenge, welche zur Erhöhung der Temperatur um 1° von 1 Gramm-molekül nöthig ist. Dieselbe setzt sich nach dem Gesetze von Neumann bezw. Joule häufig direkt aus der Atomwärme zusammen durch Addition derselben.

Wärmevorgänge bei chemischen Reaktionen werden auch Wärmetönungen genannt. Man unterscheidet Lösungswärme, Bildungswärme, Verbrennungswärme, Neutralisationswärme, Reaktionswärme u. s. w.

Das von Berthelot aufgestellte Princip der grössten Arbeit, nach welchem bei chemischen Reaktionen immer diejenige vor sich geht, welche am meisten Wärme liefert, ist nur bedingt richtig. Hierbei spielen auch andere Faktoren eine Rolle. Nernst formulirt dementsprechend diesen Satz folgendermassen:

Ein Stoff hat unter sonst gleichen Umständen umso mehr Aussicht sich zu bilden, je grösser seine Kondensationswärme ist.

8. Licht.

Nach der Huyghens'schen Wellentheorie, die ihre Hauptstütze durch die Arbeiten von Young und Fresnel erhielt, ist das Licht eine wellenartige Bewegung des Aethers. Die von Newton vertretene Emanations- oder Korpuskulartheorie hat sich als irrig erwiesen oder wenigstens als verbesserungsbedürftig, denn allzu weit dürfen wir sie nicht von uns weisen, nach dem heutigen Stand der Wissenschaft hinsichtlich der Elektromagnettheorie.

Das Licht umfasst die Wellenbewegungen des Aethers, welche Wellen-

1) E. Warburg, Ref. über die Wärmeeinheit, erstattet auf der Naturf.-Vers. in München. Sept. 1898. Barth, Leipzig.

längen zwischen 683—410 Milliontel Millimeter = $\mu\mu$ besitzen mit einer Schwingungszahl von 437—909 Billionen pro Sekunde. Alle diese Schwingungen umfassen 10 Oktaven, von denen unser Auge nur etwa eine sehen kann. Die entsprechenden Zahlen für ultraroth Strahlen sind 8070—812 $\mu\mu$ und 37—369 Billionen als Schwingungszahl, die für die ultravioletten Strahlen 185—100 $\mu\mu$ und 1622—3000 Billionen Schwingungen in der Sekunde. Ausser $\mu\mu$ wendet man auch für die sehr laugen Wellen des Ultraroths μ = Tausendstel-Millimeter oder für sonstige sehr exakte Messungen die Angström'sche Einheit = A . E = Zehn-Milliontel-Millimeter an. 10 A . E also = 1 $\mu\mu$.

Die Wellenbewegungen des Lichtes sind transversale und pflanzen sich mit einer Geschwindigkeit von 41965 Meilen oder etwa 315000 bezw. 297100 km in einer Sekunde fort. Die Lichtgeschwindigkeit ist im Wasser kleiner als in Luft.

Das Licht pflanzt sich in geraden Bahnen fort, und folgt hieraus die Entstehung des Schattens bei nicht lichtdurchlässigen Stoffen.

Die Beleuchtungskraft einer Lichtquelle steht im umgekehrten Quadrat der Entfernung. Die Messung der Beleuchtungskraft oder der Lichtstärke geschieht mittels der Photometer. Als Lichteinheit galt früher die 50 mm hohe Flamme der deutschen Vereins-Paraffinkerze, jetzt benützt man die 40 mm hohe Flamme der Hefner-Lampe, die von v. Hefner-Alteneck konstruirt wurde, und welche als Hefner-Licht bezeichnet wird.

Für die Reflexion gelten für isotrope Medien die von Snellius 1626 entdeckten Gesetze:

1. Die Reflexionsebene fällt stets mit der Einfallsebene zusammen. Reflektirter Strahl und Einfallslot liegen demnach in einer Ebene.
2. Der Einfallswinkel α ist gleich dem Reflexwinkel β .

Für die Brechung gilt folgendes:

1. Brechungsebene und Einfallsebene fallen zusammen. Der gebrochene Strahl und das Einfallslot liegen in einer Ebene.
2. Der Sinus des Brechungswinkels β steht zu dem Sinus des Einfallswinkels α in einem konstanten Verhältniss, welches nur von der Natur der Medien abhängt.

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \text{konst.}$$

Den Werth $\frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$ nennt man Brechungsexponent, Brechungsindex, Brechungsquotient oder Brechungsverhältniss. Derselbe variirt für die verschieden gefärbten Strahlen. Die violetten Strahlen werden stärker abgelenkt als die rothen.

Das weisse Licht ist, wie zuerst Newton 1669 nachwies, zusammengesetzt aus den Spektralfarben: Roth, Orange, Gelb, Grün, Blau,

Violett. Hierzu kommen noch die ultrarothten Wärmestralen und die chemisch aktiven ultravioletten Strahlen, welche für das Auge nicht sichtbar sind und nur an ihren Wirkungen erkannt werden können.

Die Zerlegung des weissen Lichtes in seine Bestandtheile, in ein Spektrum, durch ein Glasprisma bezeichnet man als prismatische Farbenzerstreuung oder Dispersion. Der zur Untersuchung des Spektrums dienende Apparat ist das Spektrometer.

Komplementärfarben sind solche Farben, die zusammen vereinigt, dem Auge als weiss erscheinen.

Fraunhofer'sche Linien sind schwarze Linien im Sonnenspektrum, die durch Absorption gewisser Lichttheile durch bestimmte Körper hervorgebracht werden. Umgekehrt geben sehr viele der Elemente die zum grossen Theile im Sonnenspektrum vorhandenen Linien farbig wieder, sie liefern alsdann ein sog. Emissionsspektrum, während die Fraunhofer'schen Linien als Absorptionsspektrum anzusehen sind. Die Zahl und Lage der Linien ist für die meisten Elemente durchaus fest bestimmt und dient zum Nachweis derselben sowohl bei der Analyse irdischer Stoffe wie auch im Sonnen- und Sternenspektrum.

Die Untersuchung der Spektren geschieht in der Spektralanalyse mittels eines Spektroskops.

Das Kirchhoff'sche Gesetz (1860) über Emissions- und Absorptionsvermögen für die Lichtstrahlen lautet: Das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen einer und derselben Strahlengattung ist für alle Körper bei derselben Temperatur dasselbe.

Flüssigkeiten und Lösungen geben mehr oder weniger verwaschene Absorptionsstreifen, wenn sie überhaupt Licht absorbiren.

Das von den Körpern absorbirte Licht kann in der Form von Wärme austreten oder als verändertes Licht in der Form des Fluorescenzlichtes oder, falls nach der Bestrahlung noch Fortdauer des Leuchtens vorhanden ist, in der Form des Phosphorescenzlichtes.

Weiterhin unterscheidet E. Wiedemann ausser Fluorescenz und Phosphorescenz noch die Elektroluminiscenz, d. i. das Leuchten der verdünnten Gase in Geissler'schen Röhren, die Chemiluminiscenz, d. i. das Leuchten bei chemischen Processen, in lebenden Organismen, beim Faulen des Holzes u. s. w., die Thermoluminiscenz, d. i. das beim Erwärmen mancher Körper wie Flussspath auftretende Leuchten, die Triboluminiscenz, d. i. das beim Reiben von Krystallen und beim Krystallisiren entwickelte Licht.

Für das gegenseitige Verhalten verschiedener Lichtwellen gilt Folgendes:

Zwei Aethertheilchen, die in einem Lichtstrahl um $\frac{1}{2}$ Wellenlänge von einander entfernt sind, besitzen stets gleiche Geschwindigkeiten aber in entgegengesetzter Richtung.

Wellenbewegungen von gleicher Amplitude der Schwingungsphase sind interferenzfähig.

Beugungserscheinungen entstehen an einem Spalt, wenn direkter Strahl und die von den Rändern des Spaltes reflektirten Strahlen interferiren.

Polarisirtes Licht ist solches, bei welchem alle Schwingungen in einer Ebene erfolgen. Es kann erzeugt werden durch Reflexion bei einem unter einem Winkel von 55° auf den Spiegel auffallenden Strahl, weiterhin beim Durchgang durch anisotrope Medien (Kalkspathkrystall, Nicol'sches Prisma, Turmalin, Quarz).

Anisotrope Medien sind auch doppelbrechend, d. h. jeder Lichtstrahl wird beim Durchgang durch sie in zwei zerlegt, wovon der eine, der sog. ordentliche Strahl dem Snellius'schen Brechungsgesetz folgt, der andere aber nicht. Beide sind polarisirt. Ist der ordentliche Strahl stärker gebrochen als der ausserordentliche, so haben wir sog. negative Krystalle und umgekehrt positive.

9. Elektricität.

Unter Elektricität versteht man ebenfalls einmal Bewegungen des Aethers, transversale Schwingungen, die bei den Hertz'schen Wellen mit einer Wellenlänge von noch mehreren Metern bis zu 4 Millimetern und 1000 bis 75000 Millionen Schwingungen in der Sekunde ausgeführt werden, so dass zwischen den Aetherschwingungen der Wärmestrahlen und den vorerwähnten noch ca. 6 Oktaven fehlen, ferner Bewegungen der sog. Elektronen mit und ohne Antheilnahme von Atomen oder Molekülen, wie bei der Stromleitung der Leiter erster Klasse und der Elektrolyte, bei den Kathodenstrahlen, den X-Strahlen, den Becquerelstrahlen u. s. w.

Man unterscheidet verschiedene Arten der Herstellung von Elektricität und benennt dieselben entsprechend als Reibungselektricität, Kontaktelektricität, Magnetelektricität, Thermoelektricität u. s. w. Auch beim Verdunsten kann elektrische Erregung entstehen.

Es giebt gute und schlechte Leiter der Elektricität, oder auch Leiter und Nichtleiter genannt.

Für die elektrostatischen Wirkungen gilt das dem Newton'schen Gravitationsgesetz entsprechende Coulomb'sche Drehungsgesetz, wonach die anziehende, bezw. abstossende Kraft zwischen zwei elektrisirten Massen direkt proportional dem Produkte der elektrischen Ladungen oder Elektricitätsmengen dieser Massen m und m_1 und umgekehrt proportional der zweiten Potenz der Entfernung r derselben ist.

$$d = \frac{mm_1}{r^2}.$$

Gleichnamige Elektricitäten stossen sich ab, ungleichnamige Elektricitäten ziehen sich an.

Faraday's Grundsatz über die Influencirung oder Vertheilung der Elektricität lautet: Ist ein elektrischer Körper vollständig von einem beliebig gestalteten hohlen Leiter umgeben, so wird durch Influenz auf der inneren Fläche dieses hohlen Leiters eine Schicht elektrischer Erregung von entgegengesetzter elektrischer Natur im Vergleich zur elektrischen Natur des influencirenden Körpers erregt, während auf der äusseren Oberfläche des Leiters eine Schicht elektrischer Erregung auftritt, deren Natur mit der des influencirenden Körpers übereinstimmt. Die auf dem Leiter influencirten Elektricitätsmengen sind quantitativ gleich gross wie die influenzirende Elektricitätsmenge, die Art der Vertheilung, also ihre Dichte, ist von der Form des Leiters abhängig.

Dielektrika sind Nichtleiter der Elektricität; sie nehmen aber Elektricität auf und können elektrisch geladen werden, doch gestatten sie keinen Ausgleich einer Potentialdifferenz. Hierzu gehören Paraffin, Kautschuk, Schwefel, Glas, Petroleum, Schwefelkohlenstoff, Olivenöl u. s. w.

Unter induktiver specifischer Capacität der Dielektrika versteht man das Verhältniss der Ladung, welches ein durch Dielektrika gebildeter Kondensator aufnimmt, zu der, welche bei Ersetzung der Dielektrika durch Luft aufgenommen wird. Diese Grösse heisst auch Dielektricitätskonstante.

Ein elektrischer Strom entsteht dadurch, dass an den Enden eines Drahtes verschiedene Potentiale erzeugt werden. Die betreffende Potentialdifferenz ist die Ursache des Stromes.

Für den Durchgang des Stromes durch einen Leiter gilt das Ohm'sche Gesetz. Dasselbe lautet: Die Stromstärke J ist direkt proportional der elektromotorischen Kraft E und umgekehrt proportional dem Widerstande R des Leiters.

$$J = \frac{E}{R}; \text{ Ampère} = \frac{\text{Volt}}{\text{Ohm}}.$$

Die Kirchhoff'schen Gesetze der Stromvertheilung lauten:

1. Die algebraische Summe der durch die Verzweigungen eines Stromkreises fliessenden elektrischen Ströme ist in den Vereinigungspunkten der Verzweigungen des Stromkreises gleich Null, wobei man die Ströme, die sich in einem Vereinigungspunkte nähern, als positiv, dagegen die Ströme, die sich von einem Vereinigungspunkte entfernen, als negativ bezeichnet.

2. In einem Leitersystem, das einen geschlossenen Stromkreis bildet, ist die Summe der Produkte aus dem Widerstande jedes Leiters und der Stärke des denselben Leiter durchfliessenden Stromes gleich der algebraischen Summe der elektromotorischen Kräfte, die in dem geschlossenen Stromkreise wirksam sind. Hierbei betrachtet man diejenigen elektromotorischen

Kräfte als positiv, die die Stromstärke zu vergrößern suchen, und diejenigen elektromotorischen Kräfte als negativ, die die Stromstärke zu verkleinern suchen.

Die Umwandlung der Elektricität in Wärme erfolgt in einem Stromkreise nach dem Joule'schen Gesetze. Dasselbe wird durch folgende Formeln wiedergegeben, in welchen W die Wärmemenge, R der Widerstand, E die elektromotorische Kraft, J die Stromstärke bedeuten.

$$W = R J^2 t \text{ Joule-Einheiten.}$$

Nun entspricht 1 Gr. calorie 0,425 kg m und 1 Joule 0,24 Gr. cal., es ergibt sich also

$$W = 0,24 R J^2 t = 0,24 \frac{E^2}{R} t \text{ Grammcategorien.}$$

Die Faraday'schen Gesetze über die elektrochemischen Wirkungen lauten:

1. Die von verschiedenen Strömen in gleicher Zeit gesetzten Gewichtsmengen eines und desselben Elektrolyten sind den Stromstärken proportional.

2. Die Gewichte der mittels desselben Stromes in derselben Zeit zersetzten verschiedenartigen Elektrolyte entsprechen den chemischen Aequivalenten dieser Elektrolyte.

96540 Coulomb sind zur Ausscheidung des Aequivalentgewichtes eines Elektrolyten nothwendig, und werden dabei z. B. aus 1 H_2O , 1 g H und 8 g O gebildet.

Die gesetzlichen Einheiten für elektrische Messungen sind das Ohm, das Ampère und das Volt. Ausserdem sind noch in Gebrauch das Coulomb, das Farad, das Watt, das Joule.

1. Das Ohm = Ω ist die Einheit des elektrischen Widerstandes; es wird dargestellt durch den Widerstand einer Quecksilbersäule von der Temperatur des schmelzenden Eises, deren Länge bei durchweg gleichem, einem Quadratmillimeter gleich zu achtenden Querschnitt 106,3 cm und deren Masse 14,4521 g beträgt.

1 Ohm = 10^9 CGS Einheiten des elektrischen Widerstandes.

1 Megohm = 10^6 Ohms = 10^{15} CGS.

1 Mikrohms = 10^{-6} Ohms = 10^3 CGS.

1 Siemens : 1 Ohm = 100 : 106,3.

2. Das Volt = V ist die Einheit der elektromotorischen Kraft. Es wird dargestellt durch die elektromotorische Kraft, welche in einem Leiter, dessen Widerstand ein Ohm beträgt, einen elektrischen Strom von einem Ampère erzeugt.

1 Volt = 10^8 CGS der elektromotorischen Kraft.

3. Das Ampère = Amp ist die Einheit der elektrischen Stromstärke, es wird dargestellt durch den unveränderten elektrischen Strom, welcher bei

dem Durchgange durch eine wässrige Lösung von Silbernitrat in einer Sekunde 0,001118 g Silber niederschlägt.

$$1 \text{ Ampère} = \frac{1 \text{ Volt}}{1 \text{ Ohm}} = \frac{10^8}{10^9} = 10^{-1} \text{ CGS der Stromstärke.}$$

4. Das **Coulomb** ist die während einer Sekunde durch den Querschnitt des Leiters gehende Elektrizitätsmenge, wenn die Stromstärke = 1 Ampère ist.

$$1 \text{ Coulomb} = 1 \text{ Ampère} \times 1 \text{ Sekunde} = 10^{-1} \text{ CGS Einheiten der Elektrizitätsmengen.}$$

$$1 \text{ Ampèrestunde} = 1 \text{ Ampère} \times 3600 \text{ Sekunden} = 3600 \text{ Coulombs.}$$

$$1 \text{ Coulomb} = 0,32959 \text{ mg Cu} = 1,11815 \text{ mg Ag.}$$

Zur Zerlegung eines Grammäquivalentes einer Verbindung, also von 36,5 g HCl, 40 g NaOH, 170 g AgNO₃, = $\frac{159}{2}$ g CuSO₄ sind 96540 Coulomb erforderlich.

5. Das **Farad** ist die Maasseinheit der Capacität. Man versteht darunter die Capacität eines Kondensators, der durch einen Coulomb zum Potential von ein Volt geladen wird.

$$1 \text{ Farad} = \frac{1 \text{ Coulomb}}{1 \text{ Volt.}} = 10^{-9} \text{ CGS der Einheiten der Capacität.}$$

$$1 \text{ Mikrofard} = 10^{-6} \text{ Farad} = 10^{-15} \text{ CGS Einheiten der Capacität.}$$

6. Das **Joule** ist die praktische Einheit der elektrischen Energie = 1 Wattsekunde.

$$1 \text{ Joule} = 1 \text{ Volt Coulomb} = 10^7 \text{ Erg} = \frac{1}{9,81} \text{ Meterkilogramm.}$$

$$1 \text{ Joule} = 0,24 \text{ Gramm-Calorien} = 10314 \text{ Gr. cm.}$$

$$4,25 \text{ Joule} = 1 \text{ Gramm-Calorie.}$$

7. Das **Watt** ist die praktische Einheit der Arbeitsleistung.

$$1 \text{ Watt} = 1 \text{ Volt} \times \text{Ampère} = 10^7 \text{ Erg in der Sekunde,}$$

$$= \frac{1}{9,81} \text{ Meterkilogramm in der Sekunde.}$$

Weiterhin werden vielfach noch folgende Verhältnisszahlen gebraucht:

$$1 \text{ Dampfpferdestärke} = 75 \text{ Meterkilogramm in der Sekunde} = 75 \times 9,81 = 736 \text{ Watt.}$$

$$1 \text{ englische Pferdestärke (HP)} = 75,9 \text{ Meterkilogramm in der Sekunde} = 746 \text{ Watt.}$$

$$1 \text{ Wattstunde} = 1 \text{ Watt} \times 3600 \text{ Sekunden} = 3600 \text{ Joule.}$$

$$1 \text{ Kilowattstunde} = 1000 \text{ Wattstunden.}$$

In Betreff der gegenseitigen Einwirkung elektrischer Ströme hat Ampère folgende Gesetze aufgestellt:

1. Zwei parallel gerichtete Ströme oder zwei parallel gerichtete Theile eines Stromkreises ziehen einander an, wenn die Ströme nach derselben

Richtung fließen, oder sie stoßen einander ab, wenn sie nach entgegengesetzten Richtungen fließen.

2. Zwei Ströme oder zwei Theile eines Stromkreises, die sich unter einem Winkel kreuzen, ziehen einander an, wenn beide Ströme entweder nach dem Kreuzungspunkte hinfließen, oder wenn beide von dem Kreuzungspunkte fortfließen, oder sie stoßen einander ab, wenn der eine Strom nach dem Kreuzungspunkte hin, der andere Strom aber von dem Kreuzungspunkte fortfließt.

3. Die Kraft, die von zwei parallelen Strömen auf einander ausgeübt wird, ist dem Produkte aus den Stromstärken und der Länge der Stromleiter direkt, ihrem Abstände indirekt proportional.

Ein astatischer Leiter ist ein solcher, der aus zwei kongruenten Stromkreisen geformt ist, die von gleich starken, aber entgegengesetzten Strömen durchflossen werden, und der deshalb von gleichförmiger Wirkung nicht beeinflusst wird.

Ein adynamischer Leiter, der aus doppelt oder bifilar gewickelter Drahtleitung mit entgegengesetzter Stromrichtung in den beiden Drähten besteht, übt weder auf Magnete, noch auf elektrische Ströme eine Wirkung aus. Ein astatischer Leiter bleibt dagegen bei beweglicher Aufhängung nur in einem gleichförmigen Magnetfelde unbeweglich.

Die Betrachtung des elektrischen Widerstandes der Metalle wird im zweiten Bande eingehend erfolgen, desgleichen derjenige der Elektrolyte.

Nach dem Satze von Volta über die Spannungsreihe der Metalle lassen sich dieselben so anordnen, dass bei Berührung des einen mit vorhergehenden, immer das erstere elektropositiv, das andere elektronegativ geladen wird.

Thermoelektrische Ströme entstehen beim Erwärmen von Löthstellen zweier verschiedenen zusammengelötheten Metalle. Die Stromintensität kann mit steigender Temperatur wachsen oder bei Ueberschreiten eines gewissen Maximums fallen.

Die thermoelektrische Reihe für Temperaturunterschiede bis 100° ist folgende:

— Antimon	Silber	Messing
Eisen	Kupfer	Platin
Stahl	Blei	Neusilber
Zink	Quecksilber	+ Wismuth.

Unter Peltier-Effekt versteht man das Auftreten von Temperaturänderungen an den Löthstellen zweier verschiedenen Metalle beim Durchsenden von elektrischem Strom. Beim Durchgang des Stromes von Wismuth nach Antimon findet Abkühlung statt, umgekehrt Erwärmung.

Die von Clausius bezw. Arrhenius aufgestellte Hypothese über die elektrolytische Dissociation der Elektrolyte in wässriger u. s. w. Lösung lautet:

Die Elektrolyte sind in wässriger Lösung mehr oder weniger in ihre Ionen dissociirt und hierdurch ist die Stromleitung ermöglicht. Die Grösse der elektrischen Dissociation lässt sich ermitteln durch Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsbestimmungen.

Nach Vaubel sind die Ionen der Elektrolyte nur getrennt in Bezug auf die Gravitoaffinität, nicht aber hinsichtlich der Elektroaffinität.

Die hydrolytische Dissociation besteht in der Zerlegung von Salzen starker Basen mit schwacher Säure oder starker Säuren mit schwacher Base durch Wasser und dadurch bedingter alkalischer oder saurer Reaktion der Lösung.

Die Leitfähigkeit der Elektrolyte strebt mit der Verdünnung einem Maximum zu. Die von Ostwald gegebene Formel für das Verdünnungsgesetz

$$\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) v} = K,$$

in der α der Aktivitäts- oder Dissociationskoeffizient d. h. der Bruchtheil der dissociirten Moleküle, und v die Verdünnung und k eine Konstante ist, gilt nur für die weniger stark dissociirten Elektrolyte. Für die starken Basen und Säuren sowie die Salze daraus hat sie keine Geltung. Für dieselben gilt nach van't Hoff bezw. Vaubel die Formel

$$\frac{\alpha^3}{(1 - \alpha)^2 v} = K.$$

Kohlrausch's Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen lautet:

Die molekulare Leitfähigkeit eines Elektrolytes in verdünnter wässriger Lösung ist die Summe zweier Konstanten, welche von der Beschaffenheit seiner beiden Ionen bestimmt werden.

$$u + v = \lambda$$

u und v sind die Beweglichkeiten der beiden Ionen, λ ist das spezifische molekulare Leitvermögen.

Die mit Hilfe der von Hittorf gegebenen Ueberführungszahlen berechneten Wanderungsgeschwindigkeiten sind folgende:

K	= 0,00066 cm	H	= 0,00320 cm
NH ₄	= 0,00066 „	Cl	= 0,00069 „
Na	= 0,00045 „	NO ₃	= 0,00064 „
Li	= 0,00036 „	ClO ₃	= 0,00057 „
Ag	= 0,00057 „	OH	= 0,00181 „

Andere Werthe waren folgende

K	= 48	Cl	= 49		
NH ₄	= 47	Br	= 53	ClO ₃	= 40
Na	= 31	J	= 53		
Li	= 21	CN	= 50	C ₂ H ₃ O	= 23
Ag	= 40	F	= 30		
H	= 278	NO ₃	= 46		

Die von Hittorf bestimmten Ueberführungszahlen der Elektrolyte geben an, wie sich die Konzentration an Anode und Kathode beim Durchgange des Stromes ändert. Die Ueberführungszahlen sind bei grösserer Konzentration veränderlich und bei geringerer konstant und unabhängig von der Verdünnung.

Die absoluten Zersetzungsspannungen für verschiedene Ionen sind nach Nernst bezw. Wilsmore folgende:

K	(+ 2,21) Volt	Co	— 0,045	F	(— 2,24)
Na	(+ 2,54)	Ni	— 0,049	Cl	— 1,694
Ba	(+ 2,54)	Sn	< — 0,085	Br	— 1,270
Sr	(+ 2,94)	Pb	— 0,129	J	— 0,797
Ca	(+ 2,28)	H	— 0,277	O	— 1,396?
Mg	(+ 2,26)	Cu	— 0,606	OH	1,68
	+ 1,214?	As	< — 0,570	SO ₄	1,9
Al	+ 0,999?	Bi	< — 0,668	HSO ₄	2,6
Mn	+ 0,798	Sb	< — 0,743		
Zn	+ 0,493	Hg	— 1,027		
Cd	+ 0,143	Ag	— 1,048		
Fe	+ 0,063	Pd	< — 1,066		
Tl	+ 0,045	Pt	< — 1,140		
		Au	< — 1,356		

Nach den Untersuchungen von Le Blanc bezw. Glaser liegen die Zersetzungspunkte von angesäuertem Wasser bei 1,07 und bei 1,08 Volt. Auch bei 0,59 Volt soll sich, wenn auch weniger deutlich, ein wohl definirbarer Punkt der beginnenden Zersetzung finden. Auch bei Basen findet sich der Werth 1,67 bis 1,69 wieder. Dagegen haben die Salze der starken Basen mit starken Säuren eine Zersetzungsspannung von 2 bis 2,4 Volt.

Von B. Neumann¹⁾ sind in ihrer normalen bezw. gesättigten Salzlösung folgende Potentialsprünge bestimmt worden:

1) B. Neumann, Zeitschr. physik. Ch. **14**, 229, 1894.

Metall.	Sulfat.	Chlorid.	Nitrat.	Acetat.
Mg	+ 1,239	+ 1,231	+ 1,060	+ 1,240
Al	+ 1,040	+ 1,015	+ 0,775	—
Mn	+ 0,815	+ 0,824	+ 0,560	—
Zn	+ 0,524	+ 0,503	+ 0,473	+ 0,522
Cd	+ 0,162	+ 0,174	+ 0,122	—
Tl	+ 0,114	+ 0,151	+ 0,112	—
Fe	+ 0,093	+ 0,087	—	—
Co	— 0,019	— 0,015	— 0,078	— 0,004
Ni	— 0,022	— 0,020	— 0,060	—
Pb	—	— 0,095	— 0,115	— 0,079
H	— 0,238	— 0,249	—	— 0,150
Bi	— 0,490	— 0,315	— 0,500	—
As	—	— 0,550	—	—
Sb	—	— 0,376	—	—
Sn	—	— 0,085	—	—
Cu	— 0,515	—	— 0,615	— 0,580
Hg	— 0,980	—	— 1,028	—
Ag	— 0,974	—	— 0,055	— 0,991
Pd	—	— 1,066	—	—
Pt	—	— 1,140	—	—
Au	—	— 1,356	—	—

Die Lösungen von Wismuth, Antimon, Zinn enthielten freie Säure, deshalb sind die betreffenden Werthe nicht mit den anderen vergleichbar.

Nach der für den Potentialsprung an einer Elektrode giltigen Formel

$$\pi = \frac{RT}{n_e \varepsilon_0} \ln \frac{P}{p},$$

n der P den elektrolytischen Lösungsdruck, p den osmotischen Druck (22 Atmosph.), n_e die Anzahl der Valenzen, $\varepsilon_0 = 96540$ Coulomb bedeutet, haben Neumann bzw. Le Blanc¹⁾ die elektrolytischen Lösungsdrucke P berechnet und folgende Werthe erhalten:

Zink	=	$9,9 \times 10^{18}$	Atmosphären
Kadmium	=	$2,7 \times 10^6$	„
Thallium	=	$7,7 \times 10^2$	„
Eisen	=	$1,2 \times 10^4$	„
Kobalt	=	$1,9 \times 10^0$	„
Nickel	=	$1,3 \times 10^0$	„
Blei	=	$1,1 \times 10^{-3}$	„
Wasserstoff	=	$9,9 \times 10^{-4}$	„

1) Le Blanc, Elektrochemie 1896, 1. Aufl., 185 u. 186.

Kupfer	=	$4,8 \times 10^{-20}$	Atmosphären
Quecksilber	=	$1,1 \times 10^{-16}$	„
Silber	=	$2,3 \times 10^{-17}$	„
Palladium	=	$1,5 \times 10^{-36}$	„

Unter Ionisationswärme versteht Ostwald¹⁾ diejenige Wärmemenge, die beim Uebergang eines Metalles in den Ionenzustand frei wird. Die nachstehenden Zahlen gelten wegen der Unsicherheit der Versuchsdaten nur angenähert, wobei $K = 100 \text{ g cal. ist}$

		Für eine Valenz.
Kalium	+ 610 K	610 K
Natrium	+ 563 K	563 K
Lithium	+ 620 K	620 K
Strontium	+ 1155 K	578 K
Calcium	+ 1070 K	535 K
Magnesium	+ 1067 K	534 K
Aluminium	+ 1175 K	392 K
Mangan	+ 481 K	240 K
Eisen (Ferro)	+ 200 K	100 K
„ (Ferro in Ferri)	— 121 K	— 121 K
Kobalt	+ 146 K	+ 73 K
Nickel	+ 135 K	68 K
Zink	+ 326 K	163 K
Kadmium	+ 162 K	81 K
Kupfer (Cupri)	— 175 K	— 88 K
„ (Cupro)	— 170 K?	— 170 K?
Quecksilber	— 205 K	— 205 K
Silber	— 262 K	— 262 K
Thallium	+ 10 K	+ 10 K
Blei	— 10 K	— 5 K
Zinn	+ 20 K	+ 10 K

Die elektromotorische Kraft der gebräuchlichsten galvanischen Elemente ist folgende:

	Volt	Ohm
Daniell-Element	1,06	0,7
Grove- „	1,9	0,7
Bunsen- „	1,8	0,24
Chromsäure-Element	1,8—2,0	0,4?
Leclanché- „	1,48	0,25
Meidinger- „	1	9,9
Clark- „	1,453	4,9
Weston- „	1,025	—

1) W. Ostwald, Zeitschr. physik. Ch. **11**, 501, 1893.

Nach der Helmholtz'schen Formel berechnet sich die elektromotorische Kraft der Elemente in folgender Weise:

$$E = E_1 + \varepsilon T \frac{d\pi}{dT}$$

Hierbei ist E = Elektromotorische Kraft der Elemente,

E_1 = Chemische Energie,

ε = Elektrizitätsmenge, proportional E und E_1 ,

π = Potential der Elemente,

T = absolute Temperatur.

Die Berechnung der elektromotorischen Kraft eines galvanischen Elementes lässt sich in folgender Weise leicht bewerkstelligen.

Beim Daniell-Element gehen folgende Umsetzungen vor sich. Die Verbindungswärmen sind:

$$\text{Zn, SO}_4 = 79,495 \text{ Kal.}$$

$$\text{Cu, SO}_4 = 55,745 \text{ Kal.}$$

$$\text{Differenz} = 23,750 \text{ Kal.}$$

$$\frac{23,750 \cdot 4,25}{96540} = 1,05 \text{ Volt.}$$

Für andere Elemente lässt sich die Berechnung nicht in so einfacher Weise durchführen.

Die Untersuchungen von Nernst haben ergeben, dass man die Potentialdifferenz e zwischen Metall und Elektrolyt durch folgende Formel wiedergeben kann:

$$e = RT \ln \frac{P}{p}$$

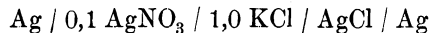
Hierin bedeutet p den osmotischen Druck der Ionen der Metalle in der die Elektrode bespülenden Lösung, und P ist eine dem betreffenden Metall eigenthümliche Konstante, seine elektrolytische Lösungstension. Ist $p = P$, so ist hier keine Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung vorhanden.

Man kann die elektromotorische Kraft eines Daniell-Elementes wiedergeben durch

$$E = RT \left(\ln \frac{P_1}{p_1} - \ln \frac{P_2}{p_2} \right),$$

worin sich P_1 und p_1 auf das Zink, P_2 und p_2 auf das Kupfer beziehen.

Beispiel: Ostwald bestimmte die elektromotorische Kraft der Kette



zu 0,51 Volt.

Bezeichnen wir mit c_1 die Konzentration der Silberionen im Silbernitrat und c_2 diejenige in der Chlorkaliumlösung, und beträgt $c_1 = 0,1$ g Ion pro Liter für die 0,1 normale Lösung, und c_2 würde bei 20^0 $1,1 \times 10^{-5}$ betragen, wenn kein KCl vorhanden ist (beträgt aber, da dies der Fall ist $(1,1 \times 10^{-5})^2 = 1,21 \times 10^{-10}$), so ergibt sich

$$\begin{aligned}
 RT \ln \frac{c_1}{c_2} &= 0,0001979 T \log^{10} \frac{c_1}{c_2} \\
 &= 0,0001979 \times 292 \log^{10} \frac{0,1}{1,21 \times 10^{-10}} \\
 &= 0,0577 (9 - \log^{10} 1,21) = 0,52 \text{ Volt}
 \end{aligned}$$

statt der 0,51 berechneten.

Die Kathodenstrahlen sind eigenartige Strahlen, die von der Kathode einer Hittorf'schen Röhre ausgesandt werden und die Eigenschaft haben, elektrisch erregend zu wirken. Ausserdem werden durch Kathodenstrahlen in zahlreichen Körpern der verschiedensten chemischen Konstitution chemische Prozesse und Lichtentwicklung hervorgerufen. Die weitere Untersuchung der Kathodenstrahlen hat schliesslich zur Entdeckung der Elektronen (s. vorher) geführt.

Kanalstrahlen sind nach Goldstein Strahlen, die in einer Hittorf'schen Röhre entstehen, welche durch eine durchlöcherete Kathode in zwei Theile getheilt ist, die nur durch die Löcher hindurch mit einander in Verbindung stehen. Nach Wien bestehen diese Kanalstrahlen aus positiv geladenen, fortgeschleuderten Teilchen.

Die Röntgen- oder X-Strahlen sind Strahlen, welche von den Wandungen der Hittorf'schen Röhre ausgestrahlt werden. Sie haben die eigenartige Fähigkeit undurchsichtige Stoffe zu durchdringen und wirken auf die photographische Platte. Die Durchdringbarkeit der Stoffe für Röntgenstrahlen steht im umgekehrten Verhältniss zur Dichte und zum Atomgewicht. Auch phosphorescenzerregend wirken Röntgenstrahlen.

Die Becquerelstrahlen, nach ihrem Entdecker Becquerel¹⁾ so genannt, sind zuerst bei Uranpräparaten beobachtet worden. Sie schwärzen die photographische Platte, werden von Papier, Holz und Metallen in mässiger Dicke nicht aufgehalten und machen die Luft zu einem Leiter der Elektricität. Sie wirken ozonisirend, färben Glas und Papier, bringen wie die Röntgenstrahlen auf der menschlichen Haut Entzündungen hervor und erzeugen an grünen Pflanzen Chlorose. Luft wird durch sie ozonisirt und Wasser aktivirt. Die betreffenden Präparate phosphoresciren. Die Phosphorescenz verhält sich jedoch wie die von Calciumsulfid, Mangansulfid, Chininsulfat u. s. w. Mit dem Aufhören der Phosphorescenz hört jedoch nicht die Eigenschaft auf, diese neuen Strahlen, die sog. Becquerelstrahlen, zu entsenden.

Die Becquerelstrahlen zeigen keine Brechung oder Polarisirung, dagegen werden sie aber vom Magneten abgelenkt.

Von Frau Curie wurde dieselbe Art von Strahlen ausser bei Uran und Verbindungen desselben auch beim Thorium gefunden, also den

¹⁾ Becquerel, Compt. rend. **122**, 501, 691, 1087.

Elementen mit dem höchsten Atomgewicht. Die Radioaktivität, wie jetzt der allgemein gebräuchliche Ausdruck für diese Erscheinungen lautet, veranlasste Frau und Herrn Curie¹⁾ sowie Giesel²⁾, Debierne³⁾ und K. A. Hofmann⁴⁾ zu neuen Untersuchungen. Das Ergebniss derselben ist, dass wahrscheinlich zwei neue Elemente, die sich leicht bei Baryum und Wismuth anlagern, vorliegen, nämlich Radium und Radioblei. Für die Existenz von Aktinium und Polonium sind noch keine hinreichenden Beweise gebracht worden.

Für das Radium ist das Atomgewicht 173,6—174,1 wahrscheinlich gemacht worden, hauptsächlich durch die Untersuchungen der Frau Curie. Hiernach wäre dasselbe als ein höheres Baryum anzusehen. Das Funkenspektrum zeigt nach Demarcay⁵⁾ ein charakteristisches Bild, wobei als wichtigste Linien folgende gemessen wurden:

$$\lambda \text{ 4826, 4683, 4533, 4436, 3814, 3649.}$$

Es enthielt noch eine Spur Baryum.

Erwähnt sei noch, dass das frisch hergestellte Chlorid sowie das Sulfat und Karbonat des Radiums erst nach einigen Tagen die volle Aktivität erreichen. Das Chlorid und Bromid zeigen Phosphoreszenz. Dieselbe verschwindet beim Zerfliessen der Krystalle.

E. Rutherford⁶⁾ fand, dass das Emanationsvermögen der Radiumpräparate mit Zunahme der Temperatur zunimmt, solange die Temperatur eine gewisse Grenze nicht überschreitet und konstant bleibt, solange die Temperatur konstant ist. Wenn dagegen die Temperatur über einen gewissen Grad steigt, so wird das Emanationsvermögen grösstentheils zerstört und kann nicht wieder hergestellt werden. Dorn beobachtete, dass das Emanationsvermögen in feuchter Luft vermehrt ist.

Das Radioblei ist von Hofmann und Strauss entdeckt und näher untersucht worden: Es findet sich im Uranpecherz, Bröggerit, Clevit, Samarskit, Uranglimmer und Euxenit und gelangt mit in die Bleifällungen. Das Radioblei hat ein Atomgewicht von etwa 171,96 und lässt sich durch Kathodenstrahlen reaktivieren. Es kann als das homologe Zinn angesehen werden.

Die Becquerelstrahlen der verschiedenen Stoffe sind nicht ganz identisch, indem die Durchdringbarkeit für verschiedene Substanzen verschieden ist. Den Röntgenstrahlen gleichen sie hierin, dass sie Phosphoreszenz erzeugen bei dem Baryumplatincyänurschirm sowie Calciumsulfid und Zinksulfid. Erzeugen die radioaktiven Stoffe an sich selbst Phos-

1) Frau und Herr Curie, Compt. rend. **127**, 177, 1216, **129**, 761, **131**, 382.

2) Giesel, Wied. Ann. 69, 91; Ber. **33**, 1665, 1900; Ber. **34**, 3569, 1901.

3) Debierne, Compt. rend. **129**, 594, **130**, 906.

4) K. A. Hofmann, Ber. **33**, 3126, 1900; **34**, 9, 407, 907, 1901.

5) Demarcay, Compt. rend. **129**, 717, **131**, 258.

6) G. Rutherford, Physik. Zeitschr. II, 429, 1901.

phorescenz, so senden sie dementsprechend weniger Becquerelstrahlen aus. Ausserdem vermögen radioaktive Stoffe auf dritten eine mehr oder minder lang andauernde Becquerelstrahlung zu induciren, eine Erscheinung, die dazu führte das betreffende Element an Stellen zu suchen, an denen es nicht vorhanden war, sondern nur den Einfluss seiner Wirkung zeigte. Man erhält z. B. einen radioaktiven Baryumsulfatniederschlag, wenn man die Lösung von Uransalz mit etwas Baryumchlorid und Schwefelsäure versetzt. Hierbei verliert das Uransalz so viel an Aktivität, als der Niederschlag absorbiert.

Erwähnt sei noch folgende Beobachtung von E. Bloch¹⁾ über die Einwirkung der radioaktiven Elemente auf das Selen. Der elektrische Widerstand desselben wird unter der Einwirkung der Lichtstrahlen, der ultravioletten und der Röntgenstrahlen stark vermindert; letzteres wurde von Perseau beobachtet. Die gleiche Wirkung äussern auch die Becquerelstrahlen, indem sie etwa wie diffuses Tageslicht wirken. So zeigte eine Selenzelle, die im Dunkeln einen Widerstand von 30 100 Ohm besass, bei der Einwirkung von diffusem Tageslicht ein Sinken von 800—1000 Ω , bei der Einwirkung einer Glühlampe in 50 cm Entfernung ein Sinken von 15 100 Ω , und bei der Bestrahlung von radioaktivem Baryum in 1 mm Abstand eine Abnahme von 800 Ω in einer Stunde; nach Entfernung der radioaktiven Substanz erreichte sie den Anfangswerth erst wieder nach zwei Stunden.

Von grösserem Interesse sind auch die Beobachtungen von P. Curie und A. Debierne²⁾, wonach die von einem Körper auf einen anderen übertragene Radioaktivität durch die Luft fortgepflanzt wird, im Vakuum dagegen findet keine Uebertragung statt, sondern nur wenn radioaktivirtes Gas vorhanden ist.

10. Magnetismus.

Der Magnetismus besteht in einer eigenartigen Erregung des Aethers, die in inniger Beziehung zum magnetischen Eisen u. s. w. steht. Diese Bewegung zeigt sich in zwei verschiedenen Erscheinungsformen an den Enden des betreffenden Materials. Man unterscheidet dieselben entsprechend den sich in gleicher Weise an den Polen der Erdkugel geltend machenden Bewegungen als Nordpol und Südpol. Es gilt hier der Satz:

Gleichnamige Pole stossen sich ab, ungleichnamige ziehen sich an.

1) E. Bloch, Compt. rend. **132**, 914, 1901; vgl. auch F. Himstedt, Annal. d. Physik **4**, IV, 531, 1901.

2) P. Curie u. A. Debierne, Compt. rend. **132**, 768, 1901.

Die Kraft, mit welcher dies geschieht, ist nach dem Coulomb'schen Gesetz direkt proportional den Massen und umgekehrt proportional der Entfernung.

Magnetisirt können werden Eisen als Metall und in Form einiger Erze, Nickel, Chrom.

Paramagnetische Körper sind solche, welche vom Magneten angezogen werden, wie z. B. Sauerstoff, Ozon.

Diamagnetische Körper werden vom Magneten abgestossen wie z. B. Wismuth, die meisten Flüssigkeiten, mit Ausnahme der Salzlösungen magnetischer Substanzen, ebenso die leuchtende Flamme und einige Gase, ausgenommen Sauerstoff und Ozon.

Durch Erwärmung wird die magnetische Kraft vermindert und durch Erhitzen auf genügend hohe Temperatur gänzlich aufgehoben.

Nur Stahl behält den Magnetismus permanent, so lange er ihm nicht durch Erhitzen entzogen wird, weiches Eisen ist nur so lange magnetisch, als es mit einem Magneten in Berührung ist.

Unter magnetischer Deklination wird der Winkel verstanden, den der durch die horizontal balancirte Magnetnadel bestimmte magnetische Meridian mit dem astronomischen bildet.

Magnetische Inklination ist die Abweichung, welche eine freie bewegliche Magnetnadel von der Horizontalebene erleidet.

Um die Magnetpole sind magnetische Wellen des Aethers vorhanden, deren Gesammtheit man als magnetisches Kraftfeld und deren einzelne Linien man als Kraftlinien bezeichnet.

Das von Lenz 1834 entdeckte Induktionsgesetz über die Wirkung eines Stromkreises auf ein Magnetfeld lautet:

Die Richtung der inducirten elektromotorischen Kraft bzw. des von dieser elektromotorischen Kraft erzeugten Stromes ist derartig für jede Veränderung des von einem Stromkreise umfassten Kraftstromes, bzw. der umfassten Kraftlinienzahl, dass der Bewegung entgegengewirkt wird.

Unter Hysteresis versteht man das Bestreben eines magnetisirten Eisens in dem Zustande, den es einmal eingenommen hat, zu verharren. Hierdurch tritt beim Entmagnetisiren eine Verzögerung ein, und Magnetisierungs- und Entmagnetisierungskurve zeigen nicht den gleichen Verlauf.

Nach Untersuchungen von Ch. P. Steinmetz¹⁾ hat die Hysteresis, das Zurückbleiben, die magnetische Trägheit ihre Ursache in Energieverlusten, die in Form von Wärme auftreten. Der betreffende Koëfficient variirt für

Schmiedeeisen	von	0,002	bis	0,0045
weichen Stahl	„	0,008	„	0,012
harten Stahl	„	0,025	„	0,082
Gusseisen	ungefähr	„	„	0,016.

¹⁾ Ch. P. Steinmetz, Elektrotechn. Zeitschr. 1892, 4 u. 39.

11. Lebenskraft.

Das Leben von Thier und Pflanze, die Art ihrer Entstehung u. s. w. unterliegen vielfach denselben Gesetzen, wie wir sie auch in der unorganischen Welt beobachten. Neben den hier thätigen Energiearten und stoffumsetzenden Wirkungen wohnt den belebten und sich fortpflanzenden Wesen eine besondere Kraft inne, über deren Natur wir noch fast vollständig im Unklaren sind. Ausser dem Wachsen, Gedeihen und Existiren überhaupt sind es besonders die geheimnissvollen Akte des Entstehens und Vergehens, die unsere Phantasie beschäftigen, deren Enthüllung uns als denselben Gesetzen unterliegenden Geschöpfen in intensivster Weise berührt.

Die Lebenskraft, mit welchem Namen wir diese in den belebten Wesen wirkende und schaffende Naturkraft nennen wollen, ist ihrer Natur nach noch nicht von uns erkannt. Wir beobachten nur ihre Wirkungen, In welcher Beziehung sie zu unserem geistigen Sein steht, auch das bleibt uns vorerst ein Räthsel. Ist sie, und dies scheint doch fast selbstverständlich, eine besondere Energieart, so unterliegt auch sie dem Gesetze von der Erhaltung der Kraft bzw. Energie. Sie kann also nach dem Tode des belebten Wesens nicht verschwinden, sie muss in irgend einer, wenn auch modificirten Weise weiter existiren.

Sicherlich werden mit der Erweiterung unserer Erkenntniss auf physiologischem Gebiete auch die Erfahrungen reicher werden über die Beziehungen, mit denen sich die anderen Energiearten wie Wärme, Licht, Elektrizität, chemische Affinität u. s. w. an den belebten Wesen äussern. Ob es uns aber je gelingen wird, bis zu den äussersten Grenzen der Erkenntniss der Lebenskraft vorzuschreiten, oder ob wir uns hier mit dem „Ignorabimus“ von Du Bois-Reymond bescheiden müssen, dürfen wir jetzt nicht zu entscheiden wagen.

Als Grundlage für die Beziehungen der Lebenskraft ist die Zelle zu betrachten. Diese kleinsten selbständigen Wesen bedingen den Aufbau der höher organisirten Formen, die Natur der Organe, überhaupt das ganze Geschöpf. Schon der Zelle wohnt ein Werden und Vergehen inne. Doch bestimmt immerhin die Natur der Umgebung die Art des Wachstums. Die Zelle kann sich in dieser oder jener Weise weiter entwickeln, sie kann es in normaler Weise thun, oder sie kann entarten.

Die Zelle muss als dynamisches Entwicklungscentrum angesehen werden, und haben Licht, Wärme und Gravitation nicht die Bedeutung dominirender Faktoren, sondern liefern nur die die Entwicklung ermöglichenden Bedingungen. Die Nothwendigkeit, differencirende Wechselbeziehungen aller oder wenigstens bestimmter Körpertheile unter einander anzunehmen, auf deren Wirksamkeit die Determinirung der einzelnen

Theile beruht, und über deren Art wir doch nichts aussagen können, muss als das Haupträthsel der Entwicklungsgeschichte angesehen werden ¹⁾.

12. Chemische Affinität.

Eintheilung.

In Bd. I Heft 2 der stereochemischen Forschungen hatte ich das letzte Kapitel der Valenz der Atome und der chemischen Affinität gewidmet. Ich habe dort bereits bezüglich der chemischen Affinität den Satz aufgestellt:

Die Atome in den Elementarmolekülen sowie die Moleküle in den Molekularassoziationen werden nachgewiesenermassen durch eine Kraft zusammengehalten, die direkt proportional den betreffenden Atom- bzw. Molekulargewichtszahlen ist.

Dieselbe, dem Massenwirkungsgesetz gehorchende Kraft übt auch ihren Einfluss aus bei allen anderen Verbindungen. Ihre Wirkung wird jedoch meist verdeckt durch den Einfluss anderer Kräfte, die thermischer, photochemischer, elektrischer oder magnetischer Natur sein können.

Mittlerweile ist mir der Nachweis gelungen, dass in vielen Fällen neben der anziehenden Wirkung, die durch die Masse der Atome bzw. Moleküle bedingt ist, wahrscheinlich nur eine elektrische Kraft in Frage kommen dürfte sowie eine nur die Bewegungsenergie oder Wärme betreffende. Nennen wir die erstere Energieart Gravitoaffinität, die zweite, dem Beispiele von Abegg und Bodländer folgend Elektroaffinität, und die dritte Thermoaffinität, so haben wir damit die chemische Affinität in Theile zerlegt. Während nun die Gravitoaffinität eine Grösse ist, die sich leicht aus dem betreffenden Atom- bzw. Molekulargewicht durch Multiplikation mit 1,122 — in mittleren Calorien ($K = 100 \text{ g cal.}$) erhalten lässt, weisen die Elektroaffinität und Thermoaffinität grosse Verschiedenheiten auf. Doch auch hier lässt sich mit Hilfe der thermochemischen Werthe, der Wärmetönungen der diesbezüglichen Reaktion, unter Berücksichtigung der thatsächlich obwaltenden Verhältnisse häufig der betreffende Werth erhalten.

Ich beabsichtige nun in den folgenden Kapiteln zunächst die Gravitoaffinität in ihrem Wesen und ihren sonstigen Beziehungen zu besprechen und alsdann in gleicher Weise die Elektroaffinität und die Thermoaffinität. Die Natur dieser drei Energiearten erlaubt eine solche Trennung.

¹⁾ Vgl. K. Heider, Das Determinationsproblem. Verh. deutsch. Zool. Gesellsch. 1900 45—97. J. Reinke, Ueber die in den Organismen wirksamen Kräfte. Verh. deutscher Naturf. u. Aerzte. Hamburg. 1901.

A. Gravitoaffinität.

Wie ich im vorigen Kapitel auseinandersetzte, ist die Gravitoaffinität der Theil der chemischen Affinität, der es nur mit der Masse, demgemäss mit dem Gewicht des Atoms und Moleküls zu thun hat. Indem dieser, durch die Thatsachen geforderte, neue Begriff eingeführt wird, ist damit ein Theil der chemischen Affinität auf das Newton'sche Gravitationsgesetz zurückgeführt worden.

Unstreitig gilt auch hier bei den chemischen Verbindungen der erste Theil dieses Gesetzes, dass die anziehende Wirkung, welche zwischen zwei Körpern ausgeübt wird, direkt proportional der Masse ist¹⁾.

Ich verweise nur auf die Beispiele, die ich schon an anderer Stelle vorgeführt habe, die ich nachher nochmals eingehender besprechen werde. Die Dissociationswärmen von J_2 und N_2O_4 stehen im direkten Verhältniss zu ihrem Gewicht.

$$J_2 : N_2O_4 = 254 : 92 = 285 : 104,9 \text{ (106).}$$

Die Gravitoaffinität tritt nun, soweit meine jetzigen Untersuchungen reichen, einmal in den eben erwähnten Dissociationswärmen, wozu auch die durch die Verdampfungswärmen sich ergebenden Zerlegungen von Molekularassocationen gehören, klar zu Tage. Dann finden sich unzweifelhafte Bestätigungen dieser Theorie bei bestimmten Reaktionen, wozu eine gewisse Zahl von Ausfällungen gehört. Dementsprechend ist die Eintheilung des Stoffes folgende:

- a) Wirkungswerth der einzelnen Valenzen.
- b) Reaktionswärmen bezw. Ausfällungen.
- c) Dissociationswärme.
- d) Grössere Molekularkomplexe und Kohäsion.
- e) Gesammtergebniss über die Untersuchungen über die Wirkung der Gravitoaffinität.

a) Wirkungswerth der einzelnen Valenzen.

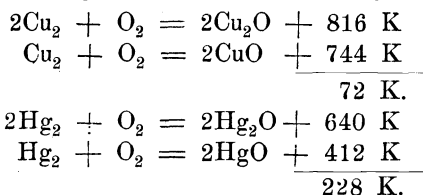
In meiner Arbeit „Ueber die Dissociationswärme der Elementarmoleküle²⁾“ gab ich bezüglich der bei der Bildung der Sauerstoffverbindungen von Kupfer und Quecksilber obwaltenden Verhältnisse folgende Schilderung:

Mir ist es gelungen, aus den bei der Bildung der Quecksilber-, bezw. Kupferoxydverbindung auftretenden Wärmetönungen die Wärmemenge zu

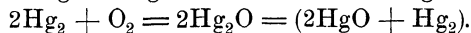
¹⁾ Vgl. hierzu auch Fürst B. Galitzin, Bull. de l'Acad. imp. des sciences de St. Pétersbourg (5) **3**, 1, 1895; Naturw. Rundschau **11**, 1895.

²⁾ W. Vaubel, Journ. pr. Ch. **55**, 542, 1897.

berechnen, die nöthig ist, um 1 Mol. Hg_2 , bezw. Cu_2 in die Atome zu zerlegen. Wir haben folgende Umsetzungsgleichungen:



Die hier auftretenden Differenzen geben an, eine wie grosse Wärmemenge frei wird bei der Trennung der Metallmoleküle in ihre Atome, oder es sind vielmehr, wie ich nachher zeigen werde, Verhältnisszahlen. Dabei wird, unter Begehung eines kleinen Fehlers, vorausgesetzt, dass bei der Bildung der Oxydverbindung ($\text{Hg} + \text{O}$) gerade so viel Wärme frei wird, als bei derjenigen der Oxydulverbindung ($\text{Hg}_2 + \text{O}$). Dass die Differenz zur Trennung der Metallmoleküle verwandt wird, ist sehr wahrscheinlich, da ja der für die Trennung des Sauerstoffmoleküls zu verwendende Betrag bei beiden gleichmässig auftritt. Diese Voraussetzung hat auch eine gewisse Berechtigung. Wir können z. B. annehmen, dass die Oxydulverbindung in folgender Weise zusammengesetzt ist:



Nimmt das Hg_2O noch ein Sauerstoffatom auf, so muss erst wieder eine Trennung von Hg und HgO stattfinden; alsdann haben wir aber dieselbe Reaktion, wie bei der Bildung des Oxyds. Dies alles gilt jedoch nur unter der Voraussetzung, dass das Sauerstoffatom in beiden Fällen gleichwerthige Schwingungen auszuführen vermag, was in Anbetracht des festen Aggregatzustandes der entstehenden Verbindungen als wahrscheinlich gelten kann, wobei anzunehmen ist, dass in der Verbindung Hg_2O die gegenseitigen Bewegungen der Hg -Atome und die daraus sich etwa ergebenden Störungen der Schwingungen des Sauerstoffatoms sehr geringfügige sind.

Die oben mitgetheilten Differenzen der Wärmetönungen der Oxyd- und Oxydulverbindungen stehen nun im Verhältniss der Atomgewichte:

$$\begin{array}{l} \text{Cu Hg} \\ 63 : 200 = 72 : 228. \end{array}$$

Für die Zerlegung des Jodmoleküls hat Boltzmann¹⁾ aus den von Crafts und Meier²⁾ beobachteten Daten der Dissociation des Dampf- molenküls die Zahl von 285 K. berechnet.

$$J_2 = 2J - 285 \text{ K.}$$

Vergleichen wir diese Zahl mit den obigen für die Zerlegung des Kupfer-, bezw. Quecksilbermoleküls gefundenen, so beträgt die für das

1) L. Boltzmann, Wied. Ann. **258**, 32. Vorl. über Gastheorie. Leipzig 1898.

2) Crafts u. Meier, Ber. **13**, 851, 1880.

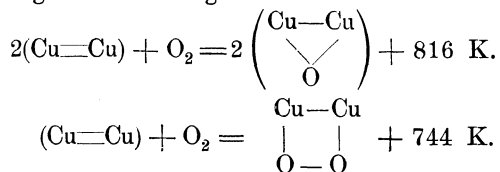
Jodmolekül berechnete Dissociationswärme das Doppelte der aus dem Atomgewicht zu berechnenden Verhältnisszahl. Da aber die Zersetzungsgrösse für das Jodmolekül auf hypothesenfreiem Wege erhalten worden ist, so müssen wir unsere Zahlen für Quecksilber und Kupfer verdoppeln. Um die doppelt so grosse Zahl für die Zersetzungswärme zu erhalten, können wir zunächst annehmen, dass das Molekül des festen, bezw. flüssigen Quecksilbers, bezw. des festen Kupfers aus zwei Atomen besteht. Findet nun die Bildung des Oxyduls in der Weise statt, dass Cu—Cu entsteht



und die des Oxyds in der Art, dass wir Cu—Cu erhalten, so müssen



wir also für das Oxydul und Oxyd in dem Metallmolekül je eine Valenz frei machen. Da aber der Vergleich nur für den Fall durchführbar ist, dass gleich viel Sauerstoff bei beiden Reaktionen zur Wirkung kommt, so haben wir folgende Gleichungen:



In jedem Kupfermolekül ist je eine Valenz gelöst worden. Da wir jedoch bei der Oxydulverbindung zwei Kupfermoleküle, bei der Oxydverbindung nur ein Kupfermolekül haben, so erhalten wir als Differenz diejenige Wärmemenge, welche nöthig ist, um eine Valenz von Cu = Cu, bezw. Hg = Hg zu lösen, und müssen demgemäss diese Grösse für die Trennung von zwei Valenzen, bezw. der Dissociation des Moleküls in die beiden Atome verdoppeln. Hätten wir für das Cu, bezw. Hg-Molekül eine grössere Anzahl von Atomen angenommen, so wären wir zu derselben Zahl gekommen. Ausserdem ist bei der Bildung der Oxydverbindung noch die Voraussetzung gemacht worden, dass das Sauerstoffmolekül vor der Reaktion völlig zerlegt worden ist. Alsdann ist jedoch immerhin noch eine kleine Differenz vorhanden.

Hier tritt zunächst die Frage in den Vordergrund, wie viel von der Anziehungskraft der Atome muss überwunden werden, wenn dieselben, die vorher in zwei Punkten, also mit zwei Valenzen, gebunden waren, nur noch mit einer Valenz, also in einem Punkte gebunden sind. Die Frage des Ueberganges der einfachen Bindung in doppelte und dreifache ist in Bezug auf das Kohlenstoffatom bereits von A. Naumann¹⁾ behandelt worden in seiner Abhandlung „Stereochemisch-mechanische

1) A. Naumann, Ber. 23, 477, 1890.

Betrachtungen über ein- und mehrfache Bindung der Atome und deren Uebergänge ineinander“.

Der Wichtigkeit der Sache entsprechend muss ich einen grossen Theil dieser Abhandlung hier folgen lassen. Sie lautet:

„Den nachfolgenden Ausführungen liegen ein paar einfache Vorstellungen zu Grunde. Die erstere dürfte im wesentlichen mit der ursprünglich 1875 von van't Hoff gegebenen übereinstimmen. Die zweite ist nur eine erweiternde Folgerung aus der ersteren nach der mechanischen Seite hin:

1. Die vier Anziehungsrichtungen des Kohlenstoffatoms sind gegen die Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet, dessen Mittelpunkt mit dem Schwerpunkt des Kohlenstoffatoms zusammenfällt.

2. Zur vollen grösstmöglichen Wirkung kommt die Anziehung, wenn die Anziehungsrichtungen mit der Verbindungslinie der Schwerpunkte, der Schwerpunktslinie, zweier an einander geketteten Atome zusammenfallen. Weichen dagegen die Anziehungsrichtungen von der Schwerpunktslinie ab, so kommt nur die in die Richtung der letzteren fallende Komponente der vollen Anziehung zur Wirkung für den Zusammenhalt der Atome.“

„Es bedeute s den im Mittelpunkt des Tetraeders liegenden Schwerpunkt des Kohlenstoffatoms, e die Eckpunkte des regulären Tetraeders, k die Mittelpunkte der Kanten, f die Mittelpunkte der Seitenflächen. Sind mehrere Schwerpunkte, Eckpunkte, Mittelpunkte der Flächen oder Kanten zu unterscheiden, so werden dieselben durch ss_1 ; e, e_1, e_2, e_3 ; f_1, f_2, f_3 ; $k, k_1 \dots$ bezeichnet.“

„Für die nachfolgenden Darlegungen kommen in Betracht die Strecke se , welche als Einheit gesetzt werden soll, die Linien sk und ek , sf und ef . Dieselben sind Katheten in den rechtwinkligen Dreiecken esk und esf mit der Hypotenuse se . Sie sind zugleich auch Kosinus bzw. Sinus der Dreiecksseite oder von $\angle esf$. Aus den Bestandtheilen des regulären Tetraeders leiten sich für die genannten Grössen auf geometrischem bzw. trigonometrischem Wege folgende Werthe ab:

$$se = 1,0000$$

$$sk = 0,5774 = \sqrt{\frac{1}{3}}$$

$$ek = 0,8165 = \sqrt{\frac{2}{3}}$$

$$sf = 0,3333 = \frac{1}{3}$$

$$ef = 0,9428 = \frac{2}{3}\sqrt{2}$$

$$\begin{aligned} \angle esk &= 54^\circ 44' 7''; \cos \angle esk = 0,5774; \sin \angle esk = 0,8165 \\ \angle esf &= 70^\circ 31' 43''; \cos \angle esf = 0,3333; \sin \angle esf = 0,9428. \end{aligned}$$

„Bei der einfachen Bindung zweier Kohlenstoffatome, bei welcher im Gleichgewichtszustande die Schwerpunktslinie ss_1 durch die sich berührenden Ecken der beiden Tetraëder geht, kommt die Anziehung zur vollen Wirkung. Dieser volle Betrag werde ausgedrückt durch die Länge der Linie se vom Schwerpunkt s zum Eckpunkt e , welche als Einheit gelten mag für die vorzunehmenden Vergleichen von anziehenden Kräften. Soll das einfach gebundene Atom in der Richtung der Schwerpunktslinie von dem anderen entfernt werden, so ist die anziehende Kraft 1 zu überwinden.“

„Bei der doppelten Bindung zweier Kohlenstoffatome, bei welcher im Gleichgewichtszustande die Schwerpunktslinie ss_1 durch die Mitte k der sich berührenden Kanten der beiden Tetraëder geht, kommt von jeder beteiligten Bindungseinheit se und se_1 nur die in die Richtung der Schwerpunktslinie fallende Komponente sk in Betracht für den Zusammenhalt der Atome. Sie ist 0,5774. Die darauf senkrechten Seitenkomponenten ek und e_1k heben sich in ihrer Wirkung auf, weil sie gleich und in ihrer Richtung entgegengesetzt sind. Demnach wirkt ein jedes Atom auf das andere mit der anziehenden Kraft $2 \times 0,5734 = 1,1548$. Bei der doppelten Bindung haften also zwei Atome stärker an einander als bei der einfachen, wenn sie in der Richtung der Schwerpunktslinie ss_1 von einander getrennt werden sollen, und ist hierfür die Kraft 1,1548 zu überwinden.“

„Bei der dreifachen Bindung zweier Kohlenstoffatome, bei welcher im Gleichgewichtszustande die Schwerpunktslinie ss_1 durch die Mitte f der sich berührenden Grundflächen der beiden Tetraëder geht, kommt von jeder einzelnen der drei Bindungseinheiten se , se_1 , se_2 nur die in die Richtung der Schwerpunktslinie fallende Komponente sf zur Wirkung für den Zusammenhalt der Atome. Sie ist 0,3333. Die drei Seitenkomponenten ef , ef_1 , ef_2 wirken nach dem Mittelpunkt f und halten sich das Gleichgewicht. Demnach wirkt jedes Atom auf das andere mit der anziehenden Kraft $3 \cdot 0,3333 = 1$. Diese Kraft ist zu überwinden bei der Entfernung eines Atoms von dem anderen in der Richtung der Schwerpunktslinie ss_1 .“

„Sonach ergibt sich folgende Stärke der Anziehung für eine einzelne Bindungseinheit bei der Vereinigung zweier Kohlenstoffatome:

bei einfacher Bindung	1,0000
„ doppelter „	0,5774
„ dreifacher „	0,3333.

Die Gesamtstärke der Anziehung eines Kohlenstoffatoms auf ein anderes ist:

bei einfacher Bindung	1 . 1,0000 = 1,0000
„ doppelter „	2 . 0,5774 = 1,1548
„ dreifacher „	3 . 0,3333 = 1,0000.

„Aus den drei letzten Werthen ergibt sich der Schluss, dass, wenn man zwei Kohlenstoffatome in den Schwerpunktsrichtungen von einander entfernen wollte, man bei einfacher und dreifacher Bindung genau die gleiche Kraft 1, bei doppelter Bindung dagegen eine grössere Kraft 1,1548 überwinden müsste. Der einschlägige Fall mag wohl seltener sich ereignen, dass nämlich genau in demselben Augenblick auf zwei oder gar drei Bindungsstellen mehrfach gebundener Atome andere Atome einwirken.“

„Die Aufhebung der einzelnen Bindungen findet unter folgenden Bedingungen für die Kraftbeträge K statt:

Uebergang der 3fachen Bindung in die 2fache:	$K > 0,3333$
„ 2 „ „ „ „ 1fache:	$K > 0,5774$
„ 1 „ „ „ „ 0fache:	$K > 1,0000$

„Diese Betrachtungen für vierwerthige Kohlenstoffatome lassen sich auch übertragen auf die Verbindungen der anderen vierwerthigen, der dreiwerthigen und der zweiwerthigen Atome je unter sich und mit beliebigen anderen mehrwerthigen, und zwar in der einfachsten und allgemeinen Weise, wenn man folgende Annahme zulässt:

Die Entfernungen der Angriffspunkte zweier Bindungseinheiten mehrwerthiger Atome sind ebenso gross wie bei dem Kohlenstoffatome, und der Schwerpunkt der Atome liegt ganz entsprechend demjenigen des Kohlenstoffatoms.“

Diese Ausführungen Naumann's sind von ganz ausserordentlichem Interesse für die Weiterentwicklung der Betrachtungen über die Gravitoaffinität und die Veränderungen, die durch die Verschiedenheit der Bindungen hervorgerufen werden. Die Berechnungen von Naumann gelten natürlich nur für solche Elemente, bei denen die Lage der Schwerpunkte und der Verbindungspunkte aller Valenzen eine gleiche ist wie bei dem Kohlenstofftetraeder. Also auch hier ergibt sich eine direkte Abhängigkeit von der Atomform, denn diese ist es, die die Lage des Schwerpunktes und der Valenzen bestimmt.

Bisher hatte ich immer für die Berechnung der Dissociationswärmen den Faktor 1,122 zu Grunde gelegt. Derselbe ergab sich, wie ich schon vorher erwähnte, aus der von Boltzmann für das Jodmolekül berechneten Dissociationswärme:

$$\frac{285}{254} = 1,122.$$

Also abgesehen von der Art der Bindung und der Lage der Schwerpunkte ergab sich für die Bestimmung der Dissociationswärme der Satz:

„Man hat das Atom- bzw. Molekulargewicht mit einem Faktor zu multipliciren, der nicht viel von 1 verschieden ist, um direkt die Dissociationswärme in $K = 100$ g cal. zu erhalten.

Da wir es beim Cu_2 - bzw. Hg_2 -Molekül mit Doppelbindung zu thun haben, so würden wir den hier erhältlichen Werth in der Weise reduciren müssen, wie es die Verhältnisszahlen von Naumann angeben, um zu dem Faktor für einfache Bindung zu gelangen. Die Zahlen für Cu und Hg waren nun, abgesehen von der Erklärungsweise,

$$\text{Cu} : \text{Hg} = 63 : 200 = 72 : 228.$$

$$\frac{72}{63} = 1,15; \quad \frac{228}{200} = 1,15.$$

Der für doppelte Bindung erhältliche Faktor ist also $= 1,15$ und wunderbarer Weise direkt gleich dem von Naumann für zweifache Bindung berechneten Faktor.

Dieser seltsame Zufall ermöglicht es uns also bei einfacher Bindung durch Multiplikation mit 1 direkt aus dem Atom- bzw. Molekulargewicht die Anzahl von K ($K = 100$ g cal.) zu erhalten, die zur Abtrennung aus einem zweiatomigen Molekül nothwendig sind.

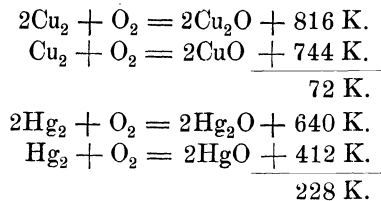
Bei zweifacher Bindung gilt der bereits von Naumann berechnete Faktor 1,1547 und bei dreifacher der Faktor 1. Auch dies gilt nur für zweiatomige Moleküle; bei mehratomigen Molekülen liegen die Verhältnisse, wie ich später auseinandersetzen werde, etwas anders.

Für das Jodmolekül hat Boltzmann den Werth 285 K als Dissociationswärme berechnet. Dies ergibt, wie oben erwähnt wurde, den Faktor 1,122. Derselbe liegt dem Faktor für doppelte Bindung, wie er sich aus den Zahlen bei Cu, Hg und auch N_2O_4 ergibt, nämlich 1,15 so nahe, dass es wohl angebracht erscheinen mag, auch hier an Stelle von 1,122 die Zahl 1,1547 zu setzen; denn es ist immerhin möglich, dass kleinere Fehler in der Beobachtung eine derartige Abweichung bedingen. Oder aber die Lage des Schwerpunktes zu den Valenzen ist eine andere als beim Kohlenstofftetraëder, wodurch alsdann aber auch die Annahme einer einfachen Bindung an Stelle der doppelten im Molekül J_2 nicht unmöglich erscheinen könnte.

Durch diese Unterscheidungen zwischen einfacher, doppelter und dreifacher Bindung und dem dadurch bewirkten Einfluss auf die Grösse der Gravitoaffinität ist natürlich die ganze Sachlage in etwas erschwert, da wir eigentlich bei Beurtheilung der Dissociationswärmen immer erst die Frage untersuchen müssen, welche Art der Bindung vorliegt. Bei einigen wird die Entscheidung eine sehr schwierige sein. Zum Glücke ist der Faktor 1,1547 nicht allzu verschieden von 1, als dass wir grössere Fehler begehen könnten, wenn wir uns über die Art der Bindung täuschen. Vielfach werden uns da zunächst Analogieschlüsse helfen müssen. Eine

Hauptschwierigkeit wird erst eintreten, wenn wir es mit Elementen zu thun haben, bei denen die Lage des Schwerpunktes zum Anknüpfungspunkt eine sehr verschiedene von der beim Kohlenstofftetraëder und verwandten Elementen ist. Jedenfalls liegt aber wahrscheinlich bei sehr vielen Elementen das Anlagerungsfeld in gleicher Weise zum Schwerpunkt wie beim Kohlenstofftetraëder.

Es erübrigt noch, in diesem Kapitel das Auftreten der Dissoziationswärme in der Differenz der Bildungswärmen der Sauerstoffverbindungen von Cu und Hg zu erklären. Die betreffenden Zahlen waren folgende:



Unter der Annahme eines zweiatomigen Moleküls bei Cu und Hg haben wir bei der Oxydulbildung folgende Werthe neben der Verbindungswärme zu berücksichtigen:

Zur Trennung von je einer Valenz in 2 Mol Cu_2 werden verbraucht $\frac{2 \cdot 63 \cdot 1,1547}{2} = 63 \cdot 1,1547$ K. Dagegen werden gegenüber der Oxydbildung gewonnen $2 \cdot 63 \cdot 1,1547$ K, indem hier 2 Atome mehr in Wirksamkeit treten. Im ganzen haben wir also hier:

$$2 \cdot 63 \cdot 1,1547 - 63 \cdot 1,1547 = + 63 \cdot 1,1547.$$

Bei der Oxydbildung haben wir dagegen die Loslösung von 2 Atomen Cu von einander. Hierfür sind nöthig $2 \cdot 63 \cdot 1,1547$.

Wir erhalten also als Gewinn bei der Oxydulbildung einen Werth, der gleich

$$2 \cdot 63 \cdot 1,1547 - 63 \cdot 1,1547 = 63 \cdot 1,1547 = 72 \text{ K ist.}$$

Diese Rechnung ergibt somit unter der Voraussetzung, dass bei der Oxydation des Cu bezw. Hg zu Oxydul bezw. Oxyd unter Berücksichtigung gleicher Mengenverhältnisse gleich grosse Wärmetönungen auftreten und unter Zurechnung der abweichenden Umstände, eine vollständige Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung.

Das Gleiche gilt natürlich für die Differenz der Bildung von HgO und Hg_2O .

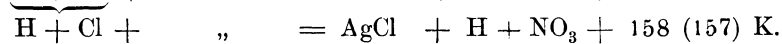
b) Reaktionswärmen bei Ausfällungen.

Noch bei einer Reihe anderer Umsetzungen hat sich ein Resultat ergeben, welches sehr für die Wirkung der Gravitoaffinität spricht. Es

sind das eine Anzahl von Fällungsreaktionen, bei denen direkt aus dem Molekulargewicht des ausfallenden Körpers sich die betreffende Wärmetönung ergibt. Allerdings wird ja häufiger über die Wahl des zu verwendenden Faktors Unklarheit herrschen, aber da müssen eben Analogieschlüsse helfen.

Ueber den Grund, warum hier solche Wärmetönungen auftreten, wie sie direkt dem Molekulargewicht entsprechen, wird in dem Kapitel über die Elektroaffinität noch Weiteres mitgetheilt werden. Hier sei nur kurz darauf hingewiesen, dass bei der elektrolytischen Dissociation der Stoffe in wässriger Lösung eine Trennung der Ionen insoweit statt hat, als sie der Gravitoaffinität entspricht. Die Elektroaffinität geht bei der Ausscheidung eines Stoffes als der Summe zweier Ionen auf die noch vorhandenen Ionen über. Ich habe den Nachweis¹⁾ hierfür für die bei der Neutralisation der starken Säuren mit den starken Basen eintretende Vereinigung der Ionen von OH und H zu H₂O führen können, und auch die bei den Ausfällungen auftretenden Erscheinungen sprechen unzweideutig dafür, dass hierbei nur die Gravitoaffinität in Frage kommt. Folgende Beispiele werden dies beweisen.

I. Halogensilberverbindungen.



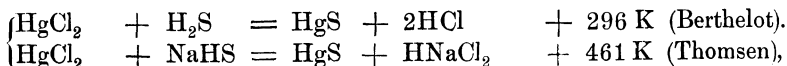
Also bei der Fällung von gelöstem Silbernitrat mit KJ, KBr oder HCl erhalten wir Werthe, die direkt dem Molekulargewicht entsprechen.

Bildungswärmen

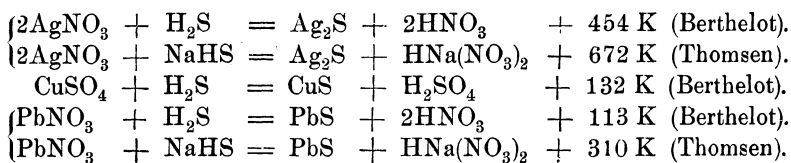
	Mol.-Gew.	beob.	ber. (Faktor 1,122)	ber. (Faktor 1,222 nur f. Halogen, für Ag Faktor 1).
AgJ	235	264	263,7	250,5
AgBr	188	201	210,9	197,7
AgCl	143,5	158	161,0	147,8

Die Uebereinstimmung ist in Anbetracht des Umstandes, dass die elektrolytische Dissociation des Silbernitrats wahrscheinlich bei den fraglichen Reaktionen eine unvollständige (etwa ²/₃ der des KBr, KJ und HCl) war, eine befriedigende.

II. Schwefelmetalle.



¹⁾ Vgl. hierzu W. Vaubel, Chem. Ztg. **23**, 764, 1899, **24**, 35, 371, 1900.



Zunächst muss darauf hingewiesen werden, dass die Sicherheit der Resultate darunter leidet, dass sich, wie z. B. beim Kupfer sehr leicht Sulfide anderer Zusammensetzung als der erwarteten bilden, dann aber es auch wiederum Sulfide giebt wie z. B. beim Cadmium, deren Löslichkeitsverhältnisse es sehr schwierig machen, genaue Werthe zu erhalten.

Bei den Fällungen mit Natriumhydrosulfid haben wir es einmal mit der weitgehenden hydrolytischen Spaltung dieses Körpers zu thun, dann mit der Erscheinung, dass jeglicher Ueberschuss an NaHS dazu führen wird, grössere Mengen der durch die Reaktion frei gewordenen Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure zu neutralisiren, als der Reaktion entsprechen. Dadurch erscheinen die mit NaHS erhaltenen Werthe viel grösser als die mit H_2S , wozu noch kommt, dass H_2S als schwache Säure elektrolytisch wenig dissociirt ist.

Für die mit H_2S erhaltenen Werthe ergibt sich folgende Zusammenstellung:

	Mol.-Gew.	Wärmetönung	
		beob.	ber. Fakt. 1,15
HgS	232	296	266,8
Ag ₂ S	248	454	285,2
CuS	95	132	109,3
PbS	238	113	273.

Wir haben also hier nur bei Quecksilber und Kupfer eine Annäherung zu verzeichnen. Auffallend gross sind die nach den entgegengesetzten Richtungen liegenden Differenzen beim Silber- und beim Bleisulfid. Sicherlich haben wir es beim Bleinitrat mit komplexen Ionen zu thun, deren Zerlegung Energie beansprucht. Beim Silbersulfid dagegen könnte die grössere Wärmetönung durch Aneinanderlagerung mehrerer Moleküle Ag_2S neben noch vorhandenen Einzelmolekülen bewirkt werden.

Die Annäherungen, die bei Kupfer und Quecksilber sich zeigen, beweisen wiederum, dass die Verhältnisse bei diesen beiden Metallen ziemlich einfach liegen. Viel verwickelter ist dagegen das Verhalten des Bleis und verwandter Metalle. Eine diese Erscheinung aufklärende Hypothese ist vorerst noch nicht gut möglich, aber sicherlich zu erreichen.

Einige andere Beispiele für Ausfällungen sollen späterhin noch in einem anderen Kapitel besprochen werden. Dabei ist es dann auch nothwendig, auf die hier angeführten Umsetzungen nochmals zurückzukommen.

c) Dissociationswärmen.

In zwei Beispielen habe ich bereits früher gezeigt, dass die Dissociationswärmen, sobald gleichartige Theile zur Trennung gelangen, in direktem Verhältniss zum betreffenden Gewichte der zu trennenden Körper stehen.

So hat Boltzmann¹⁾ Rechnungen über die Dissociationswärme von Joddampf und Stickstofftetroxyd ausgeführt, die sich auf die Annahme von empfindlichen Bezirken der im Molekül verbundenen Atome sowie unter Berücksichtigung der dann möglichen Konstellationen ergeben. Unter Zugrundelegung der von Deville und Troost²⁾ und Naumann³⁾ über Dissociation der Untersalpetersäure und die von Fr. Meier und Crafts⁴⁾ über Dissociation des Joddampfes erhaltenen Versuchsergebnisse berechnete Boltzmann für die Dissociationswärme

$$\begin{array}{r} \text{von 1 Gr. mol. N}_2\text{O}_4 \text{ 135,5 K.} \\ \text{„ 1 „ „ J}_2 \text{ 285,3 K.} \end{array}$$

Aus der Dissociation des N_2O_4 Moleküls hatten Berthelot und Ogier berechnet, dass zur Zerlegung des Moleküls N_2O_4 in 2NO_2 106 K nöthig sind. Aus meinen Zahlen berechnet sich in vorzüglicher Uebereinstimmung damit

$$\begin{array}{r} \text{J}_2 : \text{N}_2\text{O}_4 \\ 254 : 92 = 285 : x; X = 104,9, \end{array}$$

während nach der Berechnung Boltzmann's 135,5 K verbraucht werden.

Diese Uebereinstimmung lässt nun den Schluss zu, dass bei sämtlichen associirten Körpern die Dissociationswärme im direkten Verhältniss zum Molekulargewicht steht. Dies musste sich aber dann in der Verdampfungswärme offenbaren. Das ist in der That der Fall.

Durch Division mit der Zahl 1,12 oder vielleicht besser 1,15 in die durch Abzug der für die Ueberwindung des Atmosphärendruckes nöthigen Wärmemenge reducirte Verdampfungswärme erhält man Associationsfaktoren, die mit den von Ramsay und Shields sowie Eötvös aus der Oberflächenspannung erhaltenen sowie mit den von J. Traube durch Anwendung des molekularen Ko-Volums berechneten Zahlen in hinreichender Uebereinstimmung stehen. Einige Ausnahmen finden leicht ihre Erklärung.

Zur näheren Erläuterung seien nachfolgend einige der erhaltenen Werthe nebeneinander gestellt. Eine ausführliche Besprechung findet noch

1) Boltzmann, Vorl. über Gastheorie 1898. Leipzig. Bd. II, 192; vgl. auch W. Vaubel, Journ. pr. Ch. **55**, 542, 1897, **57**, 337, 1898.

2) Deville u. Troost, Compt. rend. **64**, 237, 1807, **86**, 332, **86**, 1395, 1878.

3) A. Naumann, Thermochem. 115—128.

4) Fr. Meier u. Crafts, Ber. **13**, 851, 1880.

späterhin in dem Kapitel über die Bestimmung und Berechnung des Molekulargewichtes statt:

Associationsfaktoren organischer Verbindungen:

nach Vaubel: nach Eötvös, Ramsay: nach J. Traube:

u. s. w.:

		unkorrig.	korrig.	
CH_3OH	3,28	3,41	2,53	1,79 ₁₅
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2,74	2,74	1,80	1,67 ₁₅
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH n.}$	2,36	2,25	1,70	1,66 ₁₅
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH iso.}$	2,33	2,86	2,00	1,53 ₁₅
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH (n. diiso)}$	2,12	1,95	1,53	1,54 ₁₅
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	2,08	1,97	1,54	1,53 ₁₅
HCOOH	2,84	3,61	2,41	1,80 ₁₅
CH_3COOH	2,3	3,62	2,32	1,56 ₁₅
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	2,17	1,58	1,35	1,39 ₁₅
$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	1,85	1,36	1,23	1,23 ₁₅

Die hier erzielte Uebereinstimmung kann zunächst als eine befriedigende angesehen werden. Die für das Wasser obwaltenden Verhältnisse werden in einem besonderen Kapitel besprochen. Hier sei nur erwähnt, dass für das Wasser sich bei dem Siedepunkt eine Molekulargrösse von $(\text{H}_2\text{O})_{4,4}$ berechnet und dieselbe in Uebereinstimmung mit den Resultaten von Ramsay sowie den krystallographischen Beziehungen und der Neutralisationswärme zu $(\text{H}_2\text{O})_6$ ergänzt werden muss¹⁾.

d) Grössere Molekülkomplexe und Kohäsion.

Bei den zweiatomigen Molekülen bzw. bimolekularen Molekülkomplexen mit gleichartigen Komponenten ist, wie die Beispiele J_2 , Cu_2 , Hg_2 und $(\text{NO}_2)_2$ zeigen, die Entscheidung leicht, dass sich die zusammenhaltende Energie aus der Wirkung jedes einzelnen Bestandtheiles ergibt, insofern als bei einer Dissociation die anziehende Wirkung jedes einzelnen Atoms bzw. Moleküls überwunden werden muss, in Summa also 2.

Bei Molekülkomplexen dagegen, die aus mehreren Komponenten bestehen, ist die Frage ungleich schwieriger, und zwar sind da verschiedene Umstände massgebend. Zunächst wird eine Entscheidung darüber zu treffen sein, ob auch Atome bzw. Moleküle, die gar nicht miteinander direkt verbunden sind, trotzdem auf einander einwirken, wenn sie nur zu demselben Komplex gehören.

Diese Frage wird in dem Sinne zu entscheiden sein, dass wir annehmen bei einer Dissociation muss jedes einzelne Glied von einer grösseren Masse, die gleich der Summe der übrigen Glieder = n ist, getrennt werden.

1) W. Vaubel, Zeitschr. angew. Ch. 15, 395, 1902.

Es muss somit, da der Rest ja als ganze, zusammenhängende Masse wirkt, einmal die anziehende Wirkung des Einzelgliedes sowie auch die des Restes überwunden werden. Getreu dem Grundsatz: Die anziehende Wirkung ist der Masse direkt proportional, müssen wir also annehmen, zur Abtrennung jedes einzelnen Gliedes sind nöthig

$$n \times \text{Gew. Kal. für 1. Glied}$$

und somit

$$n^n \times \text{Gew. Kal. für } n. \text{ Glieder}$$

Um also z. B. die Dissociationswärme eines einzelnen H_2O Moleküls aus dem Komplex $(\text{H}_2\text{O})_6$ zu erhalten, müssen wir die für ein Molekül H_2O einzusetzende anziehende Wirkung mit sechs multipliciren.

Wir erhalten also hierfür $6 \cdot 18 \cdot 1 = 108 \text{ K.}$, während die verfügbare Verdampfungswärme $80,02 \text{ K}$ betrug. Ich habe bereits in dem Kapitel über die Dissociationswärmen angeführt, warum wir trotzdem annehmen dürfen, dass wir es beim flüssigen Wasser mit den Mol. $(\text{H}_2\text{O})_6$ zu thun haben. Dort erhalten wir unter Zugrundelegung des Faktors 1,12 die Zahl 4,4 für den Siedepunkt. Nehmen wir den Faktor 1, so ergibt sich

$$\frac{89,02 - 7}{18} = \frac{82}{18} = 4,56$$

Indem wir das Beispiel des flüssigen Wassermoleküls $(\text{H}_2\text{O})_6$ beibehalten, wollen wir auch gleichzeitig die Frage nach der Valenz der Bindung erörtern. Da wir dem Sauerstoff Vierwerthigkeit zuerkennen, so bleiben in dem Dampfmoekül des Wassers noch je zwei Valenzen zur Verfügung, zur Anknüpfung an andere Moleküle. Um sechs derartige Moleküle unter vollständiger Absättigung der Valenzen mit einander zu verbinden, muss jedes Einzelmolekül mit zwei benachbarten Molekülen in Verbindung stehen. Es kommt somit hier immer nur je 1 Valenz zur Wirkung. Wir können also bei dem flüssigen Wassermolekül nur die Voraussetzung machen, dass hier einfache Bindungen vorliegen, dass also nach den Ausführungen über die Valenzwerthe nur der Faktor 1 in Frage kommen kann.

Nehmen wir dagegen ein anderes Beispiel, das Kohlenstoffmolekül. Soweit sich der Bau dieses Moleküls a priori beurtheilen lässt, werden die Kohlenstofftetraëder nicht zu kompletten Massen vereinigt sein, denn wie sollte man sonst die Durchsichtigkeit beim Diamanten einerseits und die elektrische Leitfähigkeit beim Graphit andererseits erklären wollen. Vielmehr muss angenommen werden, dass sich die Kohlenstoffatome vorbehaltlich der Möglichkeit einer Rotation im Molekül selbst so anordnen werden, dass die Tetraëderspitzen abwechselnd nach oben und unten gerichtet sind wie im Benzolkern. Dies würde einer Mittellage entsprechen, die wir unserer Betrachtung zunächst einmal zu Grunde legen dürfen. Es erhebt sich nun die Frage, mit was für einer Bindung haben wir es hier zu thun. Jedes Kohlenstoffatom, das im Inneren des Komplexes

steht, ist mit je drei Kanten an die benachbarten angelagert, jedes aussenstehende, wenn wir uns ein vollständig ausgefülltes Schema denken von vielleicht 24 Atomen (siehe später), mit je zwei Kanten.

Gerade hier dürfte die Entscheidung wohl ein schwierigeres Problem sein. Gehen wir von den Ecken aus, so ist jedes aussen- und innenstehende Kohlenstoffatom mit je drei Ecken an andere angelagert, dabei sind die äusseren Ecken der aussen stehenden Atome nur je einmal in Beschlag genommen, jede andere aber durch je sechs Atome (vgl. die für das Graphitmolekül später gegebene Figur). Man kann sich in diesem Falle wohl dadurch helfen, dass man annimmt, die hier vorliegende Bindung ist gleich der im Benzolkern, so dass je drei Valenzen jedes Kohlenstoffatoms abgesättigt sind. Da aber trotz der Absättigung in drei Valenzen keine echte dreifache Bindung nach den Voraussetzungen *Naumann's* vorliegt, so müssen wir in diesem Falle, wo die Lagerung mit Benutzung der Kanten stattfindet, nur Doppelbindung annehmen und dürfen demgemäss zur Berechnung der Grösse des Moleküls nur den Faktor 1,1574 verwenden.

Diese Ausführungen haben gezeigt, dass die Lösung jedes einzelnen Falles nur unter Beachtung sämtlicher obwaltenden Umstände erfolgen kann. Eine Schablone zu benutzen, würde häufig zu Fehlern führen. Die Atomform besonders wird in hervorragender Weise berücksichtigt werden müssen. Immerhin können allzu grosse Fehler auch bei Unkenntniss eines Faktors nicht gemacht werden, da die Umstände insofern günstig liegen, als die Verhältnisszahl für einfache und dreifache Bindung = 1., die für zweifache Bindung aber nicht allzusehr davon verschieden = 1,1574 ist.

Nachdem ich die Besprechung der Molekülkomplexe an einzelnen Beispielen durchgeführt habe, liegt wohl die Frage nahe, wodurch ist die Kohäsion überhaupt und wodurch ist die Grösse derselben bedingt.

Bei den gasförmigen Körpern tritt bei sehr starker Annäherung der Moleküle auch die Kohäsionskraft in Wirksamkeit, deren Grössenverhältniss bei dem gewöhnlichen Zustand so gering ist, dass dieselbe vernachlässigt werden kann. Nähert sich dagegen das Gas dem Flüssigkeitszustande, so nimmt dieser Faktor nach und nach einen Werth an, der nicht mehr unberücksichtigt gelassen werden darf.

Demgemäss hat *van der Waals* in seiner berühmten Zustandsgleichung die für das *Boyle-Mariotte'sche* Gesetz entsprechende Formel

$$p \cdot v = 1$$

in der Weise variirt, dass er sowohl p in gewissem Sinne abändert, indem er hierzu einen die Kohäsion darstellenden Summanden fügt, sowie ebenso eine Korrektur des Volums vornimmt, indem er das thatsächliche Molekularvolum berücksichtigt. Seine Gleichung lautet für 0^0

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = 1.$$

Wenngleich diese Formel nicht den Thatsachen in absoluter Weise entspricht und demgemäss die verschiedensten Verbesserungen vorgeschlagen worden sind, muss sie doch in sehr vielen Fällen als Ausdruck der schärfsten Annäherung an die Wirklichkeit angesehen werden.

Die Ursache der Kohäsion wird selbstverständlich auch hier durch das allgemeine Massengesetz, wie es für die Gravitation gilt, bedingt. Wir können aber auch hier die Annahme machen, dass die anziehende Wirkung umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung ist; van der Waals hat hierfür das Quadrat des Volums eingesetzt.

Bei den flüssigen Körpern ist der Einfluss der Massenwirkung schon ein weit beträchtlicherer. Auch kommen hier vielfach schon grössere Komplexe in Wirksamkeit, ich erinnere nur an das vorher erwähnte Beispiel vom Dampfmolekül des Wassers H_2O und dem Flüssigkeitsmolekül $(H_2O)_6$. Selbstverständlich wird hier der grössere Komplex auch eine sechsmal grössere Wirkung auf seine Umgebung ausüben können, als ein einzelnes Molekül. Immerhin sind die Bewegungen in den Flüssigkeitsmolekülen noch so lebhaft, dass eine direkte Aneinanderlagerung verhindert wird.

Bei den festen Körpern, wo sich vielfach Molekülkomplex an Molekülkomplex lagert, wird es einmal darauf ankommen, wie gross der einzelne Komplex ist, dann wie die weitere Aneinanderlagerung anderer Komplexe erfolgen kann, ob nur mit einer Ecke, Kante oder Fläche oder mit der Fläche des gesammten Moleküls oder nur einzelner Theile. Man wird den Grundsatz aufstellen können, je mehr die Flächenaneinanderlagerung ganzer Moleküle möglich ist, umso inniger wird der Zusammenhalt sein; ich denke hierbei hauptsächlich an die Metalle. Da die Konfiguration des Molekularkomplexes durch die der Einzelatome bedingt ist, so wird auch die Aneinanderlagerung in der einen Richtung inniger erfolgen können als in der anderen, wobei noch die Möglichkeit des Ineinandergreifens verschiedener Zacken in Rücksicht gezogen werden kann. Aus der Verschiedenheit des Aufbaues in verschiedener Richtung erfolgt eine Verschiedenheit der Kohäsion in den einzelnen Durchschnitten und demgemäss eine Verschiedenheit der Spaltbarkeit in regelmässig aufgebauten Gebilden, in den Krystallen. Auch die Mannigfaltigkeit des Zusammenhalts gegen Druck, Zug, Torsion etc. ergibt sich aus der Verschiedenheit des Aufbaues bzw. aus der Verschiedenheit der Atomform. Hätte man es nur mit würfelförmigen Gebilden zu thun, so müsste die Kohäsion unter der Voraussetzung gleicher Dichte der Einzelatome überall dieselbe sein. Da jedoch die Verschiedenheit des chemischen Verhaltens und die Grösse des Atomgewichtes einen Unterschied in der Atomform bedingt, ist hier eine grosse Mannigfaltigkeit zu erwarten, und man wird einen richtigen Einblick erst dann erhalten, wenn für die betreffenden Elemente die passende Atomform gefunden ist.

e) Gesammtergebniss der Untersuchungen über die Wirkung der Gravitoaffinität.

Nachdem ich in dem vorigen Kapitel gezeigt, wo das Princip der Gravitoaffinität klar zu Tage tritt, und wo seine Verwendung zu anscheinend der Wirklichkeit entsprechenden Resultaten führt, ist es wohl angebracht, das Gesammtergebniss der Uebersichtlichkeit halber nochmals kurz zusammen zu fassen.

1. Die Gravitoaffinität ist der Theil der chemischen Affinität, deren Wirksamkeit durch die Masse bezw. durch das Gewicht des betreffenden Atoms oder Moleküls bedingt ist.

2. Die Gravitoaffinität zeigt in ihrer Wirksamkeit dasselbe Verhalten wie die Gravitation, d. h. die Gravitoaffinität ist direkt proportional der Masse. Ob sie umgekehrt proportional der Entfernung ist, bedarf erst noch der Untersuchung.

3. Der Beweis für die direkte Proportionalität von Gravitoaffinität und Gewicht ist durch die Untersuchungen über die Dissociationswärmen sowie die Reaktionswärmen bei Ausfällungen erbracht worden.

Beispiele waren:

		Mol.-Gew.	Dissociationsw.	
			beob.	ber.
J_2	$= 2J$	254	285	285
N_2O_4	$= 2NO_2$	92	106	104,9
Cu_2	$= Cu - Cu$	$\frac{1}{2} 63 \times 2$	72	72
Hg_2	$= Hg - Hg$	$\frac{1}{2} 200 \times 2$	228	228

		Reaktionswärme	
		beob.	ber.
AgJ	93,5	264	263,7
AgBr	188	210,9	197,7
AgCl	143,5	158	161
HgS	232	296	266,8
CuS	98	132	109,3

4. Die Untersuchungen über die Werthigkeit der einzelnen Valenzen eines Atoms haben nach A. Naumann ergeben, dass bei allen Elementaratomen, bei denen das Anlagerungsfeld in gleicher Weise wie bei dem Kohlenstofftetraëder gestaltet ist, und bei denen die Entfernung des Schwerpunktes von dem Angriffspunkt dieselbe ist wie bei dem Kohlenstofftetraëder, folgende Verhältnisszahlen gelten. Die Masse des Atoms wirkt

bei einfacher Bindung in der Grösse 1	
„ zweifacher „ „ „ „	1,1548
„ dreifacher „ „ „ „	1.

Also hier tritt der zweite Theil des Newton'schen Gesetzes, dass die Gravitation umgekehrt proportional der Entfernung sei, noch nicht in analoger Form in die Erscheinung, denn wir haben es hier mit den Verhältnissen zu thun, die in der Entfernung 0 statthaben, da in allen diesen Fällen eine direkte Berührung stattfindet.

5. Dieser Umstand ermöglicht es auch, die Molekulargrösse grösserer Komplexe zu berechnen, da hier die Wirkung der Entfernung noch nicht zu Tage tritt, weil sich die Atome innig berühren.

6. Die Kohäsion ist insofern nur von der allgemeinen Massenwirkung der Gravitation verschieden, als bei ihr ebenfalls eine innige Berührung der Theilchen vorausgesetzt wird, und diese ist wiederum bedingt durch den molekularen Aufbau bezw. die Atomform. Gravitoaffinität und Kohäsion, sowie auch die Gravitation entstammen denselben Ursachen, aber die ersteren unterscheiden sich von der Gravitation dadurch, dass sie in der Entfernung 0 wirken, letztere dagegen in einer Entfernung überhaupt ohne innige Berührung.

7. Seltsamer Weise lässt sich die Dissociationswärme u. s. w. direkt in 100 g cal. erhalten, indem man das Atomgewicht, bezw. Molekulargewicht mit 1, 1,1548 oder 1 multipliziert. Diese Erscheinung ist vielleicht in gleicher Weise ein Zufall wie z. B. auch das wirkliche Atomvolum des Kohlenstoffes, wie es sich aus einem regulären Tetraëder mit der Seite 1 berechnet = 0,1179 ist.

B. Elektroaffinität.

Einleitung.

Sein grosses Werk „Die Lehre von der Elektrizität“ beschliesst Gustav Wiedemann mit den Worten:

„Gelingt es noch weiter, die elektrischen Phänomene auf Bewegungen des Aethers zurückzuführen, so würden nicht nur zwei grosse Gebiete der Physik zu einem einzigen verschmolzen, sondern wir hätten alle physikalischen Erscheinungen nur allein auf die Bewegungen zweier Arten von Materie, der Moleküle und der Atome der Körper und der Aethertheilchen, zurückgeführt.“

Mit diesen Worten ist auch deutlich der Weg gekennzeichnet, den auch ich in dem zweiten Theil dieser Arbeit über die chemische Affinität zu gehen habe. Indem wir den elektrisch leitenden Körpern entsprechend

der Anzahl der Valenzen einen gewissen Bestand von Elektronen zuerkennen, haben wir auch damit die Wirkung eines anderen Theiles der chemischen Affinität, der Elektroaffinität, festgelegt.

Die Elektroaffinität regelt die Beziehungen zwischen den Elektronen und den Atomen bezw. den Ionen. Da die Elektronen als zu den positiv geladenen Theilchen, also den Metallen und Wasserstoff u. s. w. zugehörig erkannt worden sind, könnten wir den Unterschied zwischen elektro-positiv und elektro-negativ folgendermassen formuliren. Elektro-positiv sind die Theilchen, welche sich mit Elektronen zu verbinden vermögen bezw. bei denen die betreffende Anlagerungsform der Aequivalenz derartig ist, dass sie Aethertheilchen, entsprechend den für die Elektronen beobachteten Bedingungen, auszusondern im Stande sind. Wir nehmen also an, wie wir auch früher und durch verschiedene Untersuchungen wahrscheinlich gemacht haben, dass die Elektronen bestimmte Aethertheilchen sind, denen infolge ihrer Lagerung zu den betreffenden Atomen eine entsprechende Bewegung mitgetheilt werden kann.

Elektronegativ sind dann die Atome bezw. Ionen selbst, denen die Fähigkeit zukommt, sich mit elektropositiven Theilchen zu vereinigen. Denn vorerst spricht nichts für die Annahme, dass es auch elektronegativ geladene Elektronen giebt, wie Nernst geneigt ist, anzunehmen. Wie wir später sehen werden, genügt auch die bisher gemachte Annahme vollständig zur Erklärung der weiteren Beziehungen.

Leitfähigkeit der Leiter erster Klasse.

Wir wissen, dass die verschiedenen Stoffe sich durch grössere oder geringere Durchlässigkeit für Licht auszeichnen. Man kann von durchsichtigen und undurchsichtigen Stoffen sprechen. Es hat sich nun als weitere Regel gezeigt, dass die durchsichtigen Stoffe nicht durchlässig für den elektrischen Strom sind, dass aber die undurchsichtigen Körper den elektrischen Strom leiten. Dementsprechend können wir uns zwei verschiedene Hypothesen über die Leitfähigkeit der Leiter erster Klasse machen.

Wir können annehmen, dass die Fähigkeit der Fortpflanzung des elektrischen Stromes an den molekularen Bau der Leiter erster Klasse gegenüber den Nichtleitern geknüpft sei oder aber durch das Vorhandensein von Elektronen und die dadurch vorhandene Möglichkeit der Fortpflanzung des elektrischen Stromes durch Fortbewegung derselben bedingt sei.

Betrachten wir zunächst die Verschiedenheit des molekularen Aufbaues der Leiter erster Klasse gegenüber den Nichtleitern. Durch die Betrachtungen von Maxwell und von von Helmholtz sind wir dahin gelangt, die Fortpflanzung der elektrischen und magnetischen Ströme auf Gleichungen zurückzuführen, welche mit denen

zweier aufeinander senkrechten Lichtschwingungen völlig identisch sind. Es liegt daher nahe, die elektrischen und magnetischen Strömungen auf entsprechende Bewegungen der Lichtstrahlen zu reduciren.

Der Unterschied zwischen den verschiedenartigen Elektrizitätswellen wird ähnlich dem einer fortschreitenden und einer stehenden Welle sein. In dem die stehende Welle nur ein Fortschreiten einer Bewegung darstellt, ist für sie das geeignetste Medium ein völlig elastischer Körper, wie ihn der Aether unter gewöhnlichen Umständen darstellt, wo also die Bewegung ohne jegliche Reibung stattfindet. Bei der fortschreitenden Bewegung der elektrischen Welle wird dagegen die Elasticität des Aethers ein fortwährendes Hinderniss sein und dieselbe bald gänzlich vernichten. Doch sind auch die mit besonderer Anpassung erzeugten Hertz'schen Wellen nur auf gegenüber der Ausbreitung der Lichtwelle verhältnissmässig geringe Entfernung nachweisbar, obgleich sie zu den stehenden Wellen gehören,

Die elektrischen Ströme, wie sie sonst meist vorliegen, pflanzen sich also nur in geringere Entfernung und in mässigem Umfange im Lichtäther fort, da eben hier die Elasticität des Aethers der Ausbreitung entgegensteht. Nehmen wir ihm diese Elasticität in mehr oder weniger vollkommener Weise, so ist ein Fortschreiten der Welle eher möglich. Eine derartige Verminderung der Elasticität des Aethers findet in den Leitern erster Klasse statt, sei es durch Kondensation auf den Molekülen und Atomen, sei es durch die Störungen, die deren Spitzen, Ecken und Kanten der Entwicklung elastischer Eigenschaften entgegenbringen. Wir haben es hier also mit einem zähen Körper zu thun, dessen Zähigkeit nicht wie bei dem elastischen Aether mit dem Fortschreiten der Welle derselben einen immer grösseren Widerstand entgegengesetzt, sondern einmal überwunden unberücksichtigt gelassen werden kann.

Diese Umwandlung des elastischen Aethers in eine zähe Masse kann, wie ich vorher angegeben habe, auf zweierlei Weise geschehen, einmal durch Kondensation, dann aber auch durch die Vorsprünge der Atome und Moleküle. Betrachten wir die Leiter erster Klasse näher im Gegensatze zu den Nichtleitern, so findet sich hier ein bemerkenswerther Unterschied. Fast alle merklich die Elektrizität leitenden Körper sind undurchsichtig, die Nichtleiter dagegen durchsichtig. Damit ist aber auch der Nachweis geliefert, dass nicht die Kondensation des Aethers auf den Molekülen die alleinige Ursache des Unterschiedes zwischen Leiter und Nichtleiter sein kann. Auch die Bewegungen der Atome und Moleküle mit dem mit ihnen verbundenen Aether sind nicht der Grund der Verschiedenheit; denn wir haben z. B. im Graphit und im Diamant zwei Stoffe, die aus dem gleichen Element aufgebaut sind, ja die Molekulargrösse ist wahrscheinlich nicht verschieden von einander. Trotz des verschiedenen molekularen Aufbaues, den wir in ihnen ihrer Krystallform etc. wegen annehmen müssen, können wir doch nicht behaupten, dass die

Unterschiede in der Konsistenz des Aethers sowie der Einfluss der sich in beiden bewegenden gleichartigen Atome geltend macht, ein so verschiedener sein kann, um den Unterschied zu erklären. Nein, die Verschiedenheit kann nur im molekularen Aufbau liegen und demgemäss in dem ausser dem kondensirten Aether noch vorhandenen. Im Graphit muss der Aether seine Elasticität theilweise eingebüsst haben oder vielmehr die in ihm wohnende Elasticität, die durch seine Natur bedingt ist, kann nicht zur Wirksamkeit kommen. Dies ist jedoch nur dann möglich, wenn die Anordnung der Ecken und Kanten derartig ist, dass die Elasticität so stark vermindert ist, dass ihr Vorhandensein mehr oder weniger vernachlässigt werden kann. Eine Anordnung, wie sie bei den durchsichtigen Körpern vorhanden ist, muss dagegen dem Aether die Elasticität wenigstens in einer Richtung verbürgen. Das dürfte jedoch nur durch eine derartige Anordnung der Moleküle gelingen, die dem Fortschreiten der Lichtwelle eine geradlinige Ausbreitung ermöglicht. Wir kommen demgemäss zu folgendem Satze:

Leiter der Elektrizität besitzen eine derartige Anordnung der Atome und Moleküle, dass die geradlinige Ausbreitung der Lichtwelle unmöglich ist, die Elasticität des Aethers demgemäss derartig geschwächt ist, dass sie undurchsichtig sind. Dagegen ist dem Aether durch die entgegenstehenden Ecken und Kanten die Möglichkeit gegeben als zähe Flüssigkeit zu wirken, so dass die Fortpflanzung des elektrischen Stromes mit grösserer oder geringerer Vollkommenheit möglich ist.

Nichtleiter der Elektrizität besitzen geradlinige Kanäle, deren Aether seine Elasticität in grösserem oder geringerem Maasse bewahrt hat; sie sind daher durchsichtig, aber aus demselben Grunde auch Nichtleiter der Elektrizität.

Selbstverständlich giebt es auch hier Uebergänge, wie das Verhalten verschiedener Krystalle gegenüber elektrischen, magnetischen und optischen Einflüssen in verschiedener Richtung zeigt. Schon das Hervorbringen von polarisirtem Lichte beweist, dass auch die Ausbreitung der Lichtstrahlen häufig nur in einer ganz bestimmten Art und Weise möglich ist.

Diesen Ausführungen entsprechend habe ich auch den Molekülen des Graphits und Diamants die bereits durch die Krystallform bedingte Art der Ausbildung gegeben. Ich glaube damit hinreichend den Unterschieden Rechnung getragen zu haben und verweise im übrigen auf das später in betreff des Kohlenstoffmoleküls Gesagte.

„Bezüglich des Widerstandes, den die Leiter erster Klasse der Fortbewegung des Stromes entgegensetzen, sei Folgendes gesagt. Ein elektrischer Strom kann zu überwinden haben:

1. Den Ohm'schen Widerstand des Drahtes, der immer vorhanden ist und sich dem Strome entgegenstellt.

2. Die Selbstinduktion, wenn der Strom veränderlich ist.

3. Gegenelektromotorische Kräfte von elektrostatischem Ursprunge, wenn elektrische Ladungen in der Nachbarschaft des Drahtes oder auf dem Drahte vorhanden sind.

Diese beiden letzteren Widerstände können negativ werden und suchen dann den Strom zu verstärken.“

„Vergleichen wir hiermit die Widerstände, welche sich der Bewegung eines Fahrzeuges auf einer Strasse entgegensetzen.

1. Der Ohm'sche Widerstand ist analog der Reibung.

2. Die Selbstinduktion korrespondirt mit der inneren Trägheit des Fahrzeuges; sie ist also nur zu berücksichtigen beim Schluss und beim Oeffnen des Stromes.

3. Endlich die Kräfte elektrostatischen Ursprunges entsprechen der Wirkung der Schwerkraft, die überwunden werden muss bei Aufwärtsbewegung auf einen Berg und welche die Fahrt beschleunigt bei der Abwärtsbewegung.“ (G. Wiedemann.)

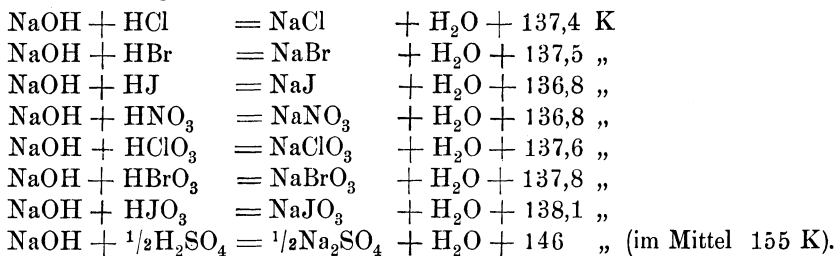
Wir haben es hier hauptsächlich nur mit dem der Reibung vergleichbaren Ohm'schen Widerstand zu thun. Wird der Weg eng und schmal, so wird die Fortbewegung infolge der vielen Anstösse, die überall erfolgen, langsamer. Durch den öfteren Anprall findet aber auch Umwandlung in Wärme statt. In dünnen Drähten wird demgemäss der Strom bedeutend geschwächt, dagegen die Temperatur des Drahtes erhöht.

Inbetreff der Fortpflanzung des Stromes in den Leitern ist noch der Umstand von Bedeutung, dass derselbe nur in den oberflächlichen Schichten seinen Weg nimmt und nur in geringe Tiefen eindringt. Die Ursache dieser Erscheinung mag einmal darin liegen, dass der Widerstand im Inneren ein erheblich viel grösserer sein wird als an der Oberfläche. Ist es nur die äusserste Oberfläche, welche sich hauptsächlich an der Leitung theilnimmt, so fällt eine grosse Quantität von widerstrebenden Theilchen damit fort. Auch vermögen die entgegenstehenden Faktoren, die Moleküle, leichter nach aussen, wo keine erhebliche Kraft entgegenwirkt, gedrängt zu werden, während im Inneren noch die ganze umgebende Masse der kohärenten Bestandtheile zur Seite bewegt werden muss. Der Strom sucht sich den am leichtesten gangbaren Weg, und der ist an der Oberfläche.

Den vorher gemachten Annahmen entsprechend, folgern wir, dass der elektrische Strom bei seiner Fortpflanzung in den Leitern erster Klasse in einer Fortbewegung der Elektronen von einer Valenz des einen Atoms zu der eines anderen besteht. Der fortschreitenden Bewegung geht eine richtende voraus, dieselbe kann ebenfalls an der Oberfläche am leichtesten erfolgen.

Neutralisationswärme und elektrolytische Dissociation¹⁾.

Bekanntlich ist die Neutralisationswärme der sog. starken Basen bei der Absättigung mit starken Säuren eine annähernd konstante Grösse. Diese Thatsache ist bereits von Jul. Thomsen aufgefunden worden. Ich theile folgende von ihm beobachteten Werthe mit (K = 100 g cal.):



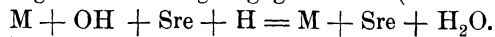
Aehnliche Werthe erhält man, wenn man NaOH durch KOH etc. ersetzt. Mit Recht hat man darauf hingewiesen, dass die Reaktion, die hier in Frage kommt, nur eine Vereinigung der Ionen OH und H bedeutet. Indem diese sog. starken Basen und Säuren als nahezu vollständig elektrolytisch dissociirt anzusehen sind, findet eine Vereinigung von Metall-Ion und Säure-Ion nicht statt, sondern nur eine solche der anderen Ionen. Diese bewirkt also die Konstanz der Neutralisationswärme (137—138 K). Daraus folgt aber weiter, dass bei allen anderen Neutralisationen, bei denen die elektrolytische Dissociation = 0 ist, eigentlich nichts vor sich gehen kann, was Energie frei macht, denn alsdann müsste sich dies in der Neutralisationswärme offenbaren. Entspricht diese der Grösse der elektrolytischen Dissociation, was mit allen übrigen Beobachtungen übereinstimmt, so müssen die übrigen Bestandtheile unverändert neben einander bestehen. In der That ist es G. Platner²⁾ vor kurzem gelungen, unter Benutzung dieser sich logischer Weise ergebenden Folgerungen die Lösungswärmen einer grösseren Anzahl von Salzen zu berechnen, indem er eben annahm, dass bei dem Lösen von Salzen in Wasser zunächst eine Spaltung in Base und Säure eintrete, z. B. bei Al_2Cl_6 in $\text{Al}_2(\text{OH})_6 + 6 \text{ HCl}$. (Die Zerlegungswärme von H_2O in H und OH nimmt er = $341 = \frac{683}{2}$ K an). Die Neutralisationswärme setzt er dann gleich der thatsächlich beobachteten. Der nicht elektrolytisch gespaltene Antheil bleibt unverändert. Die so durch Berechnung erhaltenen Zahlen stimmen mit den beobachteten überraschend gut überein.

Wir haben es also bei den Lösungen von Salzen mit folgenden Erscheinungen zu thun:

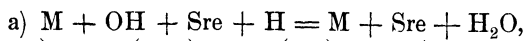
1) Vgl. W. Vaubel, Chem. Ztg. 1899, 23, Nr. 75.

2) G. Platner, Elektrochem. Zeitschr. 1898/99, 5, 201.

1. Vollständig elektrolytisch dissociirte Salze haben sich nach folgendem Vorgang gebildet (M = Metall):



2. Unvollständig oder gar nicht elektrolytisch dissociirte Salze zeigen nachstehendes Bild:



b) MOH + SreH bestehen unverändert neben einander.

Ueberwiegt nun, wie dies wohl hierbei meist der Fall ist, „die Stärke“ des einen Bestandtheiles, so haben wir eine sog. hydrolytische Dissociation mit folgenden Unterabtheilungen:

3. Alkalisch reagirende Salze enthalten dann in mehr oder minder überwiegender Menge das System $\underbrace{M + OH} + SreH.$

4. Sauer reagirende Salze enthalten in überwiegender Menge das System MOH + $\underbrace{Sre + H}.$ Hierbei können nun selbstverständlich alle möglichen Uebergänge stattfinden.

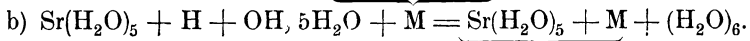
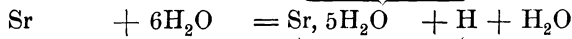
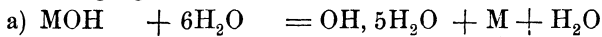
Nach Feststellung dieser Thatsachen erhebt sich die Frage: Warum ist die Neutralisationswärme bei den elektrolytisch stark oder nahezu vollständig dissociirten Salzen 137—138 K und nicht 341 K, was der Vereinigung von OH und H, allerdings nicht im Ionen-Zustand, entsprechen würde nach der Gleichung: $H_2 + O = H_2O + 683$ K. Das Hydroxyl der Base und der Wasserstoff der Säure hatten vorher nichts mit einander zu thun, und trotzdem werden bei ihrer Vereinigung nur 137—138 K frei. Man sieht, die Frage führt uns zu derjenigen, worin eigentlich die elektrolytische Dissociation besteht. Ich glaube, diese Frage für die elektrolytische Dissociation in Wasser gelöst zu haben. Dazu bedurfte ich jedoch einer weiteren Hypothese. Die Berechnungen über die Dissociationswärmen der Elementarmoleküle und die Molekularassociation flüssiger Körper haben ergeben, dass die Kraft, mit der die Moleküle bzw. Molekülkomplexe in diesen Körpern zusammengehalten werden, im direkten Verhältniss zum Atom- bzw. Molekulargewicht steht. Durch Multiplikation mit 1 bzw. 1,122 erhält man die Anzahl der Kalorien, welche nöthig sind, um die anziehende Kraft des betr. Atoms und Moleküls zu überwinden. Für das Wassermolekül ergab sich durch diese mit Hilfe der Verdampfungswärme durchgeführte Berechnung die Molekulargrösse in flüssigem Zustande zu $6H_2O.$ Dieser Molekülkomplex $(H_2O)_6$ wird also bei der Verdampfung in 6 Mol. H_2O zerlegt. Dazu sind 726 K oder, auf 1 Mol. H_2O berechnet, 121 K nöthig.

1) W. Vaubel, Journ. prakt. Chem. 55, 542, 1897, 57, 337, 1898.

In Wirklichkeit beträgt die molekulare Verdampfungswärme des Wassers nur 96 K, wobei noch ein kleiner Theil zur Ueberwindung des Atmosphärendruckes verwendet wird.

Im flüssigen Wassermolekül sind $6\text{H}_2\text{O}$ zu $(\text{H}_2\text{O})_6$ vereinigt, und diese $6\text{H}_2\text{O}$ werden dann mit einer Kraft zusammengehalten, die gleich 726 K zu setzen ist, so dass auf 1 Mol. H_2O 121 K kommen.

Die elektrolytische Dissociation beruht, wie ich in Band II noch näher ausführen werde, in der Anlagerung eines Ions an einen Theil des Wassers. Nehmen wir an, das Anion ersetze im Wasser Molekülkomplexe $(\text{H}_2\text{O})_6$ bei der elektrolytischen Dissociation ein H_2O , so ergibt sich hieraus folgender Vorgang bei der Dissociation bzw. Neutralisation:



Die bei der Neutralisation stattfindenden Wärmetönungen sind also:

Negativ

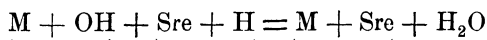
$$(\text{H}_2\text{O})_5, \text{OH} = -120,05$$

Positiv

$$\begin{array}{rcl} \text{OH}, \text{H} & = & 20,2 \\ (\text{H}_2\text{O})_5, \text{H}_2\text{O} & = & 121,3 \\ \frac{1}{6}(\text{H}_2\text{O})_6 & = & 121,3 \\ \hline & & 262,8 \\ & & - 120,05 \\ \hline & & 142,75 \end{array}$$

Wir erhalten also in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen aus diesen Umsetzungen eine Wärmetönung von 142,75 K (beob. 138—142 K).

Indem ich so den schon früher von mir aufgestellten Satz zu Grunde legte, dass die Atome in den Molekülen bzw. die Moleküle in den Molekülkomplexen neben der meist auftretenden Wirkung anderer Energiearten mit einer Kraft zusammengehalten werden, die direkt proportional den betreffenden Gewichten ist, erhebt sich die weitere Frage: Sind mit der von mir oben durchgeführten Trennung und Vereinigung der einzelnen Bestandtheile der in Reaktion tretenden Molekülkomplexe des Wassers alle Verhältnisse der in der Gleichung



sich abspielenden Vorgänge erschöpft? Wie ich schon vorher darauf hinwies, ist dies nicht der Fall. Denn die Ionen OH und H

hatten vorher gar nichts mit einander zu thun, und deshalb wird bei ihrer Vereinigung nicht nur dieser eine in Frage kommende Faktor sich geltend machen, sondern auch der andere, der die Grösse der elektrischen Ladung wiedergibt. Als weiterer Schluss ergäbe sich hieraus: Die elektrische Ladung der Hydroxyl- und Wasserstoff-Ionen muss bei der Neutralisation auf die Metall- und Säure-Ionen übergehen. Demgemäss muss auch die zur Zersetzung von Salzen nöthige Spannung diejenige der entsprechenden Säuren und Basen überragen. In der That lehrt ein Vergleich die Richtigkeit dieser Folgerung. Nach den Untersuchungen von Le Blanc¹⁾ zeigen die meisten Basen und Säuren einen Zersetzungspunkt, der bei ca. 1,67 bis 1,68 V. liegt, und der von keinem derartigen Stoffe überschritten wird. Nur von den Säuren giebt es mehrere, die einen niederen und unter einander verschiedenen Zersetzungswerth zeigen. Die Salze der Alkalien und Erdalkalien dagegen, die von stark dissociirten Säuren mit dem maximalen Zersetzungspunkt stammen, wie die Sulfate und Nitrate, zeigen wiederum annähernd denselben Zersetzungspunkt, rund 2,20 V. Die Chloride, Bromide, Jodide haben niedrigere Zersetzungspunkte, die aber unabhängig von der Natur des Alkalimetalls sind. Betrachten wir hier zunächst die Säuren, Basen und Salze, die bei der Elektrolyse eine Wasserzerlegung herbeiführen ohne Ausscheidung anderer Produkte, so finden wir folgende Differenz zwischen den Zersetzungspunkten der Salze gegenüber den Säuren und Basen: $2,20 - 1,67 = 0,53$ V. Um 0,53 V. liegt also der Zersetzungspunkt dieser Salze gegenüber den betreffenden Säuren und Basen höher.

Nun ist L. Glaser²⁾ zu folgendem Resultate bezüglich der Zersetzung des Wassers gekommen: Für den Zersetzungspunkt von angesäuertem Wasser ist bisher übereinstimmend ungefähr 1,67 V. gefunden worden. Glaser zeigt jedoch, dass ein bei 1,08 V., dem Werthe der Gaskette, liegender Zersetzungspunkt bisher übersehen worden ist, weil er weniger scharf zu Tage tritt. Diese Erkenntniss ist das Resultat einer genauen Durchforschung der Vorgänge bei der Wasserelektrolyse von 0 bis 1,67 V. Neben dem Punkte 1,08 V. wurde noch eine Erhöhung bei ca. 0,5 V. beobachtet. Genaue Messungen ergaben diesen Punkt zu 0,59 V. Dieser Zersetzungspunkt tritt nun bei den Versuchen, bei welchen die Versuchselektrode Anode ist, sowohl bei Säuren, als mit besonders hervorragender Deutlichkeit bei Basen auf. Diese Werthe geben addirt den längst beobachteten, für Säuren und Basen gemeinsamen Werth von 1,67 V. Die betreffenden Werthe 0,53 und 0,59 V.,

1) M. Le Blanc, Zeitschr. physikal. Chem. 8, 299, 1891.

2) L. Glaser, Zeitschr. Elektrochem. 4, 373, 402, 1898.

ersterer als Zunahme der Ladung der Salze gegenüber den Säuren und Basen, letzterer als erster Zersetzungspunkt bei der Wasserelektrolyse, zeigen eine gute Uebereinstimmung. Um jedoch ihre Bedeutung ganz zu verstehen, müssen wir auf den Vorgang bei der Elektrolyse und damit auf das Faraday'sche Gesetz näher eingehen, und zwar hier speciell nur für die Sauerstoff und Wasserstoff als Endprodukte liefernden Elektrolyte. Nach dem Faraday'schen Gesetze bedarf jedes elektrochemische Aequivalent in Grammen zu seiner Abscheidung 96540 Cb. Dies ergibt für die Wasserzerlegung, also Ausscheidung von 1 g H und 8 g O, eine Wärmemenge von $96540 \cdot 1,67 \cdot 0,24104$ g-Cal. = 388,6 K. Bei dem Zersetzungspunkt von 0,59 V. ergibt sich eine Wärmemenge von $96540 \cdot 0,59 \cdot 0,24104$ g-Cal. = 137,3 K. Bei dem Zersetzungspunkt von 1,08 V. berechnet sich eine Wärmemenge von $96540 \cdot 1,08 \cdot 0,24104$ g-Cal. = 251,3 K.

Zunächst will ich den ersten Zersetzungspunkt von (0,53 bis) 0,59 V. näher betrachten. Die Grösse von 137,3 K lässt sich nach meiner Theorie folgendermassen erklären: Für die Bildung eines Gramm-Moleküls Wasser werden 683 K frei. Von diesen kommen auf die eigentliche Bildung von Wasser aus den Ionen O und H₂ nur 683—121—21 = 541 K. Die 21 K ergeben sich aus meiner Hypothese, dass in den Molekülen eine zusammenhaltende Kraft wirkt, die direkt dem betreffenden Gewichte proportional ist; man erhält diese Grösse durch Multiplikation des betreffenden Gewichtes mit 1,122. 121 K werden, wie schon vorher erwähnt, durch Bildung des flüssigen Wassermolekülkomplexes (H₂O)₆ frei. Die Grösse 541 K ist also der Werth, der auf die elektrischen Ladungen der Bestandtheile des H₂O-Moleküls entfällt. Die Hälfte ist annähernd gleich dem doppelten oben für 0,59 V. erhaltenen Werthe, 271,5 K anstatt 274,59 K. Auch entspricht der Werth 137,8 auffallend dem negativen Werth der für die Neutralisationswärme beobachteten Zahl von 137—138 K. Es dürfte jedoch schwierig sein, schon jetzt eine plausible Theorie für diese Uebereinstimmung zu finden.

Bei dem Zersetzungspunkt von 1,08 V. berechnet sich eine Wärmetönung von $96540 \cdot 1,08 \cdot 0,241 = 251$ k; bei dem Zersetzungspunkte von 1,67 V. ergibt sich ein Wärmeverbrauch von $96540 \cdot 1,67 \cdot 0,24 = 388,6$ k.

Der Zersetzungspunkt mit 1,08 V entspricht ungefähr der Zerlegung des Systems: H + OH, für welches zur Dissociation $\frac{1}{2}(683-121-20) = 270,5$ statt 251,3 k nothwendig sind.

Der dritte Zersetzungspunkt von 167 entspricht dagegen der Zerlegung des Systems OH, (H₂O)₅ + H.

Hierbei sind nothwendig zur Trennung von

$$\begin{array}{r} \text{OH von } (\text{H}_2\text{O})_5 = 120 \text{ k.} \\ \text{H von OH} = 271 \text{ k.} \\ \hline 391 \text{ k.} \end{array}$$

Die Summe beträgt also 391 statt der berechneten 388,6 k.

Wir hätten somit folgende Tabelle:

System:	Zersetzungspunkt:	Wärmetönung:
—	0,59 V.	137,3 = $\frac{1}{2}$ 274,6 k.
H . . . OH	1,08 V. (ber. 1,12 V.)	251,3 statt 271 k.
OH, (H ₂ O) ₅	1,67 V.	388,6 statt 391 k.

Die Uebereinstimmung ist also im allgemeinen durchaus befriedigend.

Galvanisches Element und besonders Gasketten.

Es ist bereits seit längerer Zeit bekannt, dass chemische Energie nicht vollständig in elektrische Energie verwandelt werden kann. Die Verhältnisse liegen bei einzelnen galvanischen Elementen verhältnissmässig einfach, bei anderen sind sie complicirter. Dazu kommt noch die Berücksichtigung des Temperaturkoefficienten nach der von Gibbs sowie von Helmholtz gemachten Hypothese. Hiernach ist die elektromotorische Kraft $E =$ der berechneten E_1 , vermehrt um $E T \frac{d\pi}{dT}$, wobei E die den Grössen E und E_1 proportionale Elektrizitätsmenge, π das Potential des Elementes und T die absolute Temperatur ist.

$$E = E_1 + E T \frac{d\pi}{dT}.$$

Trotz dieser Korrektur ist die Uebereinstimmung, die hierdurch erreicht werden würde, nicht in allen Fällen vorhanden. Nach meiner Theorie nun sollte nur die der Elektroaffinität entsprechende Bildungswärme, die sich also nach Abzug der der Gravitoaffinität entsprechenden Grösse sowie Verdampfungswärmen u. s. w. ergibt, zur Entstehung eines elektrischen Stromes Verwendung finden können. Die am leichtesten züglichen Beispiele finden sich in den Gasketten.

Hier haben wir es nur mit den Dissociationswärmen der Elementarmoleküle zu thun, die in Abzug zu bringen sind. Ich gebe zwei Beispiele, die dies beweisen.

a) Gaskette: Chlor-Wasserstoff.

Nach den Untersuchungen von Beetz¹⁾ beträgt die elektromotorische Kraft dieser Kette 1,42 V; hieraus berechnet sich die elektrische Energie

1) Vgl. Ostwald, Allg. Ch. II.

zu $1,42 \cdot 96540 \cdot 0,24 = 328$ K. Die Verbindung von gasförmigem Chlor und Wasserstoff zu gelöster Salzsäure entwickelt 393 K. Von diesen 393 K sind in Abzug zu bringen die der Gravitoaffinität entsprechenden $(35,5 + 1) 1,155 = 42$ K. Wir erhalten also

$$393 - 42 = 351 \text{ statt } 328 \text{ K.}$$

Die Uebereinstimmung ist eine nur annähernde, wobei man bedenken muss, dass Elektrodenmaterial und andere Umstände eine kleine Differenz verursachen können.

b) Gaskette: Sauerstoff-Wasserstoff.

Die elektromotorische Kraft dieser Kette ist von Beetz gleich 1,08 V gefunden worden, in neuerer Zeit etwas höher = 1,12. Dies entspricht einer elektrischen Energie von $\frac{1}{2}$ 514 K. Die Verbrennungswärme des Wasserstoffs beträgt 683 K. Hiervon sind in Abzug zu bringen 121 K für Verdampfungswärme sowie 20 K als der Gravitoaffinität entsprechend.

Wir erhalten also als Rest

$$\frac{1}{2}(683 - 121 - 20) = \frac{542}{2} \text{ statt } \frac{514}{2} \text{ K.}$$

Auch hier ist die Uebereinstimmung keine vollständige, aber in Anbetracht der Umstände eine befriedigende.

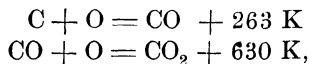
Ich will noch daran erinnern, dass die hier auftretende elektromotorische Kraft von 1,08 V. übereinstimmt mit dem von Glaser (l. c.) beobachteten Zersetzungspunkt von 1,08 V. bei der Zerlegung von Basen und Säuren.

Diese beiden Beispiele der am besten untersuchten Gasketten werden genügen, um auch hier die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu konstatiren.

C. Thermoaffinität.

Ableitung.

Wenn wir diejenigen Verbindungen näher ins Auge fassen, durch deren Bildungswärme sich ein grosser Theil der von uns verwendeten Energie bildet, wie z. B. bei der Verbrennung des Kohlenstoffs:



so fällt es vor allen Dingen auf, dass wir die dabei wirksame chemische Energie nicht direkt in Form elektrischer Energie gewinnen können,

sondern dass dies nur auf Umwegen und demgemäss nur mit Verlusten möglich ist. Es muss also ausser der Gravitoaffinität hier ein etwas anderes Princip wirksam sein als bei den elektrolytisch zerlegbaren und zur galvanischen Stromerzeugung verwendbaren Verbindungen, denn dies ist ebenfalls noch ein Hauptunterschied gegenüber den Elektrolyten, dass diese Stoffe durch Elektrolyse nicht in ihre Bestandtheile zerlegt werden können, trotzdem wir es hier wie z. B. den Alkoholen und Aldehyden mit in Wasser beträchtlich sich lösenden Körpern zu thun haben. Diesen hier wirksamen Theil der chemischen Affinität nennen wir Thermoaffinität.

Wir können also bei diesen Verbindungen von folgenden Sätzen ausgehen:

1. Durch Gravito- und Thermoaffinität gebildete Verbindungen lassen die Bildungswärme nicht direkt in elektrische Energie überführen.

2. Derartige Verbindungen können auch nicht elektrolytisch dissociiren und deshalb durch den elektrischen Strom nicht in Ionen zerlegt werden.

Zu diesen Verbindungen gehören nun hauptsächlich die der Metalloide unter sich wie

von B, C, Si	mit H, O, N, Cl, Br, J, S;
von O, S, Se, Te	mit O, N, Cl, Br, J, S;
von N, Pr, As, Sb	mit O, Cl, Br, J, S; u. s. w.

Ausgenommen sind hier gewisse Hydroxylverbindungen wie die organischen Säuren, Borsäure, Kieselsäure. Bei der zweiten und dritten Gruppe ist auch Wasserstoff als zweiter Bestandtheil weggelassen worden, weil die Verbindungen H_2S , H_2O u. s. w. mehr oder weniger elektrolytisch dissociirbar sind und noch mehr die entsprechenden Hydroxylverbindungen.

Wenn hier auch theilweise Elemente vorliegen, die sich bei den Verbindungen durch besonders lebhaft Bewegungen auszeichnen und ausserdem auch theilweise Ausnahmen vom Dulong-Petit'schen Gesetze bilden, so sind diese Unterschiede gegenüber den Elektrolyten nicht durchgreifend. Es bleibt nur die Möglichkeit, dieses verschiedene Verhalten auf die Art der Bindung, auf die verminderte Fähigkeit oder den Mangel Elektronen zu liefern, zurückzuführen.

Zusammenfassung der erhaltenen Resultate.

Wir unterscheiden also nach den vorhergehenden Mittheilungen folgende Valenzarten:

I. Hauptvalenzen verschiedenen Grades

- a) beeinflusst durch Gravitoaffinität und Elektroaffinität,
- b) beeinflusst durch Gravitoaffinität und Thermoaffinität.

II. Nebervalenzen verschiedenen Grades

- a) beeinflusst durch Gravitoaffinität,
- b) beeinflusst durch Gravitoaffinität und Thermo-, vielleicht auch durch Elektroaffinität.

Es erhebt sich jetzt die Frage, wie können wir die Unterschiede figürlich wiedergeben durch die Atomform bzw. die Eigenart der einzelnen Valenzen durch eine bestimmte Anordnung. Meines Erachtens ist es verfrüht, hierüber zu spekuliren. Die Unterschiede sind vorhanden, aber ihre figürliche Darstellung ist noch nicht möglich.

Aus den bisher vorliegenden Thatsachen können wir indes folgern, dass durchgreifende Unterschiede zwischen den Valenzen, welche zur Elektroaffinität und Thermoaffinität zugleich und solche, welche nur zur Thermoaffinität in Beziehung stehen, nicht vorhanden sein werden, da ja hier Uebergänge bekannt sind, so z. B. beim Graphit gegenüber dem Diamant und den anderen Kohlenstoffverbindungen. Wir können also sagen:

Bei allen Hauptvalenzen wird als solchen die Aufnahme von Elektronen d. h. von auswechselbaren Aethertheilchen vor sich gehen. Dagegen ist der Austausch von anderen Umständen und zwar speciell der Atomform abhängig. Bei solchen, bei denen mehrere Valenzen vorhanden sind und in verhältnissmässig regelmässiger Weise räumlich vertheilt sind, wie bei C, Si, B, Sn, O, wird der Austausch schwieriger sein, da diese Elemente durch ihre Form der Vermittlung widerstreben. Speciell befähigt zum Austausch erscheinen dagegen die Metalle und in den wässerigen Lösungen der Elektrolyte auch der Wasserstoff.

Bei den Nebervalenzen dagegen haben wir es mit der Möglichkeit der Anlagerung zu thun, und wird dieselbe hauptsächlich durch die Gravitoaffinität bewirkt. Mitunter mögen auch Thermo- und Elektroaffinität eine Rolle spielen, doch wohl meist untergeordneter Art.

Demgemäss regelt die Gravitoaffinität die Beziehungen zwischen den Elementaratomen als solchen, die Elektro- und Thermoaffinität neben der Gravitoaffinität diejenigen zwischen Elementaratomen und dem Theil des Lichtäthers, der in Wechselwirkung mit denselben tritt, den Elektronen.

Ein principieller Unterschied zwischen Thermo- und Elektroaffinität existirt also nicht, sondern die Möglichkeit der Ent-

stehung von nur Wärme allein, oder von Wärme und Elektrizität, bei einer Reaktion ist im Princip durch die Atomform der reagirenden Bestandtheile bedingt.

Da alle Valenzen, die auf den Lichtäther eine Beeinflussung auszuüben vermögen, ihrer gegenseitigen Absättigung entsprechend, einer gleichen Grössenordnung entsprechen müssen, ist auch für die Elektronen eine gleiche Grösse bedingt.

Inbetreff der elektrolytischen Disociation ergibt sich aus den Neutralisationsvorgängen, den Zersetzungsspannungen der wässerigen Lösungen der Sauerstoff und Wasserstoff liefernden Elektrolyte und der elektromotorischen Kraft der Gasketten, dass dieselbe in der Anlagerung eines Ions und zwar anscheinend des Anions an den Komplex $(H_2O)_5$ besteht. Anion und Kation sind dann nur in Bezug auf die Gravitoaffinität getrennt und nicht hinsichtlich der Elektroaffinität. Für eine solche Beziehung spricht auch die von van't Hoff vorgenommene und von Vaubel als durchaus den Thatsachen entsprechend gefundene Abänderung der Gleichung für Ostwald's Verdünnungsgesetz.

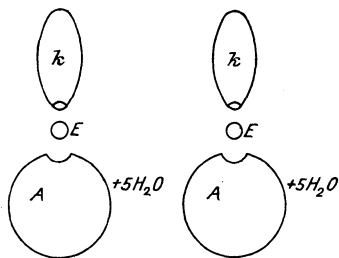


Fig. 14.

Nebenstehend sei noch eine Figur (14) gegeben, die das Verhältniss von Anion (A), Kation (K) und den Elektronen (E) bei der elektrolytischen Dissociation wiederzugeben vermag.

Eine ausführlichere Besprechung findet sich in Band II dieses Werkes.

III.

Molekulartheorie.

A. Gesetzmässigkeiten bei der Bildung der chemischen Verbindungen.

Die kleinsten Theile der Materie, welche physikalisch nicht mehr zerlegbar gedacht werden, sind die Moleküle, welche sich aus den Atomen zusammensetzen. Man kann die Moleküle nach der Zahl der Atome, welche sie enthalten, eintheilen in einatomige, zweiatomige u. s. w.

Einatomige Moleküle besitzen das gasförmige Quecksilber, Zink, Kalium und Natrium, weiterhin die Edelgase Helium, Neon, Argon, Xenon u. s. w. Wahrscheinlich ist es möglich, bei höherer Temperatur auch andere oder sogar alle mehratomigen Moleküle in einatomige zu zerlegen, wie dies von V. Meyer für das Jodmolekül theilweise geschehen ist.

Die Zahl der Atome in den Molekülen kann sich bis auf mehrere Hundert vermehren, wie es bei sehr hochmolekularen Körpern, wie den Kohlehydraten und den Eiweisskörpern der Fall ist.

Chemische Moleküle können durch Einwirkung von Energie zerstört und wieder aufgebaut werden je nach der Natur der Einwirkung. Als erster Grundsatz, der hierbei zu beachten ist, und der überhaupt erst eine quantitative Bestimmung in Bezug auf Zahl und Gewicht ermöglicht, ist der von der Unzerstörbarkeit der Materie anzusehen, welcher zuerst in dieser Beziehung von Lavoisier aufgestellt worden ist.

Hieran schliesst sich das Gesetz von den konstanten Proportionen, welches besagt, dass in den Verbindungen die Masse der Bestandtheile immer in einem konstanten Verhältnisse zu einander stehen. Im Wasser z. B. ist das Verhältniss von Wasserstoff zu Sauerstoff immer ein konstantes. Wie wir auch Wasser darstellen wollen, immer treten 16 Gewichtstheile Sauerstoff mit 2 Gewichtstheilen Wasserstoff in Verbindung. Dieses Gesetz, zuerst von Berthollet bekämpft, wurde durch die Untersuchungen von Proust, von Dalton, Berzelius und Marignac als vollkommen bestätigt gefunden.

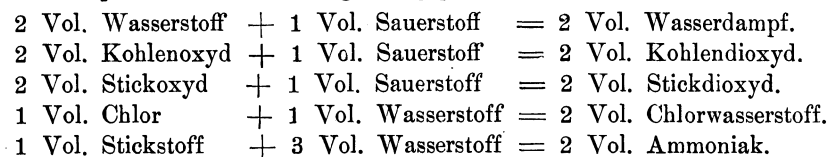
Verbinden sich nun zwei Stoffe in mehreren Verhältnissen miteinander, so stehen die in den verschiedenen Verbindungen enthaltenen Massen des einen Stoffes, welche mit der gleich grossen Masse des anderen Stoffes in Verbindung getreten sind, in einfachem rationalen Verhältniss zu einander. Dies ist das von Dalton 1803 entdeckte Gesetz der multiplen Proportionen.

Als Beispiel seien erwähnt die beiden Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffes. Im Kohlenoxyd ist das Verhältniss von Kohlenstoff zu Sauerstoff wie 12:16; im Kohlendioxyd wie 12:32. Wir haben also im Kohlendioxyd die doppelte Menge Sauerstoff enthalten wie im Kohlenoxyd.

Von besonderer Wichtigkeit für die Weiterentwicklung der molekular-theoretischen Ansichten war die Entdeckung Gay-Lussac's über die Volumverhältnisse von sich verbindenden Gasen, welche unter dem Namen Volumgesetz bekannt ist und sich folgendermassen formuliren lässt:

„Wenn zwei Gase chemisch auf einander einwirken, so sind die sich verbindenden oder wechselseitig zersetzenden Volumina bei gleichem Druck und gleicher Temperatur entweder gleich, oder sie stehen in einem einfachen rationalen Verhältnisse zu einander. Ebenso zeigt jedes Produkt der Verbindung oder Zersetzung, wenn es gasförmig erhalten werden kann, stets ein einfaches, rationales Verhältniss seines Gasvolums zu den Räumen, welche die Stoffe, aus denen es entstand, vor der Zersetzung oder Verbindung im Gaszustande erfüllten.“¹⁾

Beispiele hierfür seien folgende gegeben:



B. Molekularvolumina²⁾.

1. Molekularvolumina der Gase.

Nach dem Avogadro'schen Gesetze sind unter gleichen Bedingungen in gleichen Räumen eine gleiche Anzahl von Molekülen. So

¹⁾ Vgl. L. Meyer, Die Atome und ihre Eigenschaften. S. 20. Breslau 1896.

²⁾ Dieser Gegenstand ist in ausführlicher Weise behandelt worden von A. Horstmann in Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie 1898, I₃, 355, und folge ich dessen Ausführungen soweit als möglich bezw. nothwendig ist.

nimmt das Grammmolekül jedes Gases bei 0° und 760 mm Druck einen Raum von 22,367 Litern ein. Daraus schliesst man, dass die vollkommenen Gase gleich grosse Räume für ihre Moleküle beanspruchen.

Man hat jedoch zu unterscheiden zwischen dem wahren und dem vermeintlichen Volum der Gase. Das vermeintliche Volum ist dasjenige, welches das Molekül mit seinen Schwingungen und Bewegungen in geradliniger Richtung für sich beansprucht, das wahre ist das, welches es in seiner Ruhelage mit der ihm zugehörigen Masse, also etwa beim absoluten Nullpunkt erfüllt. Nun kommt ja für die Gase das wahre Volum für gewöhnlich infolge der Lebhaftigkeit ihrer Bewegungen gar nicht in Betracht. Erst bei dem kritischen Punkte, beim Uebergang aus den gasförmigen in den flüssigen Zustand beeinflusst es das Volum und demgemäss entspricht das Korrektionsglied b des Volums der van der Waals'schen Gleichung dem wahren Volum der Gasmoleküle.

Für die einzelnen Atome ergeben sich die sog. Atomvolumina, wie bereits vorher erwähnt wurde, durch Division des Atomgewichtes durch das specifische Gewicht. Wir erhalten dann als Atomvolum eine Zahl, welche angiebt, wie viel Kubikcentimeter durch ein Grammatom eingenommen werden. Diese Werthe beziehen sich bei allen Elementen natürlich nur auf die vermeintlichen Atomvolumina, deren Summe das vermeintliche Molekularvolum ergeben müsste, falls nicht einschneidende Veränderungen eintreten.

2. Molekularvolumina flüssiger Körper.

Unter den flüssigen Verbindungen sind es speciell die organischen Körper, welche infolge der Reichhaltigkeit der aus nur wenigen Elementen zusammengesetzten Stoffe ausführliche Untersuchungen veranlassten, und bei denen man eine Zeit lang speciell unter der Führung von H. Kopp glaubte, dass das Volum einer Verbindung nur durch die Natur der Bestandtheile bestimmt sei. Diese Annahme hat sich später als irrig erwiesen, und man fand, dass auch die chemische Konstitution von wesentlicher Bedeutung ist. Weiterhin zeigte sich, dass die Molekularvolumina isomerer Verbindungen im allgemeinen ungleich gross sind, einerlei, ob man sie bei gleichen Temperaturen oder den Siedepunkten vergleicht.

Bei den homologen Reihen haben sich bezüglich der Molekularvolumina bestimmte Gesetzmässigkeiten gezeigt. So entspricht bei den normalen Alkoholen bei den Siedepunkten jedem weiter zugefügten CH_2 im Mittel ein Molekularvolum von 21,1, bei den normalen Fettsäuren 22,4 und entsprechend bei normalen Temperaturen bei den Alkoholen 16,4 für 0° , 17,6 für 100° , bei den Fettsäuren 16,8 für 0° , 17,8 für 100° .

Weiterhin ergibt sich folgendes: Das Molekularvolum vergrößert sich bei normalen Verbindungen um 20 bis 25, wenn an Sauerstoff gebundener Wasserstoff (in dem Wasser, den Fettsäuren, den Phenolen oder den Alkoholen) durch CH_2 ersetzt wird, um ca. 18, wenn an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff ersetzt wird, in dessen Nähe sich Sauerstoff oder Halogene befinden (z. B. der Wasserstoff der Ameisensäure, welcher an CO gebunden ist, oder ein Wasserstoffatom desjenigen Methyls, welches in den Methyl-Aethern und — Estern mit Sauerstoff, oder in dem Methyljodid mit Jod verbunden ist — und endlich um 16 bis 17, wenn an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff ersetzt wird, der von anderen Bestandtheilen weiter absteht (normale Homologe). Es bestätigt sich also die Vermuthung, dass die grössere Volumzunahme allgemein durch die Nähe derjenigen Bestandtheile verursacht wird, welche neben Kohlenstoff und Wasserstoff zugegen sind.“

Bei Isoverbindungen, bei denen durch den Eintritt der CH_2 -Gruppe eine Verzweigung der Kohlenstoffkette auftritt, ist die Differenz grösser als bei entsprechenden normalen Verbindungen.

„Die Volumverhältnisse bei den Olefinen gestalten sich einfacher bei den Siedepunkten als bei gleichen Temperaturen, doch stimmt der Befund bei Null-Grad besser mit den herrschenden Ansichten über die Konstitution dieser Kohlenwasserstoffe. Man kann sich die höheren Olefine aus dem Aethylen abgeleitet denken durch Austausch von H gegen CH_3 oder höhere Alkyle; sie enthalten alle wie das Aethylen selbst, zwei C-Atome, die niedriger gesättigt und in anderer Art (durch sog. doppelte Bindung) vereinigt sind, als die übrigen Kohlenstoffatome. Da nun aus der Vergleichung isomerer Verbindungen hervorgeht, dass gerade die ungleiche Bindung der Atome in der Regel bedeutenden Einfluss auf die Raumerfüllung hat, so durfte man erwarten, dass ein solcher Einfluss unter geeigneten Bedingungen auch an den Homologen des Aethylens wahrzunehmen sein werde. Bei den Siedepunkten zeigt sich aber nichts von diesem Einfluss; jedes CH_2 scheint gleich viel zu dem gesammten Molekularvolum beizutragen. Bei 0° dagegen bemerkt man, dass zwar jedes neu hinzukommende CH_2 , wie in anderen homologen Reihen, einen konstanten Zuwachs des Molekularvolums bedingt; das ganze Molekularvolum ist jedoch nicht gleich n-mal jenem Volumzuwachs, sondern durchschnittlich um ca. 25 Einheiten grösser. Bei 0° macht sich also die Bindungsart der Kohlenstoffatome in der Raumerfüllung bemerkbar. In der Atomgruppe $\text{CH}_2 : \text{CH}_2$ mit doppelter Bindung, die in den niedrigsten Homologen der Aethylenreihe bereits vorhanden ist, nimmt jedes CH_2 grösseren Raum ein, als alle folgenden Gruppen, die durch Austausch von H gegen CH_3 eingeführt werden. Daraus folgt nun, dass die Sättigung einer Verbindung der Aethylenreihe, wobei die Doppelbindung in eine

einfache übergeht, bei gleich bleibender Temperatur von einer Volumverminderung von ca. 25 Einheiten begleitet sein muss.“

Die Verhältnisse ändern sich wesentlich beim Vergleiche von Verbindungen mit offener Kette mit solchen mit ringförmiger Bindung. Der Einfluss der Ringschliessung ist wesentlich grösser als die Bildung einer gewöhnlichen Doppelbindung.

Weiterhin zeigt sich nach F. Neubeck¹⁾, dass das Volum der p-Verbindung gegenüber den anderen Isomeren den grössten Werth besitzt, und dass wiederum die Verbindungen mit m-Stellung ein grösseres Volum beanspruchen als solche, in denen die Substituenten in o-Stellung zu einander stehen. Die Differenzen sind jedoch zwischen p- und m-Verbindungen wesentlich kleiner als die zwischen m- und o-Verbindungen.

Aehnliche Resultate ergaben auch die Untersuchungen von S. Feitler²⁾.

Kopp's Untersuchungen lieferten folgende Verhältnisszahlen, die also nicht volle Giltigkeit beanspruchen können:

C	= 11	Cl	= 22,8
H	= 5,5	Br	= 27,8
O''	= 12,2 (Karbonyl)	J	= 37,5
O'	= 7,8 (Hydroxyl)	N	= 2,3 (?)
S	= 22,6.		

Aus vielen Verbindungen leitet sich für H₂ der Werth 32 bezw. H = 16 ab, der wieder bei anderen nicht giltig ist.

Beim Sauerstoff muss man zwischen Karbonyl und Hydroxylsauerstoff unterscheiden. Für letzteren ergab sich nach Kopp 7,8, für den Karboxylsauerstoff gleich 12,2. Doch gelten diese Werthe nur unter gewissen Bedingungen.

Die Arbeiten von Thorpe³⁾, Lossen⁴⁾, L. Meyer im Verein mit W. Städel⁵⁾ und E. Elsässer⁶⁾, sowie von Rob. Schiff⁷⁾ führten zu folgenden Ergebnissen:

a) „Bei den Fettsäuren stimmen die Molekularvolumina mit den nach Kopp's Regeln berechneten nahezu überein.“

1) F. Neubeck, Zeitschr. physik. Ch. **1**, 666, 1887.

2) S. Feitler, *ibid.* **4**, 66, 1889.

3) Thorpe, Journ. Chem. Soc. **141**, 327, 1880.

4) W. Lossen, Liebig's Ann. **214**, 818, 1880, **233**, 316, **243**, 64.

5) W. Städel, Ber. **15**, 2559, 1882.

6) E. Elsässer, Liebig's Ann. **218**, 302, 1883.

7) R. Schiff, Ber. **14**, 2761, 1881; Liebig's Ann. **220**, 71, 1883; vgl. auch Zander, *ibid.* **214**, 138, 1880, **224**, 56, **225**, 109.

	ber.	gef.	Diff.
Ameisensäure	42	41,3	
Essigsäure	64	63,6	22,3
Propionsäure	86	85,6	22,0
n-Buttersäure	108	107,8	22,2
n-Valeriansäure	130	ca. 130	22,3
n-Kaprönsäure	152	ca. 153	23,0
Isobuttersäure	108	109,1	—
Isovaleriansäure	130	130,1	21,0
Trimethyllessigsäure	130	ca. 131	—

Im Mittel: 22,1.

Ebenso verhalten sich die Ester.

b) „Bei den Alkoholen der Aethylalkoholreihe finden grössere oder geringere Abweichungen statt.“

	ber.	gef.	Diff.
Methylalkohol	40,8	42,4	
Aethylalkohol	62,8	62,3	19,9
Propylalkohol	84,8	81,0	19,7
Butylalkohol	106,8	101,6	20,6
Amylalkohol	128,8	122,6	21,0
Isopropylalkohol	84,8	82,4	—
Trimethylalkohol	106,8	ca. 102,4	20,0
Gährungsamylalkohol	128,8	123,7	21,3
Aktiver Amylalkohol	128,8	122,3.	

Im Mittel: 20,4.

Ebenso verhalten sich die Glykole:

Trimethylenglykol	92,6	84,0
Propylenglykol	92,6	85,2

Das Gleiche gilt von den Aldehyden.

Weitere Abweichungen ergaben sich bei den ungesättigten Verbindungen, wozu auch die der aromatischen Reihe zu rechnen sind, ohne dass es gelang, hierbei Regelmässigkeiten zu finden.

c) „Auch liess sich feststellen, dass die Molekularvolumina isomerer Verbindungen ungleich gross sind und zwar sowohl bei gleichen Temperaturen als auch den Siedetemperaturen.“

	Norm. Iso. Diff.			Norm. Iso. Diff.		
	bei 0°.			bei den Siedepunkten.		
Propylalkohol	73,2	75,0	1,8	81,3	82,8	1,5
Propylchlorid	85,9	88,8	2,9	91,4	93,6	2,2
Heptan	142,7	143,8	0,8	162,6	162,0	— 0,6
Dipropyläther	133,6	137,2	3,6	150,9	151,6	0,8 etc.

Ausführliche Mittheilungen sind hierüber bei Horstmann l. c. zu finden.

d) „Die Ringschliessung hat einen wesentlich grösseren Einfluss auf das Molekularvolum, als die Bildung einer gewöhnlichen Doppelbindung.“

		Mol. Vol. bei 0°	Differ.
{Benzolhydrür,	C ₆ H ₁₂ ,	110,5	
{Hexylen,	C ₆ H ₁₂ ,	119,1	8,6
{Toluolhydrür,	C ₇ H ₁₄ ,	126,6	
{Heptylen,	C ₇ H ₁₄ ,	136,3	9,7
{Xylolhydrür,	C ₈ H ₁₆ ,	143,3	
{Oktylen,	C ₈ H ₁₆ ,	151,5	8,2
{Xyloltetrahydrür,	C ₈ H ₁₄ ,	135,1	
{Oktin,	C ₈ H ₁₄ ,	142,1	7,0.

Nachstehend seien die Atomvolumme der Halogene gegeben, wie sie sich aus den organischen Verbindungen berechnen.

	Atomgewicht	Atomvolum	
		bei 0°	bei d. Siedp.
F	19,1	10,9	7,8
Cl	35,4	21,7	20,8
Br	79,7	25,0	26,7
J	126,5	31,1	36,8

Es folgen dann:

	Gewicht	Volum	
		bei 0°	bei Siedp.
CN	26	22,8	27,5
NH ₂	16	16,7	13,8
NO ₂	46	29,0	31,4.

Hier sei darauf hingewiesen, dass J. Traube¹⁾ unter Einführung des molekularen Kovolum und genau bestimmter Werthe für die einzelnen Bindungen Molekularvolumina berechnet, die mit den aus dem Molekulargewicht und der Dichte, nach der Formel $\frac{m}{d}$ berechneten vielfach gut übereinstimmen. Die Methode ist unter den Molekulargewichtsbestimmungen näher beschrieben. Das betreffende molekulare Kovolum beträgt 25,9 für 15°, und es ergeben sich dann für

1) J. Traube, Ber. **28**, 2724, 2924, 3202, 1895, **29**, 1024, 1896, **31**, 130, 1898; Liebig's Ann. **61**, 380 u. 393, 1897.

C 9,9	S' 15,5	Cl 13,5	N _{III} 1,5	P _V 28,5
H 3,1	S'' 15,5	Br 17,5	N _V 10,7 (cc)	C ₆ Ring—13,5
O' 2,3	So 10—11,5	J 21,4	No 8,5—10,7	C ₄ S Ring—11,1
O'' 5,5	F 5,5	CN 13,2	P _{III} 17	N Ring gering

und für Doppelbindung $\overline{\text{F}}$ — 1,7
für dreifache Bindung $\overline{\overline{\text{F}}}$ — 3,4.

3. Molekularvolumina fester Stoffe.

Die Atom- bzw. Molekularvolumina der Elemente im krystallisirten und amorphen Zustande sind häufig verschieden, und zwar haben sie im krystallisirten Zustande meist ein grösseres specifisches Gewicht als im amorphen, z. B.

	amorph.	krystallisirt.
Kohlenstoff	—	2,3 (Graphit), 3,52 (Diamant)
Silicium	2,0	2,39
Selen	4,2	4,8
Tellur	5,93	6,4
Arsen	4,71	5,73
Phosphor	2,16 (rother)	4,35 (weisser)
Schwefel	—	2,07 (rhomb.) 1,96 (monokl.)

Vielfach finden sich die Atomvolumina der Elemente wieder in den Verbindungen ausgedrückt, so z. B. in den Oxyden¹⁾.

	Spec. Gewicht	
	der Oxyde.	der Elemente.
Na ₂ O	2,80	0,97
MgO	3,61	1,74
Al ₂ O ₃	4,00	2,60
SiO ₂	2,65	2,39
P ₂ O ₅	2,39	2,20
SO ₃	1,91	2,07.

„In den Reihen vom Kalium zum Brom und vom Rubidium zum Jod, welche eine grössere Anzahl von Elementen, und in Bezug auf die chemischen Eigenschaften eine doppelte Periode umfassen, erfolgt die Aenderung der specifischen Gewichte der Oxyde ebenfalls mit erkennbarer Regelmässigkeit. Die specifischen Gewichte der Oxyde von K₂O bis CrO₃ z. B. ändern sich in ähnlicher Weise wie diejenigen der Oxyde in der zweiten Reihe; es zeigt sich ein Maximum in der Mitte bei TiO₂, obgleich die specifischen Gewichte der Elemente bis zum Chrom und weiter bis zum Kupfer stetig wachsen. Von den folgenden Elementen Mn, Fe,

¹⁾ Brauner und Watts, Ber. 14, 48, 1881.

Co, Ni und ebenso von Se und Br am Ende der Periode sind diejenigen Oxyde nicht bekannt, welche zum Vergleich heranzuziehen wären. Von Cu_2O bis zu As_2O_5 aber sieht man die specifischen Gewichte der Oxyde wieder abnehmen, wie diejenigen der Elemente. — Ganz ähnliche Verhältnisse findet man in der nächsten Reihe, wie die folgende Zusammenstellung zeigen soll. Es sind darin diejenigen Elemente der Reihen weggelassen, für welche die in Betracht kommenden Oxyde nicht bekannt sind: 1)

	$\text{KO}^{1/2}$	CaO	$\text{SeO}^{3/2}$	TiO_2	$\text{VO}^{5/2}$	CrO_3	$\text{CuO}^{1/2}$	ZuO	$\text{AsO}^{5/2}$
Spec. Gew. Oxyde	2,66	3,15	3,86	4,25	3,49	2,74	5,88	5,65	4,09
der Elemente	0,86	1,58	—	—	5,5	6,5	8,92	7,15	5,73
	SrO	$\text{YtO}^{3/2}$	ZrO_2	$\text{NbO}^{5/2}$	MO_3				
Spec. Gew. Oxyde	4,27	5,05	5,73	4,47	4,39				
der Elemente	2,54	—	4,15	7,2	8,6				
	$\text{AgO}^{1/2}$	CdO	$\text{InO}^{3/2}$	SnO_2	$\text{SbO}^{5/2}$	TeO_3			
Spec. Gew. Oxyde	7,52	8,15	7,18	6,95	3,78	5,09			
der Elemente	10,5	8,6	7,4	7,29	6,71	6,4.			

Bei den Spinellen sind die Molekularvolumina durchschnittlich 40—47, bei den Spathen 27—32; bei den Sulfaten liegen sie durchschnittlich zwischen 43—52, während die specifischen Gewichte die Werthe 2,4—6,5 zeigen. Bei den Sulfaten nahe verwandter Elementen findet eine regelmässige Steigerung der Volume mit dem Atomgewicht statt. Aehnliches gilt von den Chloriden, deren Molekularvolumina zwischen 43—54 liegen.“

„Die Molekularvolumina der Acetate $\text{R}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, und Formiate $\text{R}(\text{CHO}_2)_2$, von entsprechender Zusammensetzung haben untereinander sehr nahe gleich grosse Volumina, und zwar sind merkwürdigerweise dieselben auch nahezu ebenso gross als die Volumina der äquivalenten Menge Ameisensäure bezw. Essigsäure in freiem festen Zustande, obgleich die specifischen Gewichte sich bei einigen der Salze bis zu dem Dreifachen der specifischen Gewichte der Säuren erheben. Bei den Salzen von Ca, Sr und Ba wachsen die Volume wieder regelmässig mit dem Atomgewichte des Metalles. Die Salze der einwerthigen Metalle, welche zum Vergleiche beigesetzt sind, haben erheblich grösseres Volum.“

Molekularvolumina der		
R. =	Formiate	Acetate
	$\text{R}(\text{CHO}_2)_2$	$\text{R}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$.
Na_2	70,8	107,6
K_2	88,0	—
Ag_2	—	104,2
Mg	—	99,9

1) Vgl. A. Horstmann, l. c.

R. =	Molekularvolumina der	
	Formiate R (CHO ₂) ₂	Acetate R (C ₂ H ₃ O ₂) ₂ .
Ca	64,5	—
Sr	66,6	97,9
Ba	70,7	103,3
Mn	65,8	99,1
Ni	—	98,5
Cu	—	94,0
Zn	65,5	99,5
Cd	—	98,2
Hg	—	97,2
Pb	65,0	99,9
H ₂	64,8	97,5.

Von besonderem Interesse sind noch die Untersuchungen über das Krystallwasser. Das durchschnittliche Volum derselben liegt zwischen 13,1 und 15,8, während das des unverbundenen Wassers in festem Zustande 19,6, als flüssiges Wasser 18 beträgt. Es findet also beim Eintritt des Krystallwassers in eine Verbindung Kontraktion statt, doch kann dieselbe mit der Zahl der Krystallwassermoleküle sich verändern, wie das Beispiel des Magnesiumsulfates zeigt.

MgSO ₄ wasserfrei:	mit 1H ₂ O:	2H ₂ O:	5H ₂ O:	6H ₂ O:	7H ₂ O:
Volum	45,3	55,6	67,0	112,4	130,8 146,4.

„Das Volum der Verbindung vermehrt sich demnach durch den Zutritt des ersten und zweiten H₂O nur um 10,3 bzw. 11,4, durch den Zutritt des sechsten und siebenten H₂O dagegen um 18,4 bzw. 16,4.“

Während Wasser beim Schmelzen eine Volumverminderung von etwa 9 % zeigt, tritt diese Erscheinung auffallender Weise bei Salzhydraten mit selbst hohem Wassergehalte wie CaCl₂, 6H₂O und Na₂HPO₄, 12H₂O, nicht auf.

Da ausserdem bei anderen Körpern sich wieder andere Verhältnisse zeigen, kann man der Nähe der Schmelztemperatur keine bevorzugte Rolle von anderen Vergleichsgrundlagen einräumen.

Erwähnt sei noch, dass in der Arbeit von Ed. Meusel, „Die Zusammensetzung der chemischen Elemente“ (Liegnitz 1902) sich Hinweise auf das Vorhandensein verschiedener Modifikationen der einzelnen Elemente finden, über deren Bedeutung bzw. Erklärung wir uns keine geeigneten Vorstellungen zu machen vermögen, so lange wir noch keine hinreichenden Kenntnisse über die betreffenden Atomformen besitzen.

C. Wirkliche Dimensionen der Moleküle.

Von der allgemeinen Annahme der Molekular- und Atomtheorie Dalton's an, hat es nicht an Versuchen gefehlt, die wahre Grösse der Moleküle aus bestimmten Beziehungen abzuleiten. Einer direkten Messung sind sie ja unzugänglich. Nachstehend seien die bis jetzt erhaltenen Resultate wiedergegeben.

In einer Zusammenstellung über die Wirkungsweite der Molekularkräfte giebt A. W. Rücker¹⁾ folgende Zusammenstellung der Grössen in Milliontel Millimeter, die noch entsprechend ergänzt wurde:

1. Bestimmung aus Flüssigkeitshäutchen, obere Grenze nach Plateau, Maxwell, Quincke, Sohncke	118—50
2. Gebiet der instabilen Dicke nach Reinold und Rücker	96—12
3. Grenzdicke der Silberschicht, welche die Phase des reflektirten Lichtes ändert nach Wiener	12
4. Wasserhäutchen auf Glas nach Bunsen	10,5
5. Mittlere Entfernung der nächsten Molekeln in Gasen nach O. E. Meyer	3—4
6. Kleinste Dicke von Metallschichten, welche ihre elektromotorische Kraft auf Platin zeigen nach Overbeck	1—3
7. Dicke der elektrischen Doppelschicht nach Lippmann und Overbeck	0,02—1
8. Durchmesser von Wasserstoffmolekeln nach O. E. Meyer, van der Waals, Exner	0,11—0,14
9. Mittlere Entfernung der nächsten Molekularcentra in Flüssigkeiten nach W. Thomson	0,02—0,07
10. Untere Grenze der Gasmolekeln nach W. Thomson	0,02
11. E. Jäger ²⁾ findet den Durchmesser eines Chlorions	$66 \cdot 10^{-9}$ cm
12. T. J. Baker ³⁾ leitet die Molekulardimensionen des Kupfer und Zinks ab zu	10^{-8} bis 10^{-9} cm.

1) A. W. Rücker, Journ. Chem. Soc. 1888, 222; Ref. Zeitschr. physik. Ch. 7, 973, 1888.

2) E. Jaeger, Wien. Akad. Sitzungsber. 108, Febr. 1899.

3) T. J. Baker, Zeitschr. physik. Chem. 38, 636, 1901.

IV.

Aggregatzustände.

Eintheilung.

Alle Materie tritt uns in drei verschiedenen Erscheinungen entgegen, die wir als die drei Aggregatzustände bezeichnen und als gasförmigen, flüssigen und festen Zustand unterscheiden. Die betreffenden Definitionen sind folgende:

Gasförmige Körper sind solche, die keine eigene Form besitzen, sondern die den ihnen gebotenen Raum in Folge der lebhaften Bewegung ihrer Theilchen vollständig in Anspruch nehmen. Das Volum der Gase ist in hohem Maasse von Druck und Temperatur abhängig. Man kann die Gase als in jedem Verhältnisse im Lichtäther lösliche Verbindungen ansehen. Durch Erhöhung des Druckes bezw. Erniedrigung der Temperatur werden die Gase verflüssigt.

Flüssige Körper besitzen noch eine solche Verschiebbarkeit der Theilchen, dass sie die Form des sie enthaltenden Gefäßes annehmen, jedoch der Atmosphäre eine glatte horizontale Oberfläche darbieten, die nur an den Rändern und in engen Röhren mehr oder weniger von der Horizontalen abweicht. Die Beeinflussungen des Volums der flüssigen Körper durch Veränderungen von Druck und Temperatur sind im Verhältnisse zu denjenigen der gasförmigen Körper nur geringförmige zu nennen. Jedoch können die flüssigen Körper durch Erhöhung der Temperatur vergast (Siedepunkt), durch Erniedrigung derselben dagegen zum Erstarren gebracht werden. (Erstarrungspunkt.)

Flüssige Körper einheitlicher Zusammensetzung vermögen Lösungen von ganz bestimmter Zusammensetzung zu bilden, indem sie für jeden Körper gasförmiger, flüssiger oder fester Natur eine bestimmte Löslichkeit besitzen. Mit

den sich in allen Verhältnissen mischenden Flüssigkeiten sind die Gase zu vergleichen, d. h. also Verbindungen, die sich bei entsprechender Temperatur in jedem Verhältnisse im Lichtäther zu lösen vermögen. Die Lösungen stimmen in Bezug auf ihre Gesetzmässigkeiten mit den gasförmigen Körpern überein.

Feste Körper besitzen in Folge der geringen Beweglichkeit ihrer Theile eine bestimmte Form, die unter gewöhnlichen Umständen nur geringfügige Aenderungen unter dem Einflusse von Druck und Temperatur erleidet. Durch Erhöhung der Temperatur können feste Körper verflüssigt (Schmelzpunkt) bezw. vergast werden.

Der Fähigkeit der flüssigen Körper Lösungen zu bilden entsprechend nimmt man auch bei festen Körpern mitunter derartige Lösungen an und spricht dann von festen Lösungen. Auch für diese gelten die entsprechend modificirten Gas- oder Lösungsgesetze.

Wir haben also bei der Betrachtung der Aggregatzustände fünf verschiedene Fälle:

1. Gasförmiger Zustand = Lösung im Lichtäther.
2. Flüssiger Zustand.
3. Lösung in Flüssigkeiten.
4. Feste Körper.
5. Feste Lösungen.

Gasförmige, flüssige und feste Körper unterscheiden sich vielfach durch die Molekulargröße, dann aber auch durch die Art der Atom- und Molekularbewegungen, wodurch der betreffende Zustand bedingt ist.

A. Gasförmige Körper.

1. Kinetische Gastheorie.

Die Theorie, welche die gasförmige Natur auf die Bewegungen der Moleküle bezw. der Atome zurückführt, ist die kinetische Gastheorie¹⁾, welche von Bernoulli 1738, Herapath 1821, Joule 1851 begründet, späterhin ihre eifrigsten Förderer in Krönig 1856 und Clausius 1857 gefunden hat. Wir legen dieselbe unseren Betrachtungen zu Grunde und leiten aus dieser Theorie die entsprechenden Gesetze ab.

Nach der kinetischen Gastheorie besitzen die Gasmoleküle lebhaftes, geradliniges Bewegungen, die nach allen Richtungen hin stattfinden und

¹⁾ O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase. Breslau 1895. L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie. Leipzig 1895.

zahlreiche Stösse der Theilchen gegeneinander sowie gegen die Wände herbeiführen.

Bei diesen Bewegungen der kleinsten Theilchen der Körper haben wir zweierlei zu unterscheiden:

1. solche, welche die Atome gegenseitig ausführen (Atombewegungen),

2. solche, die das gesammte Molekül ausführt, und die somit das gesammte Molekül von seiner Stelle bewegen (Molekularbewegungen).

Die zweite Art der Bewegungen, also die Molekularbewegungen, sind von den Bewegungen der Einzelatome abhängig. Dieses Fortschreiten der Molekularbewegungen ist es, welches den Gasdruck, den osmotischen Druck fortpflanzt. Licht, Wärme und Elektrizität wirken zunächst auf die Atombewegungen. Einige der Lichtstrahlen werden für die Bewegung verbraucht, sie werden absorhirt; andere werden reflektirt oder gehen unverändert hindurch, sie rufen den Eindruck der Farbe hervor. Die Wärmestrahlen werden gleichfalls zur Erhöhung der Intensität der Atombewegungen benützt und verstärken dadurch die Molekularbewegung, was sich alsdann durch intensivere Stösse auf die Umgebung bemerkbar macht. Indem die Elektrizität den Atomen sowie den Elektronen eine ganz besondere Art der Bewegung, der nicht alle zu folgen vermögen, zuzuertheilen bestrebt ist, erhöht auch sie die Intensität der Molekularbewegung in bestimmter Richtung und bewirkt hierdurch die Fortleitung des elektrischen Stromes.

Je lebhafter nun die Schwingungen der im Molekül vorhandenen Atome bei konstanter Temperatur sind, um so grössere Zwischenräume legt das Gesammtmolekül zurück, und um so geringer ist deshalb die Dichte des betreffenden Körpers. Von der Intensität der Schwingungen ist auch der Aggregatzustand abhängig.

Hinsichtlich der Gase gelten nun folgende Sätze:

a) Unter der Annahme von dem Vorhandensein des Aethers lässt sich die Behauptung aufstellen, dass die Verbindung sich um so leichter in Gasform verwandelt oder darin verbleibt, deren Schwimmfähigkeit am grössten ist.

Ebenso wie ein Mensch sich nur durch geeignete Bewegungen auf der Oberfläche des Wassers hält, so verhalten sich auch die Gase bezüglich ihrer Schwimmfähigkeit im Aethermeer. Betrachten wir den Vorgang beim Schwimmen eines Menschen näher, so finden wir, dass die Kunst ausser in dem richtigen Gebrauch der Lunge darin besteht, dass wir durch immerwährend erneutes Seitwärtsdrängen der Wassertheilchen uns auf der Oberfläche halten. Am besten lassen sich mit diesen Bewegungen die der gasförmigen Wasserstoffverbindungen wie CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , H_2O u. s. w. vergleichen. Die Wasserstoffatome sind gleichsam die Arme und Beine des betreffenden Körpers.

Betrachten wir dagegen ein Sauerstoffmolekül und nehmen wir an, dasselbe sei eben im Begriffe dem Gesetze der Schwere folgend der Erdoberfläche sich zu nähern, d. h. zu fallen (Fig. 15).

Zuerst mit einer Kante, über der die ganze Masse gelagert ist, der Erde zugewandt, wird es sich etwas drehen, da es mit einer Ecke den Aether leichter durchschneiden kann. Es wird also schliesslich Lage II annehmen, wobei noch der entgegenstehende Aether die beiden Atome veranlasst sich an einer bzw. jetzt drei Ecken zu vereinigen. Nun versucht das Sauerstoffmolekül wiederum der Schwere zu folgen und dreht sich, da es mit der Spitze den Aether besser durchdringt. Je mehr aber das Atom O I sich in der angedeuteten Richtung bewegt (Fig. III), um so mehr versucht O II die Lagerung in I anzunehmen; so erhalten wir wieder Stellung I, und das Spiel beginnt von neuem. Aber selbst wenn eine vollständige Drehung stattgefunden hätte, also eine Stellung vorhan-

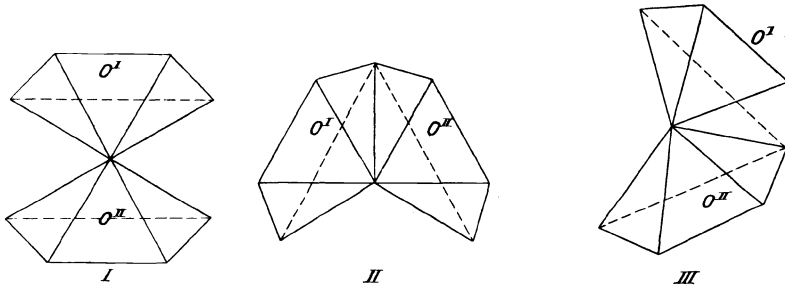


Fig. 15.

den wäre, die der in Fig. II gerade entgegengesetzt ist, so würde beim Fallen oberhalb des Moleküls eine Verdünnung des Aethers stattfinden, und demgemäss würden die Atome dem Druck des Aethers, der sie umgiebt, folgend sich wieder mit den entgegengesetzten Ecken, die jetzt oben befindlich sind, wieder vereinigen. Wir hätten dann wieder Stellung II.

Betrachten wir das Stickstoffmolekül in seinem Verhalten, so haben wir folgende Phasen zu unterscheiden, in Betreff welcher das beim Sauerstoffmolekül Gesagte gilt (Fig. 16).

Bei dem Wasserstoffmolekül hätten wir folgende Vorgänge zu erwarten (Fig. 17).

Diese Beispiele zeigen uns, wie schon allein die Anwesenheit des Aethers im Verein mit der Atomform des Elementes den Fall nach der Erdoberfläche zu verzögern vermag. Hierzu kommt dann noch der grosse Einfluss, den die Temperatur auf die Atom- und die sich daraus entwickelnden Molekularbewegungen ausübt. Die in den Figuren wiedergegebenen Bewegungsphasen haben etwa Geltung für den absoluten Nullpunkt, also eine Temperatur, bei welcher eine fortschreitende Molekularbeweg-

ung, die aus der inneren Energie des Moleküls entsteht, nicht mehr vorhanden ist.

Aus diesen Erläuterungen glaube ich folgern zu dürfen:

b) dass es die Schwerkraft der Erde im Verein mit dem Widerstand des Aethers und der durch die Wärme zugeführten Energie ist, welche die Bewegung der Atome im

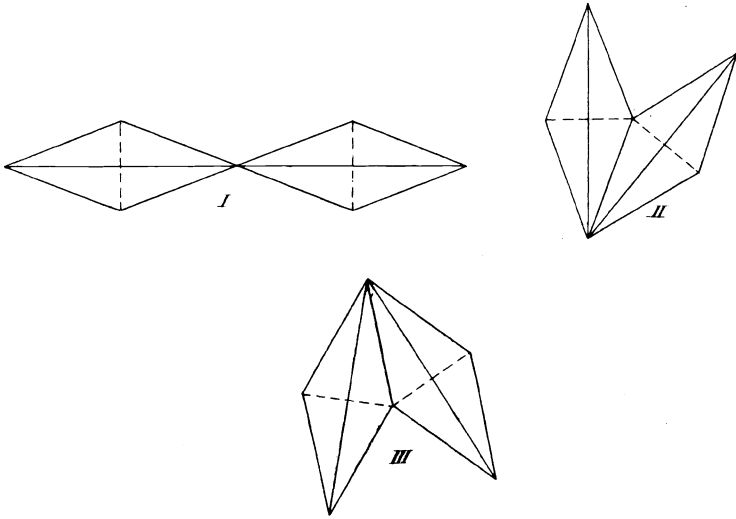


Fig. 16.

Gasmolekül und dadurch dessen fortschreitende Bewegung hervorruft; demgemäss müssen auch die betreffenden Atome eine dazu geeignete Gestalt besitzen.

So vermag der Kohlenstoff seiner Gestalt wegen, obgleich er ja ein geringeres Atomgewicht als Sauerstoff und Stickstoff besitzt, unter

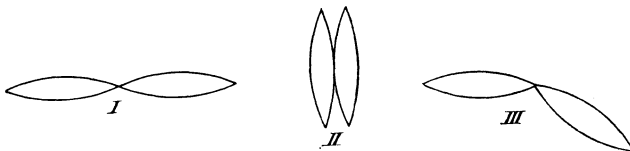


Fig. 17.

gewöhnlichen Umständen nicht in Gasform zu existiren. Denn schliesslich würde ein etwa vorhandenes Molekül C_2 immer wieder die Form einer doppelseitigen Pyramide annehmen, welche äusserst geeignet zur Durchschneidung des Aethers ist, und wodurch es also leicht der Anziehungskraft der Erde bzw. dem Drucke des Aethers zu folgen vermöchte.

Dabei kommt ausserdem noch in Betracht, dass die beiden Kohlenstoffatome mit der ganzen Fläche an einander liegen, wodurch die Adhäsionskraft zur Wirkung gelangt, die ebenfalls einer Pendelbewegung um eine Tetraëderkante entgegenstrebt.

2. Boyle-Mariotte'sches Gesetz.

Die weiteren Gesetze über den Gaszustand sind nun folgende:

c) Druck und Volum eines Gases sind bei konstanter Temperatur einander umgekehrt proportional. Dies ist das Gesetz von Boyle (1662) und Mariotte (1679).

Je mehr Gasmoleküle wir also in ein bestimmtes Volum bringen, um so grösser ist der Druck, denn jedes Molekül wirkt in seiner ganzen Stärke; der Druck summirt sich also. Um den Druck eines Gases auf ein bestimmtes Flächenstück der Wand zu verdoppeln, müssten wir die Stösse und somit auch die Menge der Gastheilchen verdoppeln. Dies wird erreicht durch Verminderung des Volums auf die Hälfte.

Für das Boyle-Mariotte'sche Gesetz haben wir die Formeln:

$$v : v_1 = p_1 : p; \quad vp = v_1 p_1,$$

wobei v und v_1 die Volumina und p und p_1 die entsprechenden Drucke bedeuten. Setzen wir v_1 und p_1 gleich 1, so erhalten wir:

$$vp = 1.$$

Wir wissen, dass jedes Grammmolekül eines Gases den Raum von 22,376 Ltr. einnimmt bei 0° und dem Druck einer Atmosphäre. Pressen wir die 22,376 Ltr. eines Gases auf 1 Ltr. zusammen, so sind dazu 22,376 Atmosphären nothwendig. Enthält also 1 Liter eines Gases 1 Grammmolekül derselben bei 0°, so übt dasselbe einen Druck von 22,376 Atmosphären aus.

Die von verschiedenen Forschern wie Dulong und Arago, Pouillet und Regnault ausgeführten Untersuchungen haben ergeben, dass dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze keine absolute Giltigkeit zukommt. Alle Gase lassen sich mit Ausnahme des Wasserstoffs stärker komprimiren als dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze entspricht. Wasserstoff dagegen weicht nach der entgegengesetzten Seite etwas ab und wurde deshalb von Regnault „le gaz plus que parfait“ genannt.

Inbesondere beobachtete Natterer im Jahre 1852 bei seinen Kompressionsversuchen derartige Unterschiede. So vermochte er z. B. bei einem Drucke von 3600 Atmosphären nicht 3600 Volumina der verschiedenen Gase bei gewöhnlicher Temperatur in den betreffenden Raum zu pressen, sondern nur von

Stickstoff	710 Vol.
Kohlenoxyd	730 „
Luft	800 „

Leuchtgas 850 Vol.

Wasserstoff 1040 „

Diese Beobachtungen, die von Cailletet, Amagat und Roth bestätigt wurden, fanden ihre Ergänzung durch die Untersuchungen von Mendelejeff, welcher unterhalb einer Atmosphäre Druck ebenfalls starke Abweichungen feststellte. Aehnliche Resultate erhielt Fuchs sowie in neuerer Zeit Batteli.

Aus den Versuchen von A. Battelli¹⁾ ergibt sich, dass das Boyle-Mariotte'sche Gesetz auch bei kleinen Drucken Abweichungen zeigt.

„Wasserstoff folgt dem Boyle'schen Gesetze für kleine Drucke bis herab zu 0,02 mm.

Atmosphärische Luft entfernt sich davon ein wenig zwischen 2 und 5 mm Druck.

Sauerstoff erfährt einen Sprung in seinem Verhalten bei etwa 0,7 mm. Dies wurde auch bereits von Bohr beobachtet, während Rayleigh und W. Thiesen ein regelmässiges Verhalten beobachteten.

Kohlensäure wird bei niederen Drucken stärker komprimirt, als es nach dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze sein sollte; die Ursache hiervon liegt wahrscheinlich in der Adsorption der Wände.“

3. Dalton'sches Gesetz über Gasmische.

Aus dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze ergibt sich nach der kinetischen Gastheorie von selbst das Dalton'sche Gesetz über Gasmische.

d) Die Summe der Drucke der Einzelgase ist gleich dem Gesamtdrucke der Mischung.

Auch dieses Gesetz zeigt gewisse Abweichungen, indem eine gegenseitige Beeinflussung der verschiedenartigen Gasmoleküle mitunter thatsächlich vorhanden ist und ihren entsprechenden Einfluss auf die Molekularbewegungen und damit den Druck ausübt.

A. Leduc²⁾ formulirt dieses Gesetz auf Grund zahlreicher Versuche folgendermassen: „Das Volum, welches von einem Gasmisch eingenommen wird, ist gleich der Summe der Volume, welche die Gase, die es bilden, einnehmen würden bei dem Drucke und der Temperatur der Gemische.“

4. Charles-GayLussac-Dalton'sches Gesetz.

Es folgt dann das Charles-GayLussac-Dalton'sche Gesetz, welches folgendermassen lautet:

¹⁾ A. Battelli, *Il nuovo Cimento* 1901. ser. 5. I. 5 u. 81; *Naturwiss. Rundschau* 16, 319, 1902.

²⁾ A. Leduc, *Ann. chem.-phys.* (7) 15, 5, 1898.

e) Bei Temperaturerhöhung um 1° C. wächst das Volum eines Gases um $\frac{1}{273}$ seines Volums bei 0° .

Gehen wir von 0° aus und kühlen das Gas ab, so muss bei -273 sein Volum = 0 sein. Man nennt deshalb -273° den absoluten Nullpunkt und die auf diesen bezogene Temperatur die absolute Temperatur und bezeichnet dieselbe mit T im Gegensatze zu t, welches die von 0° C. an gerechnete Temperatur bedeutet.

$$T = 273 + t.$$

Dementsprechend lässt sich das Temperaturgesetz der Gase durch folgende Formel wiedergeben:

$$v = v_0 (1 + \alpha t)$$

Hierbei bedeuten v = gesuchtes Volum,
 v_0 = Volum bei 0° ,
 $\alpha = \frac{1}{273} = 0,00367$,
 t = Temperatur in 0° C.

Ersetzen wir α , den Ausdehnungskoeffizient der Gase, durch die Zahl $\frac{1}{273}$, so erhalten wir folgende Gleichungen:

$$v = v_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right); \quad v = v_0 \left(\frac{273 + t}{273}\right);$$

$$v = v_0 \frac{T}{273}.$$

Der Ausdehnungskoeffizient der Gase $\alpha = \frac{1}{273} = 0,00367$ ist erst durch die Untersuchungen von Rudberg, Magnus und Regnault festgestellt worden, während Gay Lussac einen kleineren Werth beobachtet hatte, der mehrere Jahrzehnte lang in Gebrauch gewesen ist.

Nach den Untersuchungen von H. Teudt¹⁾ folgt atmosphärische Luft beim Erhitzen ohne Erhöhung des auf ihr liegenden Druckes dem Temperaturgesetze der Gase bei Temperaturen über 350° nicht mehr, sondern dehnt sich erheblich stärker aus, als dies Gesetz fordert. Die Abweichung beträgt bei 400° etwa 2% , bei 450° etwa 3% . Nach chemischer Methode gewonnener Sauerstoff oder Stickstoff zeigt diese Abweichung nicht.

Wird Kohlensäure und Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft entfernt, so zeigt letztere dieselbe Abweichung, als wenn diese Körper vorhanden sind. Atmosphärische Luft, direkt nach einem Regen entnommen, zeigt diese Abweichung nicht. Bei Luft, welche in Wasser gelöst gewesen und aus demselben durch Kochen und Evakuiren gewonnen war und ebenso bei Luft, welche bei 400° durch einen porösen Thoncyliner diffundirt war, zeigten sich andere Abweichungen.

1) H. Teudt, Zeitschr. physik. Ch. **26**, 113, 1898.

Einen Zusammenhang zwischen den Gesetzen von Boyle-Mariotte, von Joule und von Charles-GayLussac-Dalton, konstruirt G. Bakker¹⁾ in folgender Weise:

Gesetz von Mariotte oder Boyle: $p v = f_1(T)$,

Gesetz von Joule (Energie-Funktion der Temp.): $E = f_2(T)$,

Gesetz von Charles-GayLussac-Dalton: $E + p v = f_3(T)$.

Hieraus ist unmittelbar ersichtlich, dass jede der drei Gleichungen eine Folge der beiden anderen ist, und zwar enthält das Charles-GayLussac-Dalton'sche Gesetz die beiden anderen.

Wie R. E. Baynes²⁾ erklärt, ist, da sich Bakker auf die Betrachtung nur solcher Substanzen beschränkt, die schon in den von der Gleichung $p(v-b) = RT$ definirten Zustand übergegangen sind, in gar keinem Sinne irgend eines der Gesetze die Folge irgend eines der anderen. „Wenn z. B. ein Stoff solch einen Zustand erreicht hat, dass das Boyle-van der Waals'sche Gesetz gilt, dann gelten die vier übrigen Gesetze gar nicht, so lange die Funktion $f(T)$ die Form RT nicht angenommen hat. Die Geltung dieser vier Gesetze aber tritt ein, nicht weil dem Gesetze von Boyle-van der Waals Genüge geleistet ist, sondern als Folge des eigentlich durch die Gleichung $p(v-b) = RT$ charakterisirten Zustandes“. Demgegenüber hebt Bakker hervor, dass er immer nur für höhere Temperaturen und grössere Verdünnungen den Zustand durch die Gleichung $p(v-b) = RT$ definirt sehen will.

5. Gaskonstante.

Druckgesetz und Temperaturgesetz der Gase lassen sich auch kombiniren. Man erhält dann:

$$p v = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$$

$$p v = \frac{p_0 v_0 T}{273} = RT.$$

R nennt man die sog. Gaskonstante. Man erhält den Werth derselben in Literatmosphären, wenn man für $p_0 v_0$ das Volum eines Grammmoleküls eines Gases bei 0° und dem Druck einer Atmosphäre, nämlich 22,367 Liter einsetzt. Es ergibt sich dann:

$$p v = \frac{1 \times 22,367}{273} T = 0,0819 T.$$

R ist also in diesem Falle gleich 0,0819 Literatmosphären.

Setzt man für den Atmosphärendruck dessen entsprechenden Werth, nämlich

$$76.13,596 = 1033,3 \text{ Grammcentimeter}$$

¹⁾ G. Bakker, Zeitschr. physik. Ch. **14**, 671, 1894, **17**, 678, 1895, **20**, 680, 1896, **22**, 543, 1897.

²⁾ R. E. Baynes, ibid. **21**, 555, 1897.

und giebt das Volum in Kubikcentimeter an, so erhält man folgende Gleichung:

$$pv = \frac{1033,3 \times 22367}{273} T = 84658 T = 84700 T.$$

Alsdann ist $R = 84658$ Grammcentimeter.

Bei Zugrundelegung von mm Quecksilber wird R 1,36 mal kleiner, also $= 62265$.

Mit Hilfe dieser Gleichungen lässt sich, wenn je zwei Grössen bekannt sind, die dritte leicht berechnen. Für den ersten Fall muss man dann den Druck in Atmosphären und das Volum in Litern angeben, für den zweiten Fall den Druck in Grammcentimeter und das Volum in Kubikcentimeter und für den dritten den Druck in Millimetern und das Volum in Kubikcentimeter.

Die Giltigkeit dieser Formeln erstreckt sich auf den Bereich, innerhalb dessen Druck- und Temperaturgesetz keine Abweichungen zeigen. Solche sind auch für das Temperaturgesetz vorhanden, und besonders stark in der Nähe des Verflüssigungspunktes der Gase in gleicher Weise wie bei dem Druckgesetz.

Auch in kalorischem Maasse lässt sich R wiedergeben. Wir wissen, dass $1 \text{ cal} = 42570 \text{ g.cm}$ ist. Aus der Gleichung:

$$pv = 84700 T \text{ g.cm}$$

ergiebt sich also

$$pv = \frac{84700}{42570} T = 1,997 T \text{ cal.}$$

Dasselbe Resultat würden wir erhalten haben, wenn wir Megergs zu Grunde legen.

84700 g.cm sind gleich 83,4 Megergs

42570 g.cm „ „ 41,75 „

Wir erhalten also aus der Gleichung:

$$pv = 83,4 T \text{ Megergs}$$

folgende

$$pv = \frac{83,4}{41,75} T = 1,997 T \text{ cal.}$$

6. Avogadro'sche Hypothese.

Diese Gesetze, welche aus den Beobachtungen über das Verhalten der Gase hergeleitet werden, sind die Ursache zur Aufstellung der Avogadro'schen Hypothese geworden (1841 Avogadro, 1839 Ampère).

Dieselbe besagt, dass sämtliche Gase unter gleichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes in der Volumeneinheit die gleiche Anzahl von Molekülen enthalten.

Diese Hypothese ist von äusserster Fruchtbarkeit für die gesammte Chemie geworden. Bewiesen ist sie nicht, aber sie entspricht so sehr allen Thatsachen, dass sie als richtig anerkannt werden muss. Vielleicht gelingt es mir, sie im folgenden einigermassen zu begründen (vgl. S. 153 u. 154).

Wie ich schon oben erwähnte, beruht die Beständigkeit der Gas-moleküle auf ihrer Fähigkeit, im Aether geeignete Bewegungen auszuführen, mittels deren sie der Anziehung der Erde und ihrer gegenseitigen entgegenstreben. Nehmen wir an, wir hätten es mit Gasen in der Nähe der kritischen Temperaturen zu thun, bei welchem Punkte der Einfluss der Wärme gleich Null wäre, und demgemäss die Moleküle nur noch vermöge des Widerstandes des Aethers in schwebender Bewegung erhalten bleiben, so muss sicherlich für jedes Molekül eine bestimmte Menge Aether vorhanden sein, gleichwie beim Schwimmen im Wasser eine bestimmte Menge davon nöthig ist, deren Quantität sich nach der Schwere des schwimmenden Körpers richtet. Ebenso wird ein Wasserstoffmolekül nur den 16. Theil der Aethermenge nöthig haben, welche ein Sauerstoffmolekül beansprucht.

Nehmen wir nun weiter an, es werde dem System eine Wärmemenge zugeführt, die die Erhöhung der Temperatur um 1° C. zur Folge hat, so muss sicherlich dem Wasserstoffmolekül die gleiche Wärmemenge zugeführt werden wie dem Sauerstoffmolekül. Denn das Wasserstoffmolekül kann nur dann die Erhöhung der Temperatur um 1° C. anzeigen, wenn es 16 mal auf die Thermometerkugel einen Stoss ausübt in einer Zeit, in welcher das Sauerstoffmolekül nur einen Stoss ausübt, da dadurch erst der Effekt der gleiche wird. Indem nun aber die Atome des Wasserstoffmoleküls 16 mal raschere Schwingungen ausführen als die des Sauerstoffmoleküls, wird auch das Gesamtmolekül H_2 16 mal rascher fortbewegt als O_2 . Es beansprucht also hierfür einen 16 mal grösseren Raum als das O_2 -Molekül. Da dieses aber vermöge seiner grösseren Schwere eine 16 mal grössere Aethermenge zur Erhaltung in der Lage bedarf als H_2 , so kommen wir zu dem Resultat:

Die Moleküle der Gase nehmen bei gleicher Temperatur und gleichem Druck einen für alle Gase gleich grossen Raum ein. Dies ist aber das Avogadro'sche Gesetz.

Wie die Molekularwärmen von H_2 , O_2 , N_2 , NO , CO und HCl zeigen, die im Mittel bei diesen Körpern 6,85 betragen, wird für die gleiche Arbeitsleistung auch ungefähr dieselbe Wärmemenge verbraucht, und können wir für dieselben auch ziemlich ähnliche Bewegungen der Atome und Moleküle annehmen, was auch in der Atomform der betreffenden Elemente begründet ist.

7. Molekular-Geschwindigkeit der Gase.

Der Druck p eines Gases lässt sich nach der kinetischen Gastheorie auch darstellen durch die Gleichung: $p = \frac{1}{3} d c^2$.

Hierin bedeuten d die Dichte und r die Geschwindigkeit der Gasmoleküle. Die Berechnung ergibt sich aus folgender Betrachtung:

Nach Joule's Vorstellung können wir uns das betreffende Gas in einem Würfel enthalten denken. Auf eine Fläche desselben übt dann nur der dritte Theil der Gasmoleküle einen Druck aus, da wir die übrigen als zwischen zwei anderen Flächen sich bewegend ansehen dürfen. Die lebendige Kraft der auf eine Seitenfläche ausgeübten Stöße lässt sich also durch obige Gleichung wiedergeben, indem wir als bewegte Masse die Dichte d , d. h. das Gewicht eines Kubikcentimeters des betreffenden Gases einsetzen. Da aber die Stöße auf zwei gegenüberliegende Wände ausgeübt werden, haben wir den betreffenden Werth doppelt zu nehmen. Die lebendige Kraft wird ausgedrückt durch $\frac{m c^2}{2}$. An Stelle von m haben wir hier d einzusetzen und erhalten also als Summe des auf eine Wand ausgeübten Druckes die Gleichung:

$$p = \frac{1}{3} \left(\frac{dc^2}{2} + \frac{d c^2}{2} \right) = \frac{1}{3} dc^2.$$

Der Druck p lässt sich durch eine Zahl ausdrücken, denn er ist bei 0° und Atmosphären-Druck gleich $0,76 \cdot 13,596 \cdot 9,80896$ Grammmetern. Hieraus ergibt sich:

$$p = 0,76 \cdot 13,596 \cdot 9,80896 = 101,35 = \frac{1}{3} dc^2$$

$$c = \sqrt{\frac{3 \cdot 101,35}{d}} = \frac{17,44}{\sqrt{d}}.$$

d ist die Dichte des Gases, bezogen auf Wasser. Nehmen wir die atmosphärische Luft als Einheit und setzen dieselbe gleich d_1 so haben wir:

$$d_1 = 773,3 d, \quad d = \frac{d_1}{773,3}$$

$$c = \frac{17,44 \cdot \sqrt{773,3}}{\sqrt{d_1}} = \frac{485}{\sqrt{d_1}} \text{ Mtr.}; \text{ Molekulargeschwindigkeit der atmosphärischen Luft} = 485 \text{ m.}$$

Wir erhalten also die Molekulargeschwindigkeit der Gase in Metern, indem wir mit der Wurzel ihrer auf atmosphärische Luft bezogene Dichten in 485 dividiren.

Wie jedoch O. E. Meyer in seinem Lehrbuche „Die kinetische Theorie der Gase“ Seite 54 und 55 ausführt, sind „die Zahlenwerthe, welche wir nach dem Vorgange von Joule und Clausius aus dem von den Gasen ausgeübten Druck berechnet haben, keineswegs die wahrscheinlichsten Werthe der Schnelligkeit der molekularen Bewegung. Ja wir dürfen sie sogar streng genommen nicht einmal als richtige Mittelwerthe der verschiedenen Geschwindigkeiten ansehen; wenigstens sind sie nicht die arithmetischen Mittel, sondern sie sind die Werthe der

Geschwindigkeit, welche dem arithmetischen Mittelwerth der Energie sämmtlicher Theilchen entspricht.“

„Durch eine einfache mathematische Betrachtung lässt sich leicht einsehen, dass die Art, in welcher Joule und Clausius mittlere Werthe der molekularen Geschwindigkeit berechnet haben, unter allen Umständen Zahlen liefern muss, welche grösser sind als die eigentlichen arithmetischen Mittel. Denken wir uns n Theilchen, welche sich mit den Geschwindigkeiten $a, b, c \dots$ bewegen, so ist der Mittelwerth dieser verschiedenen Geschwindigkeiten

$$c_1 = \frac{a + b + c + \dots}{n}$$

Berechnen wir ebenso den mittleren Werth der molekularen Energie E eines Theilchens

$$E = \frac{1}{2} m c^2,$$

worin m das Molekulargewicht und c der Mittelwerth der Geschwindigkeit ist, so erhalten wir

$$E = \frac{1}{2} m \frac{a^2 + b^2 + c^2 + \dots}{n},$$

so dass der von Joule und Clausius eingeführte Mittelwerth c der Geschwindigkeit die Bedeutung

$$c^2 = \frac{a^2 + b^2 + c^2 + \dots}{n}$$

erhält. Mit diesem Ausdrucke vergleichen wir

$$c_1^2 = \frac{a^2 + b^2 + c^2 + \dots + 2ab + 2ac + 2bc + \dots}{n^2}.$$

Nach dem bekannten Satze

$$a^2 + b^2 > 2ab$$

erkennen wir, dass

$$c_1^2 < \frac{a^2 + b^2 + c^2 + \dots + a^2 + b^2 + a^2 + c^2 + \dots}{n^2}$$

oder, da im Zähler jedes Quadrat n mal vorkommt, dass

$$c_1^2 < \frac{c^2 + b^2 + c^2 + \dots}{n}$$

ist; d. h. es ist der arithmetische Mittelwerth

$$c_1 < c$$

kleiner als der Joule-Clausius'sche, aus der mittleren lebendigen Kraft berechnete Mittelwerth der Geschwindigkeit.“

„Dieses allgemein stattfindende Verhältniss zwischen den beiden Mittelwerthen gestaltet sich im Falle der Gültigkeit des Maxwell'schen Gesetzes (nach welchem die Vertheilung der Geschwindigkeiten auf die Gasmoleküle nach derselben Regel erfolgt, nach der die Methode der kleinsten Quadrate die möglichen Beobachtungsfehler auf die angestellten

Beobachtungen zu vertheilen vorschreibt) — zu der einfachen, für jedes Gas in gleicher Weise giltigen Beziehung

$$c_1 = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} c = 0,9213 c = \frac{12}{13} c.$$

Die Joule-Clausius'schen Werthe sind also um den 12 Theil grösser, als die arithmetischen Mittel der Molekulargeschwindigkeit.“

In der nachstehenden Tabelle seien nur einige der von O. E. Meyer berechneten Werthe von c und c_1 gegeben und hierbei der aus der Molekularwärme berechnete unter c_2 zum Vergleiche daneben gestellt. Letztere Berechnung erfolgt nach der Gleichung:

$E = \frac{1}{2} m c_2^2 = \text{Molekularwärme} \times 42355$, bei konstant. Druck
wobei 1 Grammc calorie = 42355 bzw. 42570 Grammc entimeter,
= 423,55 Grammmeter

gesetzt wird. Es ergibt sich dann:

$$c_2 = \sqrt{\frac{2 \text{ Molekularw.} \times 423,55}{m}} \left(\frac{1}{1 + 0,00367} \right).$$

c_3 , die für die Molekulargeschwindigkeit bei konstantem Volum zurückgelegte Weglänge lässt sich dann hieraus leicht berechnen, indem wir berücksichtigen, dass der Unterschied der Molekularwärme bei konstantem Druck und konstantem Volum sich um fast genau 2 cal. unterscheiden. Wir wissen nun, dass

$$pv = 84658 T;$$

die Zahl 84658 ist aber die Arbeit, welche bei der Ausdehnung eines Grammmoleküls eines Gases, d. i. 22,376 Liter und bei 0,76 m Druck bei Erhöhung der Temperatur um 1° zu leisten ist. Da nun 1 Grammc calorie = 42355 Grammc entimeter ist, so ergibt sich als geleistete Arbeit

$$\frac{84658}{42355} = 2 \text{ cal.}$$

d. h. bei der Temperaturerhöhung eines Grammmoleküls eines Gases um 1° C. ist bei Konstanthalten des Druckes eine Arbeit von 2 calorien infolge der Ausdehnung zu leisten. Die Molekularwärme bei konstantem Druck ist also gleich der bei konstantem Volum + 2. Somit zeigt sich c_3 um so viel grösser:

$$c_3 = \sqrt{\frac{2 (\text{Molekularw.} + 2) \times 4,2355}{g m}} \left(\frac{1000}{1 + 0,00367} \right).$$

Tabelle.

Gas.	c	c ₁	c ₂	c ₃	$gE = \frac{mc_1^2 g}{2}$	
	m	m	m	m		
Wasserstoff	1838	1694	1709,8	1437,4	$2,870 \times 9,81 \times 10^{-3}$	Grkm.-Sek.
Stickstoff	492	453	457,3	402,7	$2,873 \times 9,81 \times 10^{-3}$	" "
Sauerstoff	461	425	431,6	364,5	$2,890 \times 9,81 \times 10^{-3}$	" "
Atm. Luft	485	447	—	—	—	" "
Stickoxyd	476	438	445,7	376,1	$2,945 \times 9,81 \times 10^{-3}$	" "
Stickstoffoxydul	393	362	440,1	393,6	$2,883 \times 9,81 \times 10^{-3}$	" "
Kohlenoxyd	493	454	514,8	385,7	$2,886 \times 9,81 \times 10^{-3}$	" "
Kohlendioxyd	392	361	431,4	383,6	$2,867 \times 9,81 \times 10^{-3}$	" "
Ammoniak	628	579	652,5	515,7	$2,850 \times 9,81 \times 10^{-3}$	" "
Wasserdampf	614	566	641,9	562,8	$2,890 \times 9,81 \times 10^{-3}$	" "
Methan	636	600	713,1	633,8	$2,880 \times 9,81 \times 10^{-3}$	" "
Aethylen	421	453	588,1	533,9	$2,668 \times 9,81 \times 10^{-3}$	" "
Chlor	310	286	321,9	282,2	$2,904 \times 9,81 \times 10^{-3}$	" "
Brom	206	190	244,8	192,0	$2,888 \times 9,81 \times 10^{-3}$	" "
Chlorwasserstoff	434	400	396,1	327,8	$2,920 \times 9,81 \times 10^{-3}$	" "
Jod	164	151	—	—	$2,896 \times 9,81 \times 10^{-3}$	" "
Quecksilber	184	169	—	—	$2,856 \times 9,81 \times 10^{-3}$	" "

In Mittel: $2,874 \times 9,81 \times 10^{-3} = 28,194 \times 10^{-3}$

Aus der Tabelle ergibt sich zunächst, dass die aus der Dichte berechneten Werthe der mittleren molekularen Geschwindigkeit ($= c_1$) bei den ersten Verbindungen mit den aus der Molekularwärme bei konstantem Druck c_2 übereinstimmen. Doch zeigen sich Ausnahmen von Stickoxydul an. Wodurch diese bedingt sind, entzieht sich vorerst der Erklärung. Aber es ist wahrscheinlich, dass dies durch die Art der Atombewegungen bewirkt wird.

Für die kinetische Energie der Gasmoleküle ergibt sich ein Durchschnittswerth von 2,874. Dieselbe muss, um die wahre lebendige Kraft zu erhalten, noch mit der Beschleunigung durch die Schwere mit $9,81 \times 10^{-3}$ multiplicirt werden; es ergibt sich dann der durchschnittliche Werth von $28,194 \times 10^{-3}$ Grammkilometersekunden.

Die Uebereinstimmung für die lebendigen Kräfte der Gasmolekeln kann als Beweis der Avogadro'schen Hypothese angesehen werden. Wir können dieselbe folgendermassen wiedergeben:

In gleichen Raumtheilen verschiedener Gase ist unter gleichen Umständen eine gleich grosse lebendige Kraft thätig. Dieselbe beträgt bei 760 mm Druck und 0° im Mittel $2,874 \times 9,81 \times 10^{-3} = 28,194 \times 10^{-3}$ Grammkilometersekunden für das Grammmolekül der Gase. Da die lebendige Kraft nach einem Satze der Mechanik dem halben Produkt aus Masse mal dem Quadrate der Geschwindigkeit entspricht, so können wir folgende Gleichungen ansetzen, wobei m_1 und m_2 ersetzt werden durch $n_1 p_1$ und $n_2 p_2$; n_1 und n_2 bedeuten die Anzahl und p_1 und p_2 die Gewichte der einzelnen Moleküle.

$$n_1 \frac{p_1 c_1^2}{2} = n_2 \frac{p_2 c_2^2}{2} = 2,87 \times 10^{-3},$$

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{p_2 c_2^2}{p_1 c_1^2};$$

Setzen wir die lebendigen Kräfte der Einzelmoleküle $p_1 c_1^2 = p_2 c_2^2$, so muss auch $n_1 = n_2$ werden, d. h.:

Die Anzahl der Moleküle muss bei gleich grossen lebendigen Kräften unter gleichen Umständen gleich gross sein, oder auch, da die lebendigen Kräfte in gleichen Volumina unter gleichen Umständen gleich gross sind, sind in gleichen Volumina verschiedener Gase unter gleichen Umständen eine gleich grosse Anzahl von Molekülen enthalten.

Wir haben also hier einen exakten Beweis für die Richtigkeit der Avogadro'schen Hypothese.

8. Kritische Zustände.

Durch Druckerhöhung bzw. Temperaturniedrigung gehen die gasförmigen Körper in flüssige Körper über, und durch die Versuche von Cailletet und Pictet ist 1876 nachgewiesen worden, dass es keine sog. permanenten Gase, d. h. solche, die nicht verflüssigt werden können, giebt.

Die Verhältnisse, welche bei dem Uebergang der gasförmigen Körper in den flüssigen Zustand eine Rolle spielen, sind von Andrews unter den Bezeichnungen kritischer Druck, kritische Temperatur, kritischer Zustand und kritisches Volum als für jedes Gas konstante Grössen eingehend defnirt worden. Man versteht darunter Folgendes:

Kritischer Druck ist die Druckgrenze, oberhalb welcher auch bei noch so niedriger Temperatur eine Verflüssigung nicht eintritt.

Kritische Temperatur ist die entsprechende Temperaturgrenze, oberhalb welcher bei noch so starkem Drucke eine Verflüssigung nicht eintritt.

Diesen Grössen entsprechend nennt man den Zustand, in welchen sich ein Gas in der Nähe der kritischen Temperatur oder des kritischen Druckes befindet, den kritischen Zustand und das entsprechende Volum das kritische Volum.

Eine ausführlichere Behandlung dieser Materie findet sich in Band II.

9. Die Gleichung von van der Waals.

Bei den eingehenden Untersuchungen, welche von Natterer in Betreff der Verflüssigung der Gase ausgeführt worden sind und von anderen Forschern wiederum zur umfassenden Prüfung des Boyle-Ma-

riotte'schen Gesetzes sowie des Charles-GayLussac-Dalton'schen Gesetzes unternommen wurden, zeigte es sich bald, dass hier mitunter bedeutende Abweichungen vorkommen, und dass diese Abweichungen namentlich in der Nähe des Verflüssigungspunktes, also in der Nähe des sog. kritischen Zustandes in Bezug auf das Boyle-Mariotte'sche Gesetz stattfinden. Um diese Unregelmässigkeiten auch mathematisch formuliren zu können, stellte van der Waals seine bekannte Gleichung auf:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = 1.$$

Das Boyle-Mariotte'sche Gesetz wird durch die Gleichungen

$$p = \frac{1}{v}, \quad pv = 1$$

wiedergegeben. In der van der Waals'schen Gleichung sind also noch entsprechende Korrektionsglieder angebracht, von denen sich $\frac{a}{v^2}$ auf den Druck und b auf das Volum bezieht.

Die Grösse a bedeutet den aus den Kohäsionskräften resultirenden Druck „Er wird von van der Waals in derselben Weise bestimmt wie Laplace in seiner Theorie der Kapillarität die gleichbedeutende, von ihm mit den Buchstaben k bezeichnete Grösse, nämlich den gegen eine obere Grenzfläche ausgeübten Druck, berechnete. Da jede dieser Druckkräfte sowohl a als k aus der Wechselwirkung der angezogenen Theilchen entsteht, so ist sie einmal der Zahl der anziehenden und der angezogenen Theilchen, also dem Quadrat der Anzahl der vorhandenen Theilchen proportional. Aber gerade bei der Wiedergabe der Kohäsion der Gastheilchen durch die Grösse a scheint es sich um etwas zu handeln, worüber wir uns noch keine ganz richtige Vorstellung zu machen vermögen. Vielleicht trifft die Vermuthung von Regnault bezw. Playfair und Wanklin am besten zu, dass, wenn die bei niederer Temperatur als theilweise unter einander verbunden anzusehenden Moleküle durch Steigerung der Temperatur mehr und mehr von einander getrennt werden, es eine Temperatur geben muss, bei welcher bereits alle sich vereinzelt bewegen, und keine weitere Theilung möglich ist. Bei dieser Temperatur würde also eine Einwirkung des Vorhandenseins von Molekularassoziationen wegfallen, und wir würden es mit der reinen Kohäsionswirkung zu thun haben. Die Grösse a stimmte unter diesen Umständen mit der wirklichen Erscheinung überein.“

„Die Grösse b ist durch die Summe der Räume bestimmt, welche die vorhandenen n -Molekeln so ausfüllen, dass keine anderen Molekeln in einen derselben eindringen könnten“¹⁾.

1) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase. Breslau 1895.

Dieser Raum kann nun durch die eigene räumliche Ausdehnung der Molekeln bestimmt sein, dann aber auch durch das Volumen des durch die Atombewegungen beanspruchten Raumes. Da diese sehr verschiedenartig sein können, so lässt sich die Grösse b nicht als ein Faktor ansehen, der für alle Gase gleich gross ist. Vielmehr kann man mit Bestimmtheit voraussagen, dass infolge des verschiedenen räumlichen Baues der Atome und demgemäss auch der Moleküle hier grössere Abweichungen stattfinden.

Ausser van der Waals haben noch einige anderen Forscher, wie Rankine, Recknagel und Hirn, versucht die Gasgesetze in entsprechender Weise zu formuliren. Man muss jedoch van der Waals das Verdienst zusprechen, dass seine Gleichung den Thatsachen am besten gerecht wird. Damit ist jedoch nicht gesagt, dass dies in absoluter Weise der Fall ist. Vielmehr giebt es hinreichend Ausnahmen, und es fehlt bis in die neueste Zeit nicht an Versuchen, die Gleichung noch entsprechend zu verbessern, so durch Clausius, Ramsay und Young, Battelli, Kortewey, Amagat, Dieterici. Man kann jedoch nicht behaupten, dass diese Frage endgiltig gelöst sei. Eine definitive Lösung, die Natur sämtlicher Gase durch eine Gleichung mit absoluter Genauigkeit wieder zugeben, dürfte an der Individualität der Atome, die durch ihre Form bedingt ist, und derjenigen der Bewegungen derselben scheitern.

Bei sehr gross werdendem Volum, also bei unter geringem Druck stehenden Gasen wird $\frac{a}{v^2}$ sehr klein, und auch b verschwindet gegenüber v . Die van der Waals'sche Gleichung geht in die von Boyle-Mariotte über.

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = 1 \text{ wird zu } p \cdot v = 1.$$

Lassen wir dagegen p sehr gross werden und dementsprechend v sehr klein werden, so rückt v immer mehr an b heran und wird schliesslich $= b$.

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{1}{v-b} = \frac{1}{0} = \infty.$$

b ist also das kleinste Volum, welches die Gasmolekeln bei unendlich grossem Druck einzunehmen vermögen. Ein kleineres Volum ist nicht möglich, es ist somit b nahezu das wahre Molekularvolum.

Wie A. A. Noyes und H. M. Goodwin¹⁾ aus der Untersuchung über die innere Reibung des Quecksilberdampfes schliessen, sind die Zwischenräume zwischen den Atomen innerhalb der Moleküle nicht gross im Vergleich mit den Volumen der Atome selbst. Somit hängt die innere

1) A. A. Noyes und H. M. Goodwin, Zeitschr. physik. Ch. **21**, 671, 1897.

Reibung von Gasen oder andere entsprechende Eigenschaften allein von der Grösse oder der Form der Moleküle ab und ist nicht geeignet zur Unterscheidung von einatomigen oder mehratomigen Molekeln.

J. Traube¹⁾ hält es für zweckmässig bei den Flüssigkeiten wie bei den Gasen nicht zwei, sondern drei verschiedene Volumenbegriffe zu unterscheiden, nämlich:

1. Das Kernvolumen.

2. Die Konstante b der van der Waals'schen Gleichung, welche veränderlicher ist als das Kernvolumen, demselben aber in vielen Fällen proportional gesetzt werden kann. b soll das früher angenommene Schwingungsvolumen ersetzen.

3. Das molekulare Kovolum, welches man durch $v-b$ wiedergeben kann.

Die vorerwähnte Gleichung von van der Waals gilt für 0° . Für eine andere Temperatur gilt folgende Gleichung, die noch das Charles-GayLussac-Dalton'sche Gesetz in sich vereinigt.

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = 1 + \frac{t}{273}.$$

Von Interesse ist eine Nebeneinanderstellung der graphischen Wiedergabe der durch die Boyle-Mariotte'sche und der durch die van der Waals'sche Gleichung wiedergegebenen Gesetzmässigkeiten:

Fig. 18 stellt die Druck-Volumkurve nach dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze dar, Fig. 19 die nach der van der Waals'schen Gleich-

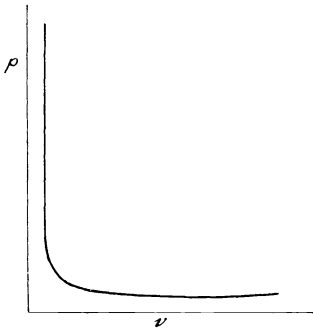


Fig. 18.

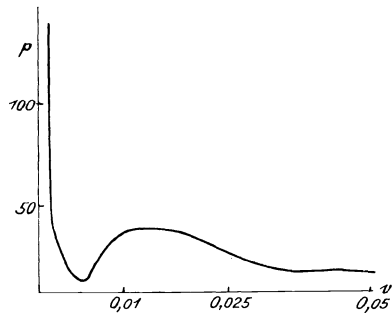


Fig. 19.

ung für Kohlensäure. Bei theilweiser Verflüssigung werden dann noch, wie Andrews beobachtete, andere Isothermen erhalten, die einen allmählichen Uebergang in die Form des Boyle-Mariotte'schen Gesetzes darstellen.

1) J. Traube, Drude's Ann. d. Phys. 4, 558, 1901.

10. Volumgewicht der Gase.

Entsprechend der Ausführung der Mehrzahl der Gas-Volumgewichtsbestimmungen hat man als Einheit derselben das Normalgas, die atmosphärische Luft, oder aber auch den Wasserstoff gewählt. Immerhin ist zu beachten, dass die Dichte der atmosphärischen Luft eine etwas schwankende ist. So fand Jolly¹⁾, dass das Gewicht eines Liters Luft um etwa 1 Milligramm variierte.

Wir wissen nun, dass

1 Liter Luft bei 0° und 760 mm Druck = 1,29349 g,
 1 „ Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck = 0,08988 g
 wiegt. Das betreffende Verhältniss ist somit

$$\frac{1,29349}{0,08988} = 14,3913.$$

Um also das auf atmosphärische Luft bezogene Volumgewicht auf Wasserstoff zu beziehen, müssen wir dasselbe mit 14,3913 multipliciren. Nach dem Avogadro'schen Gesetze haben wir unter der Annahme von gleichem Druck und gleicher Temperatur für die gleichen Volumina verschiedener Gase folgende Proportion:

$$m : m_1 = d : d_1.$$

Hierbei bedeuten m und m_1 die Molekulargewichte und d und d_1 die Dichte, d. h. die Volumgewichte. Setzen wir das Molekulargewicht des Wasserstoffes $m_1 = 2$ und seine Dichte $d_1 = 1$, so erhalten wir für das Molekulargewicht des anderen Gases m die Gleichung:

$$m : 2 = d : 1; m = 2 d.$$

Haben wir nun das Volumgewicht auf atmosphärische Luft bezogen, so müssen wir, wie vorhin ausgeführt wurde, dasselbe mit 14,3913 multipliciren, um die auf Wasserstoff bezogene Dichte zu erhalten. Wir hätten also folgende Gleichung in diesem Falle:

$$m = 2 \times 14,3913 d = 28,7826 d.$$

Das auf atmosphärische Luft bezogene Volumgewicht ist also mit 28,7826 zu multipliciren, um das Molekulargewicht zu erhalten.

Eine andere Art der Berechnung des Molekulargewichts aus der Gas- oder Dampfdichte wäre noch folgende. Wir wissen, dass nach dem Avogadro'schen Gesetz je 1 Grammmolekül eines Gases den Raum von 22,376 Litern einnimmt. Wir haben also folgende Beziehung, aus der wir die Grösse des Moleküls berechnen können:

$$v : 1 = 22,376 : x; x = \frac{22,376}{v}, v = \text{Vol. von 1 g.}$$

$$1 : p = 22,376; x : x = 22,376 \cdot p, p = \text{Gew. von 1 Ltr.}$$

1) Jolly, Wiedem. Ann. 6, 532, 1879.

- Beispiele: a) 1 Liter Wasserstoff wiegt 0,08988 g
 $1 : 0,08988 = 22,367 : x$
 $x = 2.$
- b) 1 Liter Sauerstoff wiegt 1,42909 g
 $1 : 1,42909 = 22,367 : x$
 $x = 31,96472.$
- c) 1 Liter Stickstoff wiegt 1,25708 g
 $x = 28,1175.$
- d) 1 Liter Luft wiegt 1,29349 g
 $1 : 1,29349 = 22,367 : x$
 $x = 28,860.$

Die Bestimmung des Volumgewichts der Gase kann erfolgen durch Wägen eines bestimmten Gasvolums nach dem Verfahren von Dumas, Regnault u. s. w. oder durch Bestimmung des Volums einer bestimmten Quantität eines Gases bezw. des zu vergasenden Körpers wie nach dem Verfahren von GayLussac, A. W. v. Hofmann, V. Meyer u. s. w. oder aus dem Druck, der Schallgeschwindigkeit, der Ausströmungsgeschwindigkeit u. s. w.

Da diese Methoden bei der Molekulargewichtsbestimmung ausführlich beschrieben werden, bedarf es hier nur der Erwähnung.

11. Spezifische Wärme der Gase.

a) Konstanter Druck und konstantes Volum.

Beim Erwärmen eines Gases dehnt es sich, falls ihm die Möglichkeit gegeben ist, aus und zwar entsprechend dem von Charles-GayLussac-Dalton gefundenen Temperatugesetz um $\frac{1}{273}$ seines Volums bei 0° . Gewähren wir dagegen dem Gase nicht den zu seiner Ausdehnung notwendigen Raum, so erhöht sich der Druck des Gases entsprechend um $\frac{1}{273}$. Bei gleichbleibendem Druck, also bei Zunahme des Volums, leistet das Gas eine Arbeit, wenn wir seine Temperatur erhöhen, bei gleichbleibendem Volum aber nicht, sondern es erhält nur die Fähigkeit der Arbeitsleistung. Wir haben ihm potentielle Energie zugeführt.

Dementsprechend muss die spezifische Wärme bei konstantem Druck aber wechselndem Volum um so viel grösser sein gegenüber der bei konstantem Volum aber wechselndem Druck, als der Betrag der geleisteten Arbeit ergibt.

b) Atom- und Molekularwärme.

Unter Atomwärme versteht man bekanntlich diejenige Wärmemenge, welche notwendig ist, um die Temperatur eines Grammatoms

eines Elementes um 1° zu erhöhen. Nach dem Dulong-Petit'schen Gesetze beträgt dieselbe durchschnittlich 6—6,4.

Unter Molekularwärme versteht man dementsprechend diejenige Wärmemenge, welche nothwendig ist, um die Temperatur eines Gramm-moleküls um 1° zu erhöhen. Für die bekannteren Gase ist hierfür folgendes Verhältniss gefunden worden (Ostwald, Allg. Chemie Bd. I.)

Bestimmungen von Regnault.

Name:	Molekulargew.	Molekularwärme:		
		bei konst. Druck; konst. Vol. Verhältniss.		
O ₂	32	6,96	4,96	1,40
N ₂	28	6,93	4,83	1,41
H ₂	2	6,82	4,82	1,41
Cl ₂	70,9	8,58	6,58	1,30
Br ₂	160	8,88	6,88	1,29
NO	30	6,95	4,95	1,40
CO	28	6,86	4,86	1,41
HCl	36,5	6,68	4,68	1,43
CO ₂	44	9,55	7,55	1,26
N ₂ O	44	9,94	7,95	1,25
H ₂ O	18	8,65	6,65	1,28
SO ₂	64	9,88	7,88	1,25

Es ergibt sich also, dass die Molekularwärme bei den vollkommenen Gasen, d. h. denen die bei gewöhnlicher Temperatur weit genug von ihrem Siedepunkt entfernt sind, im Durchschnitt 6,9 beträgt. In welcher Weise hier die Atombewegungen eine Rolle spielen, entzieht sich vorerst der theoretischen Betrachtung.

Doch sind besonders die Untersuchungen von Le Chatelier¹⁾ von Bedeutung, wonach sich die spezifischen Wärmen der verschiedenen Gase einander umso mehr nähern, je niedriger die Temperatur wird. Beim absoluten Nullpunkt scheint die Molekularwärme bei konstantem Druck durchschnittlich = 6,5 zu werden. Für erhöhte Temperaturen gilt dann die Formel

$$C_p = 6,5 + aT,$$

worin a einen für jedes Gas besonderen Faktor bedeutet. Derselbe ist um so grösser, je zusammengesetzter das Gas ist und besitzt folgende Werthe für die bekannteren Gase:

¹⁾ Le Chatelier, Zeitschr. physik. Ch. **1**. 456, 1887.

H ₂	0,0010	C ₂ H ₄	0,0137
O ₂	0,0010	CHCl ₃	0,0305
N ₂	0,0010	C ₂ H ₅ Br	0,0324
CO	0,0010	C ₃ H ₆ O	0,0403
NH ₃	0,0071	C ₆ H ₆	0,0510
CO ₂	0,0084	CH ₃ COOC ₂ H ₅	0,0674
N ₂ O	0,0089	(C ₂ H ₅) ₂ O	0,0738

c) Verhältniss der Wärmemengen zum Volum.

Von S. Carnot¹⁾ ist der Satz aufgestellt worden:

„Aendert ein Gas ohne Temperaturänderung sein Volum, so stehen die aufgenommenen oder abgegebenen Wärmemengen in arithmetischer Reihe, wenn die Zu- oder Abnahme des Volums in geometrischer Reihe stehen.“

Der Beweis dieses Satzes ergibt sich aus folgender Betrachtung: „Komprimirt man einen Liter Luft, welche bei der Temperatur auf 10⁰ erhalten wird, bis auf $\frac{1}{2}$ Liter, so entwickelt sich eine gewisse Wärmemenge. Diese Menge wird stets dieselbe sein, wenn man weiter das Volum von $\frac{1}{2}$ Liter auf $\frac{1}{4}$ Liter, von $\frac{1}{4}$ Liter auf $\frac{1}{8}$ Liter u. s. f. reducirt, Wenn man statt die Luft zusammendrücken, sie folgeweise auf 2 Liter, 4 Liter, 8 Liter bringt, so muss man ihr stets gleiche Wärmemengen zuführen, um die Temperatur auf gleicher Höhe zu erhalten.“

„Dies giebt leicht Rechenschaft von der erhöhten Temperatur, auf welche die Luft durch eine schnelle Zusammenpressung gelangt. Es ist bekannt, dass diese Temperatur genügt, um Zunder zu entzünden, und sogar um die Luft leuchtend zu machen. Nimmt man für den Augenblick an, dass die spezifische Wärme der Luft ungeachtet der Aenderungen des Volums und der Temperatur konstant sei, so wird die Temperatur in arithmetischer Reihe wachsen, wenn das Volum in geometrischer Reihe verkleinert wird. Gehen wir hiervon aus und nehmen an, dass ein Grad Temperaturerhöhung einer Zusammendrückung um $\frac{1}{116}$ entspricht, so gelangt man leicht zu dem Schlusse, dass die auf $\frac{1}{14}$ ihres ursprünglichen Volums gebrachte Luft eine Temperaturerhöhung von 300⁰ erfährt, was zur Entzündung des Zunders ausreicht.“

„Wird das Volum um $\frac{1}{116}$ verkleinert, d. h. geht es auf $\frac{115}{116}$ seines Anfangswerthes herab, so steigt die Temperatur um 1⁰. Eine weitere Verkleinerung um $\frac{1}{116}$ bringt das Volum auf $\left(\frac{115}{116}\right)^2$, und die Temperatur muss um einen weiteren Grad steigen. Nach x ähnlichen

1) S. Carnot, Ostwald's Klassiker Nr. 37, S. 31.

Volumverminderungen wird das Volum $\left(\frac{115}{116}\right)^x$, und die Temperatur steigt um x Grade. Setzt man $\left(\frac{115}{116}\right)^x = 1/14$ und nimmt beiderseits die Logarithmen, so folgt:

$$x = 300^0 \text{ (ungefähr).}$$

Setzt man $\left(\frac{115}{116}\right)^x = 1/2$, so findet man

$$x = 80^0,$$

woraus hervorgeht, dass die Luft bei der Kompression auf die Hälfte ihres Volums sich um 80^0 erwärmt. Alles dies ist von der Annahme abhängig, dass die spezifische Wärme der Luft sich trotz der Volumveränderung nicht ändert. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass die auf die Hälfte ihres Volums gebrachte Luft ihre spezifische Wärme im Verhältniss $700 : 616$ vermindert; so muss die Zahl 80^0 mit $\frac{700}{616}$ multiplicirt werden, wodurch sie auf 90^0 steigt.

12. Diffusion der Gase.

Die Diffusion der Gase ist ihre Eigenschaft sich in einem gegebenen Raum mit grosser Schnelligkeit zu verbreiten, dann aber auch die Fähigkeit durch poröse Körper hindurchzuwandern. Die Schnelligkeit, mit der das geschieht, ist für die einzelnen Gase verschieden. Im Durchschnitt bewegt sich der Wasserstoff am raschesten von allen Gasen.

Das Diffusionsvermögen der Gase ist abhängig von der Atomform, den Atom- und Molekularbewegungen. Da die Atomform in direkter Beziehung zum Atomgewicht steht nach der von mir gemachten Annahme, so ist dieses zugleich damit bestimmt, was man aber nicht umgekehrt sagen kann.

Das leichteste Gas ist das Wasserstoffgas. Sein Diffusionsvermögen ist im allgemeinen am grössten.

Wie die Untersuchungen von Deville und Troost sowie Graham und anderen ergeben haben, diffundirt Wasserstoff leicht durch eine weissglühende Platinröhre. W. W. Randall¹⁾ beobachtete, dass Sauerstoff, Stickstoff sowie Kohlenwasserstoffe dies nicht thun.

Ueber die Diffusion von Gasen in Wasser haben Hoppe-Seyler und Duncan²⁾ Versuche angestellt und gefunden, dass die atmosphärische Luft bei gewöhnlichem Barometerstande und mittleren Temperaturen an einer im übrigen abgeschlossenen Wassermasse ausser-

1) W. W. Randall, Americ. Chem. Journ. **19**, 682, 1897.

2) F. Hoppe-Seyler, Zeitschr. physiolog. Ch. **19**, 421, 1894.

ordentlich langsam eintritt, so dass nach 14 tägigem Kontakte in den unteren Schichten noch keine vollständige Absorption erzielt war.

Nach einer Regel von Exner sollen sich die Diffusionskoeffizienten umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus der Dichte verhalten. J. Müller¹⁾ und G. Hüfner²⁾ finden dieselbe nicht bestätigt.

B. Flüssige Körper.

1. Molekularassociation flüssiger Körper.

Bei den Gasen werden die Bewegungen bedingt durch den Druck und die Temperatur. Eine gegenseitige Anziehung findet nur in ganz geringem Maasse statt. Bei den Flüssigkeiten dagegen erreicht die gegenseitige Anziehung immerhin schon eine solche Grösse, dass die einzelnen Moleküle nicht mehr nach den verschiedensten Richtungen sich bewegen, sondern sich wenigstens insoweit aneinanderlagern, dass die ganze Masse der Flüssigkeit die Form der Umgebung annimmt mit mehr oder weniger horizontaler Oberfläche gegen die Atmosphäre hin.

Bei Verbindungen, die sowohl im gasförmigen wie im flüssigen Zustand existiren können, beruhen die Unterschiede entweder nur in der Intensität der durch die Temperaturverschiedenheit erzeugten Bewegungen, oder aber es kommen noch bei den entsprechenden Flüssigkeiten gegenseitige Anlagerungen der gleichartigen Moleküle hinzu, d. h. es bilden sich hier Molekularassociationen, Molekularkomplexe.

Derartige Unterschiede zeigen sich z. B. beim Wasser, dessen Dampfmolekül H_2O und dessen Flüssigkeitsmolekül wahrscheinlich $(\text{H}_2\text{O})_6$ ist³⁾.

Bei anderen geht der Zerfall in die Einzelmoleküle noch nicht direkt beim Siedepunkt vor sich, sondern erst bei etwas höherer Temperatur. So zerfällt z. B. das Essigsäuremolekül, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2$, beim Siedepunkt nicht direkt in zwei Moleküle $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, sondern erst nach weiterer Zunahme der Temperatur.

2. Druck- und Temperaturwirkung auf Flüssigkeiten.

Die durch die Druckwirkung auf Flüssigkeiten ausgeübten Volumenveränderungen sind verhältnissmässig sehr geringfügige. Sie sind nicht leicht zu beobachten, da hier auch die Veränderungen, welche die Gefässe bei Druckveränderungen erfahren, eine grössere Rolle spielen. Im allgemeinen haben die Untersuchungen von Oerstedt, von Colladon und

1) J. Müller, Wiedem. Ann. **43**, 554, 1891.

2) G. Hüfner, Zeitschr. physik. Ch. **27**, 227, 1898.

3) W. Vaubel, Journ. pr. Ch. **57**, 337, 1898; Chem. Ztg. **23**, 764, 1899; Zeitschr. angew. Ch. **15**, 395, 1902: vgl. auch Ste. 108.

Sturm, von Regnault, Amagat, Röntgen, Schneider und anderen ergeben, dass der Kompressionskoeffizient, d. h. die durch Zunahme des Drucks von einer Atmosphäre bewirkte Volumabnahme, dem Drucke proportional ist.

Ueber sog. Binnendrucke vergleiche:

F. Tammann, Zeitschr. physik. Ch. **11**, 676, 1892, **14**, 433, 1894.

J. J. Thomson, Anwendungen der Dynamik auf Physik und Chemie. Leipzig 1890. S. 220.

W. Ostwald, Lehrb. allg. Chemie. I. 2. Aufl. 673, 1091.

E. H. Amagat, Journ. de Phys. (3) **3**, 307, 1894.

D. Berthelot, Compt. rend. **130**, 69, 1900.

Die Volumveränderungen, welche durch Temperaturwechsel bei Flüssigkeiten hervorgerufen werden, lassen sich entsprechend dem Temperatursatz bei Gasen nach Mendelejeff durch folgende Formel wiedergeben:

$$v = v_0 (1 + \alpha t); \quad v = \frac{v_0}{(1 - \alpha t)}$$

Der Ausdehnungskoeffizient α ist für verschiedene Flüssigkeiten verschieden und bedeutend kleiner als der für Gase.

Die bekannte geringe äussere Arbeit, die Flüssigkeiten bei Erhöhung der Temperatur zu leisten vermögen, beruht darauf, dass durch die zugeführte Energiemenge wohl die Intensität der Atombewegungen erhöht wird, dadurch aber die Molekularbewegung, die sich in der Zunahme des Volums kundgeben würde, nicht wesentlich gefördert wird. Ebenso wenig lässt sich durch Druck eine bedeutendere Volumabnahme erzielen. Jedes der das betreffende Molekül zusammensetzenden Atome beansprucht einen gewissen Raum für seine Schwingungen. Die Grösse dieses Gesamt-raumes bedingt die Dichte der betreffenden Flüssigkeit. In vielen Fällen zeigt nun ein Element auch in sehr verschiedenen Verbindungen eine gewisse Konstanz des für seine Schwingungen nöthigen Raumes, den man fälschlich mit *Atomvolum* bezeichnet. Diese *Atombewegungssphäre* ändert sich mitunter mit der Art der Bindung des betreffenden Elements, so z. B. bezüglich des Hydroxylsauerstoffs gegenüber dem Karbonylsauerstoff. Der Unterschied in dem Verhalten der beiden verschieden gebundenen Sauerstoffatome wird bei Besprechung der betreffenden Verbindungen durch Zeichnungen genügend wiedergegeben.

3. Verdampfung.

Den Uebergang von dem flüssigen Zustand in den gasförmigen nennt man Verdampfung und bezeichnet die Wärmemenge, welche zur Verdampfung eines Gramms des betreffenden Körpers nothwendig ist, mit Verdampfungswärme. Die für die Verdampfung eines Grammoleküls

nothwendige Verdampfungswärme nennt man molekulare Verdampfungswärme.

Die Verdampfung findet meist schon bei gewöhnlicher Temperatur in grösserem oder geringerem Grade statt und heisst dann Verdunstung. Der Dampf dieser in Gasform übergegangenen Theile übt einen Druck aus; man nennt ihn Dampfdruck.

Ist der Dampfdruck gleich dem der Atmosphäre, so siedet die Flüssigkeit. Der Temperaturpunkt, bei dem dies eintritt, ist der Siedepunkt. Derselbe ist also abhängig vom Barometerstand. Beim Siedepunkt wird sämtliche zugeführte Wärme zum Verdampfen verwendet, da eine weitere Temperaturerhöhung nicht mehr stattfindet.

Als absoluten Siedepunkt bezeichnet man den vom absoluten Nullpunkt gezählten, der also aus dem gewöhnlichen Siedepunkt durch Addition von 273 erhalten wird.

Die Verdampfungswärme setzt sich aus zwei Faktoren zusammen. Einmal kommt die Arbeit in Betracht, welche zur Ueberwindung des Atmosphärendrucks geleistet werden muss, wenn der betreffende Körper in Dampfform übergeht. Der andere Theil der Verdampfungswärme dient zur Zerlegung der komplexen Moleküle.

Der für die eigentliche Verdampfung zu verwendende Betrag lässt sich leicht bestimmen¹⁾. „Die Arbeit bei der Ausdehnung eines Körpers ist nämlich gegeben durch das Produkt $p \Delta v$, wo p der Druck, Δv die Zunahme des Volums ist. Für eine Gasmenge, welche einem Grammolekülgewicht entspricht, ist der Werth des Produkts für die Volumzunahme von 0° auf 1° oder die Grösse $\alpha p_0 v_0 = 84688$ Grm.-Cm. in Gewichtsmaass oder zwei Calorien in Wärmemaass. Da nun in der bekannten Gasgleichung $p v = RT$ die Grösse $R = \alpha p_0 v_0$ ist, so folgt, dass in Wärmemaass $p v = 2 T$ cal. zu setzen ist. Das Produkt $p v$ stellt die gesammte äussere Arbeit dar, welche verrichtet wird, wenn ein Gas aus flüssigen oder festen Stoffen, deren Volumen gegen das des Gases verschwindend klein ist, entsteht. Es ist von dem Drucke unabhängig, da nach dem Boyle'schen Gesetze das Produkt $p v$ bei gegebener Temperatur konstant ist, und wächst, wie aus der Formel $p v = 2 T$ ersichtlich, proportional der absoluten Temperatur“.

„Nun ergibt sich die Wärmemenge, welche ein Molekulargewicht oder 18 g Wasser verbrauchen, wenn sie bei 100° aus dem flüssigen Zustande in den gasförmigen übergehen, gleich 9650 cal. Die entsprechende äussere Arbeit $2 T$ beträgt aber, da der Siedepunkt des Wassers in absoluter Zählung bei $273 + 100 = 373^\circ$ liegt, nur 746 cal., also nur einen kleinen Bruchtheil davon. Daraus geht hervor, dass ausser der äusseren

1) Ostwald, Allg. Chemie 1, 346; W. Vaubel, Journ. pr. Ch. 57, 337, 1898.

Arbeit bei der Verdampfung der Flüssigkeiten eine sehr bedeutende innere Arbeit zu leisten ist“.

Diese innere Arbeit kann aber, da die Kohäsion der flüssigen Körper eine sehr geringe ist, nur darin bestehen, dass bei der Verdampfung Molekularkomplexe zerlegt werden.

4. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Bei der Ermittlung der Dichte an flüssigen Körpern bzw. den Lösungen kann man sich verschiedener Methoden bedienen. Es sind dies hauptsächlich:

- a) Bestimmung mit Hilfe des Pyknometers.
- b) Bestimmung mit der Mohr-Westphal'schen Waage.
- c) Bestimmung mit Hilfe der Aräometer.

Die Bestimmung mit Hilfe des Pyknometers giebt in Bezug auf die Form des Pyknometers mancherlei Abweichung, je nachdem man mit der einen oder anderen Eigenschaft des zu untersuchenden Körpers zu rechnen hat.

Ein Pyknometer ist ein mit einer Marke an dem eng verlaufenden Halse versehenes Gefäss von 10 bis 100 g Inhalt. Mitunter ist an dem Pyknometer direkt in der Form eines eingeschliffenen Stöpsels oder in anderer Weise ein Thermometer angebracht zur Ermittlung der Temperatur, welche von Einfluss auf die Bestimmungen ist und demgemäss entsprechend berücksichtigt werden muss.

Man wiegt bei der Ausführung der Bestimmung das Pyknometer leer, dann gefüllt mit Wasser von 15° C., wobei die Füllung genau bis zur Marke geht. Alsdann wiegt man das Pyknometer, nachdem es wiederum genau bis zur Marke mit der zu untersuchenden Flüssigkeit von 15° C. gefüllt worden ist.

Die erste Bestimmung ergab den Rauminhalt des Gefässes, indem aus der Anzahl von g Wasser, welche das Gefäss bis zur Marke fasst, sich das Volum ergibt. Dividirt man das für den gleichen Rauminhalt bei der gleichen Temperatur erhaltene Gewicht der betreffenden Flüssigkeit (m) durch das Gewicht der gefundenen Wassermenge (w), so erhält man die Dichte nach der folgenden Formel.

$$d_{(H_2O, 15^\circ)}^{15^\circ} = \frac{m}{w}.$$

Will man, was meist geschieht, an Stelle von $d_{(H_2O, 15^\circ)}^{15^\circ}$, also der Dichte des betreffenden Körpers bei 15° bezogen auf Wasser von 15°, die Dichte angeben bezogen auf Wasser von 4°, also $d_{(H_2O, 4)}^{15^\circ}$, so muss man die für w gemessene Grösse entsprechend vergrössern. Dies

geschieht, indem man das Wassergewicht mit dem specifischen Gewicht des Wassers bei der betreffenden Temperatur dividirt, oder was dasselbe ist, die ermittelte Dichte der betreffenden Flüssigkeit mit der Zahl multiplicirt.

Die Verwendung der Mohr-Westphal'schen Waage beruht ebenso wie die der Aräometer auf dem Archimedischen Princip, nach dem ein in eine Flüssigkeit eintauchender Körper soviel an seinem Gewicht verliert als das Volum der verdrängten Flüssigkeitsmasse beträgt. Bei der Mohr-Westphal'schen Waage wird ein Glaskörper, der an einem Waagebalken aufgehängt ist, und der in einer Flüssigkeit sich vollständig eingetaucht befindet, durch Auflegen von Gewichtsstücken ins Gleichgewicht gebracht. Die Anordnung ist so gewählt, dass die aufgelegten Gewichtsstücke, die aus Reitern bestehen, welche auf dem Waagebalken beliebig verschiebbar sind, und deren Gewichtseffekt auf dem Waagebalken infolge einer entsprechenden Eintheilung abgelesen werden kann, direkt die Dichte der betreffenden Flüssigkeit ergeben.

Der eintauchende Glaskörper ist mit einem Thermometer versehen, so dass die Temperatur leicht festgestellt werden kann. Bei der Benutzung hat man zu beachten, dass der Glaskörper, der an einem Platindraht befestigt ist, vollständig und zwar am besten bis zu einer Marke am Platindraht in die Flüssigkeit eintaucht. Die Regulirung des Standes der Waage erfolgt durch am Fusse derselben angebrachte Schrauben und muss so geschehen, dass der Waagebalken eine vollständig horizontale Lage einnimmt. Nimmt die Waage nicht einen festen Stand ein, so kontrollirt man dieselbe dadurch, dass man die Dichte einer bekannten Flüssigkeit z. B. Wasser ermittelt. In gleicher Weise lässt sich auch die Konstanz des Gewichtes der einzelnen Reiter kontrolliren, indem man entsprechende Vergleichsflüssigkeiten zur Prüfung wählt.

Eine Mohr'sche Waage von sehr exakter Ausführung beschreibt B. W. Gerland¹⁾. Die Resultate sind bis auf die vierte Decimale genau.

Während bei der Mohr-Westphal'schen Waage das Princip dasselbe ist wie bei den Senkwaagen, welche durch aufgelegte Gewichtsstücke zum Eintauchen in eine Flüssigkeit bis zu einer bestimmten Marke veranlasst werden, liegen die Verhältnisse bei den Aräometern insofern etwas anders, als hier die Ermittlung der Dichte in der Weise geschieht, dass man an einer Skala sieht, wie tief das Aräometer in die betreffende Flüssigkeit eintaucht, und wie gross demgemäss die Dichte derselben ist. Wenn das Aräometer in der Flüssigkeit schwimmt, so taucht es soweit ein, dass das Gewicht der verdrängten Flüssigkeitsmasse seinem Eigengewicht gleichkommt. Ist also die Dichte der Flüssigkeit eine

¹⁾ B. W. Gerland, J. Soc. Chem. Ind., 17, 13, 1898.

höhere, so taucht das Aräometer weniger ein als bei einer Flüssigkeit von geringerer Dichte. Dementsprechend sind auch die Aräometer konstruirt.

Auf den Aräometern¹⁾ soll sowohl die Normaltemperatur wie auch die Temperatur des Wassers, auf welche die Dichte bezogen wird, angegeben werden. Bei Sacharimetern macht es in der Nähe von 20° Brix 0,41° aus, ob die Aichung auf Wasser von 20° oder von 4° bezogen wird. Laktodensimeter werden in München auf Wasser von 15°, in Ilmenau auf Wasser von 4° bezogen, was einen vollen Milchgrad Unterschied ausmacht.

5. Innere Reibung bei Flüssigkeiten.

Nach F. Grätz²⁾ beruht die innere Reibung der Flüssigkeiten auf einer anderen Ursache als bei den Gasen. Bei letzteren sind es die Uebertragung der Bewegungsmomente durch Molekularkräfte, bei den Flüssigkeiten der Zug der Molekularkräfte, welche diese Erscheinungen hervorrufen. Er leitet hypothetisch die Formel

$$\mu = A \frac{t_0 - t}{t - t_1}$$

ab unter Zugrundelegung von Erörterungen Maxwell's. Hierbei sind μ der Reibungskoeffizient, A eine Konstante, t die Beobachtungstemperatur, t_0 die kritische Temperatur und t_1 die Temperatur, wo die Reibung unendlich, d. h. wo der Körper starr ist. Einige der betreffenden Werthe seien nachstehend wiedergegeben:

	t_0	A	t_1
Ameisensäure . . .	301,4°	19,881	— 36,72°
Essigsäure . . .	321,5°	18,416	— 58,19°
Propionsäure . . .	339,9°	18,078	— 66,46°
Buttersäure . . .	363°	17,333	— 44,19°
Isobuttersäure . . .	352°	16,015	— 49,43°
Isovaleriansäure . . .	377°	19,168	— 35,51°
Isokaprionsäure . . .	401°	21,939	— 27,94°
Chloroform . . .	260,0°	20,65	— 132,85°
Benzol . . .	280,6°	13,71	— 78,35°
Toluol . . .	320,8°	12,11	— 89,02°
Wasser . . .	390°	7,338	— 28,62°

Die von Temperatureinfluss befreite Konstante der inneren Reibung A ändert sich bei organischen Verbindungen zwischen 12 und 24.

1) Vgl. H. Göckel, Zeitschr. angew. Ch. 1898, 867, 1899, 712.

2) F. Grätz, Wiedem. Ann. 34, 25, 1888; vgl. auch L. M. J. Stoel, Physik. Revue I. 513, 1892.

Bestimmungsmethoden.

Die innere Reibung bei Flüssigkeiten ¹⁾ lässt sich nach zwei verschiedenen Verfahren bestimmen, nämlich durch Ermittlung der innerhalb einer bestimmten Zeit ausgeflossenen Flüssigkeitsmengen aus einer Kapillare, dann durch Feststellung der Verzögerung der Geschwindigkeit, welche ein bewegter Körper in der betreffenden Flüssigkeit erleidet. Die letztere Methode ist von Coulomb zuerst angewendet worden, späterhin haben sich Grotrian, de Heen, Stables und Wilson, König, Helmholtz und Piotrowsky, Margules, Couette und Mallock derselben bedient. Die Methode der Durchströmung von Kapillaren haben Mariotte, Couplet u. s. w., Poiseuille, Hagenbach, Matthieu und Stefan benützt.

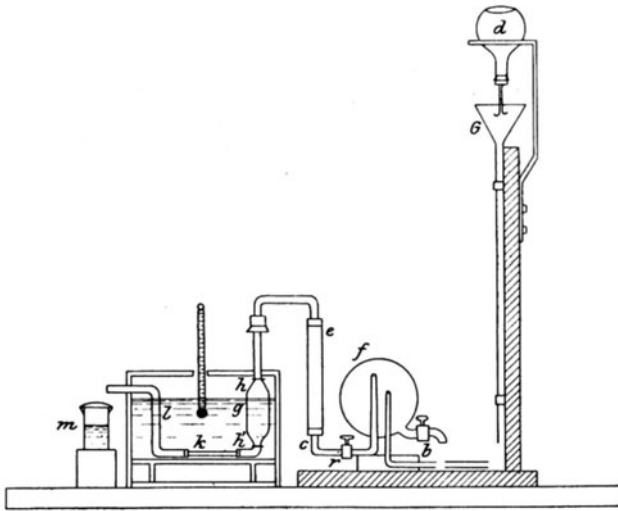


Fig. 20.

G. Wiedemann ²⁾ verwendete folgenden Apparat, der später mehrfache Abänderungen durch Sprung ³⁾ sowie durch Přebam und Handl ⁴⁾ erfuhr. Fig. 20 giebt eine Zeichnung des Apparates. Man hält das Rohr G b durch eine Flasche d beständig mit Wasser gefüllt; die Glas-

¹⁾ Vgl. hierzu die Zusammenstellung von A. Přebam in Graham-Otto's Lehrb. d. Chemie I. 3. 465—501, 1898.

²⁾ G. Wiedemann, Pogg. Ann. **99**, 177.

³⁾ Sprung, *ibid.* **159**, 1.

⁴⁾ Přebam u. Handl, Wien. Akad. Sitzber. **48**, 117, II. Abth., Zeitschr. physik. Ch. **9**, 529, 1891.

kugel f dient zum Ausgleiche des Druckes. Bei h und h_1 sind Marken, und man beobachtet, in welcher Zeit diese Flüssigkeitsmenge h h_1 durch die Kapillare k hindurchfliesst, indem man mit Beginn der Versuche den Hahn n öffnet.

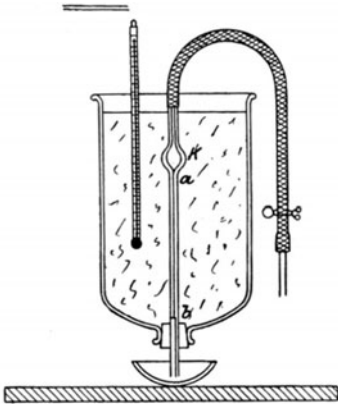


Fig. 21.

Sv. Arrhenius¹⁾ wandle folgenden (Fig. 21), von Ostwald vorgeschlagenen Apparat an, der später von Lauenstein²⁾ bzw. Ostwald noch etwas verändert wurde. Es wird dabei die Zeit gemessen, innerhalb welcher ein bestimmtes Quantum Flüssigkeit, das sich in einer kleinen Kugel k befindet, aus einem Kapillarrohre a b ausfliesst. Dasselbe war 14,45 cm lang und hatte einen Querschnitt von 0,00111 ccm.

Organische Verbindungen.

Für das reiche Material der flüssigen organischen Verbindungen wurden Untersuchungen von Pribram und Handl, Gartenmeister³⁾ u. A. angestellt, deren allgemeine Ergebnisse folgende sind (Pribram):

1. Der von Guerout ausgesprochene Satz, dass isomere Ester eine gleiche spezifische Zähigkeit besitzen, ist nur eine Näherungsregel. Da wo sich ein Unterschied in der Zähigkeit isomerer Ester nachweisen lässt, besitzt immer der Ester grössere Zähigkeit, welcher das in der homologen Reihe höher stehende Alkoholradikal enthält.

2. Die Unterschiede in der spezifischen Zähigkeit für gleiche Volume werden im allgemeinen grösser, wenn die Differenzen der Molekulargewichte der in den verglichenen Estern enthaltenen Alkohol- oder Säureradikale anwachsen.

3. Vergleicht man solche isomeren Ester, bei denen die Isomerie durch eine verschiedene Anordnung der Atome im Alkohol- oder Säureradikal bedingt ist, so zeigt sich, dass stets der das normal konstituierte Radikal enthaltende Ester eine grössere Zähigkeit besitzt als der demselben isomere, und dies gilt, mag die Isomerie in Alkohol- oder Säureradikal erfolgen.

1) Sv. Arrhenius, Zeitschr. physik. Ch. **1**, 285, 1887.

2) Lauenstein, *ibid.* **2**, 417, 1888.

3) Gartenmeister, *ibid.* **6**, 524, 1890; vgl. auch T. E. Thorpe, Proc. Roy. Soc. Febr. 1894; Zeitschr. physik. Ch. **14**, 361, 1894.

Auch bei den Aldehyden kommt die grössere Zähigkeit dem Aldehyd mit normalem Radikal zu. Bei den Halogenestern sind dagegen die Unterschiede sehr unbedeutend und schwankend.

4. Salpetrigsäure Ester haben stets eine geringere Zähigkeit als die isomeren Nitrokohlenwasserstoffe.

5. Der Eintritt von Chlor, Brom, Jod und NO_2 an Stelle von H in einem Molekül hat in allen untersuchten Fällen eine Vergrößerung der Durchflusszeit der betreffenden Substanz zur Folge.

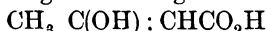
6. Am kleinsten ist diese Vergrößerung bei dem Eintritte von Chlor, dann zunehmend bei Brom, Jod und NO_2 .

7. Aus dem Verhalten von Chlortoluol und Benzylchlorid geht hervor, dass für den absoluten Werth der Vergrößerung der Durchflusszeit nicht nur die Qualität des eintretenden Elementes, sondern auch seine Stellung im Molekül massgebend ist.

8. Allylalkohol hat eine erheblich geringere Zähigkeit als Propylalkohol, umgekehrt verhalten sich die Ester.

9. Bei dem Uebergang von Alkohol zum Aldehyd und Keton wird die Zähigkeit geringer.

Weiterhin suchte Gartenmeister zwischen der Keton- und der Enolformel des Acetessigesters zu unterscheiden. Da eine Hydroxylgruppe einer Substanz eine relativ hohe Zähigkeit verleiht, sowie die Zähigkeit der Säuren in allen Fällen ein Vielfaches derjenigen ihrer Aether ist, welche im Alkoholradikal nur wenige Kohlenstoffatome enthalten, so würde bei der Voraussetzung der Richtigkeit der Geuther'schen Formel



für die Alkylderivate des acetessigsuren Methyls und Aethyls, als ätherartige Derivate derselben, eine erheblich geringere Zähigkeit zu erwarten sein als bei ihrer Stammsubstanz. Dies ist jedoch nicht der Fall. Es käme deshalb dem Acetessigester für gewöhnlich in der Hauptsache die Ketonformel



zu.

Zur Ausführung der Versuche benützte Gartenmeister den Apparat von Poiseuille mit einer geringen Abänderung. Weitere ausführliche Daten sind an der angegebenen Stelle in der Arbeit von Gartenmeister zu finden.

Hier sei noch die Annahme von J. W. Brühl¹⁾ erwähnt, wonach die Zähigkeit organischer flüssigen Substanzen zu deren chemischen Konstitution in derselben Beziehung steht, wie ihre übrigen physikalischen Konstanten. Dies trifft zwar meist, aber wie Versuche von Gartenmeister beweisen, nicht immer zu.

1) J. W. Brühl, Ber. 13, 530, 1880.

Nach Colson¹⁾ sollte sich Dichte und Durchflusszeit in folgender Beziehung zur spezifischen Zähigkeit verhalten:

$$K = \frac{t}{\sqrt{d}}.$$

Dies gilt jedoch auch nicht immer.

T. E. Thorpe und J. W. Rodger²⁾ bearbeiteten die Erscheinungen, welche hinsichtlich der Viskosität von Mischungen mischbarer Flüssigkeiten auftreten. Sie verwendeten Mischungen von Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, Methyljodid und Schwefelkohlenstoff, und Aether und Chloroform und stellten die Messungen bei verschiedenen Temperaturen an. Die Beobachtungen liefern einen weiteren Beweis für die von Wijkander angegebene und von Linebarger bestätigte Thatsache, dass die Viskosität einer Mischung von mischbaren und chemisch indifferenten Flüssigkeiten selten, wenn überhaupt, unter allen Bedingungen eine lineare Funktion der Zusammensetzung ist. Es kommt nicht oft vor, dass eine Flüssigkeit in einer Mischung die ihr im ungemischten Zustande eigene Viskosität behält.

Ueber die Viscosität unterkühlter Flüssigkeiten arbeitete G. Tamann³⁾.

Wässrige Lösungen.

Für wässrige Lösungen sind besonders die Arbeiten von Graham, Přibram und Handl, Sprung, Slotte⁴⁾ Arrhenius, Reyher⁵⁾, Jul. Wagner⁶⁾ und Lauenstein zu berücksichtigen. Nach Arrhenius lassen sich, wenn man den Reibungskoeffizienten des Wassers = 1 setzt, die Reibungskoeffizienten sehr nahe durch die Formel

$$H(x) = A^x \text{ darstellen.}$$

Hierbei bedeutet (x und y) den Gehalt an Substanz, A (bezw. B) ist eine Konstante. Für Mischungen gilt

$$H(xy) = A^x B^y.$$

Es ergab sich, dass die Nichtleiter durch Zusatz kleiner Mengen zu Wasser die innere Reibung vergrößern, jedoch sind unter denselben welche, bei denen die innere Reibung der reinen Flüssigkeiten geringer ist als die des Wassers. Folgende beiden Tabellen bestätigen dies:

1) Colson, Compt. rend. **113**, 740, 1892.

2) T. E. Thorpe u. J. W. Rodger, Chem. Soc. 1897; Chem. Ztg. **21**, 194, 1897.

3) G. Tammann, Zeitschr. physik. Ch. **28**, 17, 1899.

4) Slotte, Wied. Ann. **20**, 257; Beibl. **16**, 182, 1890.

5) Reyher, Zeitschr. physik. Ch. **2**, 744, 1888.

6) Jul. Wagner, ibid. **5**, 31, 1889.

Reibungskoeffizienten der reinen Flüssigkeiten.

Methylalkohol (20°)	0,63	Aethylaether (20°)	0,23
Aethylalkohol (20°)	1,20	Allylalkohol (20°)	1,64
n-Propylalkohol (20°)	2,45	Aceton (20°)	0,40
i-Propylalkohol (20°)	2,29	Aethylformiat (20°)	0,40
n-Butylalkohol (20°)	2,81	Propylformiat (20°)	0,53
i-Butylalkohol (20°)	4,16	Methylacetat (20°)	0,41
i-Amylalkohol (20°)	4,72	Aethylacetat (20°)	0,46
Glykol (55°)	12,11	Propylacetat (20°)	0,59

Rel. innere Reibung A. einer 1 0/0 (Vol.) Lösung.

	bei 0°	bei 24,7°		bei 0°	bei 24,7°
Methylalkohol	1,029	1,021	Aceton	1,022	1,019
Aethylalkohol	1,045	1,030	Methylformiat	1,011	1,010
n-Propylalkohol	1,050	1,032	Aethylformiat	1,019	1,015
i-Propylalkohol	1,055	1,036	Propylformiat	1,025	1,017
n-Butylalkohol	1,045	1,030	Methylacetat	1,026	1,018
i-Butylalkohol	1,050	1,033	Aethylacetat	1,031	1,022
i-Amylalkohol	1,043	1,031	Propylacetat	1,037	1,020
Trimethylkarbinol	1,057	1,040	Glycerin	1,035	1,023
Dimethylkarbinol	1,059	1,040	Rohrzucker	1,068	1,046
Glykol	1,030	1,026	Mannit	1,051	1,043
Aethyläther	1,040	1,026	Dextrose	1,044	1,040
Allylalkohol	1,041	1,026	Milchzucker	1,046	1,040.

Ein Zusammenhang zwischen A und der eigenen inneren Reibung existirt kaum. Erwähnt sei noch, dass bei Erhöhung der Temperatur sich die Werthe für die relative innere Reibung einander und dem gemeinsamen Werthe 1 für Wasser nähern.

Bei Lösungen von Elektrolyten¹⁾ wurden für normale Lösungen folgende Werthe gefunden, neben denen ausserdem die von Kreichgauer bestimmten, sowie die Leitungsvermögen aufgeführt sind:

Salz.	Innere Reibung nach			
	Arrhenius:	Kreichgauer:	Abegg:	Leitungsvermögen.
KJ	0,912	0,93	0,9139	968 · 10 ⁻⁸
KNO ₃	0,959	0,97	0,9658	752
NH ₄ Cl	0,977	0,98	0,9792	907
KCl	0,978	—	0,9766	919
NaNO ₃	1,051	1,06	1,0566	617

¹⁾ Vgl. hier auch R. Abegg, Zeitschr. physik. Ch. **11**, 248, 1893.

Innere Reibung nach

Salz.	Arrhenius:	Kreichgauer:	Abegg:	Leitungsvermögen.
NaCl	1,093	1,08	0,0781	695
$\frac{1}{2}$ K ₂ SO ₄	1,101	1,09	1,1061	672
$\frac{1}{2}$ Ba Cl ₂	1,107	1,11	—	658
$\frac{1}{2}$ K ₂ CO ₃	1,142	1,15	—	660
Li Cl	1,147	1,15	—	591
$\frac{1}{2}$ Zn Cl ₂	1,189	1,18	1,1529	514
$\frac{1}{2}$ Na ₂ SO ₄	1,230	1,23	—	475
KCH ₃ COO	1,258	—	1,2292	594
$\frac{1}{2}$ Li ₂ SO ₄	1,599	1,28	—	386
$\frac{1}{2}$ Zn SO ₄	1,362	1,35	1,3003	249
$\frac{1}{2}$ Cu SO ₄	1,368	—	—	241
$\frac{1}{2}$ Mg SO ₄	1,379	1,31	—	270.

Es ergibt sich zunächst, dass die innere Reibung einiger Salzlösungen kleiner ist als die des Wassers. Weiterhin nimmt mit Zunahme der inneren Reibung das Leitungsvermögen ab. Eine Ausnahme in der Reihenfolge zeigt sich nur bei den beiden Nitraten und dem Kaliumacetat. Auch lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit vermuthen, dass, wenn man die Salze von den schweren Metallen, die sich in Bezug auf die Leitung ziemlich exceptionell verhalten, hier daneben fügt, der Parallelismus der beiden Reihen noch mehr verwischt werden würde. Somit scheint eine einfache Beziehung nicht vorhanden zu sein.

Reyher fand die Anwendbarkeit der Arrhenius'schen Formel bestätigt und beobachtete ausserdem, dass die innere Reibung vergrössert wird bei den Säuren durch Substitution eines H durch CH₃, OH und Na, bei den Salzen durch Substitution eines H durch CH₃ und NO₂, dagegen bei den Salzen vergrössert durch Ersatz von H durch OH.

Zwischen den schwachen und starken Säuren hat sich ein fundamentaler Unterschied dargestellt in der Art, dass bei den schwachen Säuren durch Substitution eines H durch Na die innere Reibung um einen sehr bedeutenden Betrag steigt; bei den starken Säuren dagegen wird die innere Reibung nur um einen geringen, aber recht konstanten Betrag vergrössert, eine Erscheinung, die sich durch die Arrhenius'sche Dissociationstheorie in befriedigender Weise erklären lässt.

Reyher¹⁾ beobachtete folgenden Unterschied zwischen starken und schwachen Säuren:

„Wenn eine starke Säure in ihr Natriumsalz übergeht, so wächst die Reibung um einen nicht allzu hohen; bei den verschiedenen starken Säuren beinahe gleichen Betrag; die schwachen Säuren zeigen nach dem Ueber-

¹⁾ Reyher, Zeitschr. physik. Ch. 2, 744, 1888.

gang in ihr Natriumsalz Reibungszunahmen, die unter sich nicht gleich und ganz bedeutend grösser sind als diejenigen bei den starken Säuren. Reyher erklärt dies damit, dass eine starke Säure annähernd gleich dissociirt ist, wie ihr Natriumsalz. Es nimmt dabei die Reibung zu entsprechend der Differenz des Querschnittes der Natriumionen und der Wasserstoffionen. Die organischen Säuren dagegen sind wenig gleichmässig und weniger stark dissociirt als ihre Natriumsalze. Die Reibungszunahmen beim Uebergange in ihre Natriumsalze entstehen daher zum Theil auch aus der unregelmässigen Dissociationszunahme, während der andere Theil wieder von der Vergrösserung des Natriums herrührt. Führt man dagegen z. B. Salzsäure in ihr Kaliumsalz über, so ist die Anzahl der Molekeln ebenso wie beim Natriumsalz die gleiche geblieben, da Kaliumchlorid und Salzsäure nahezu gleich dissociirt sind; es erreicht nun aber hier die Reibung nicht die des Natriumsalzes, sondern geht sogar ins Negative über, d. h. wird kleiner als die Reibung des Wassers, die ja als Einheit genommen ist. Dies rührt wahrscheinlich davon her, dass das einzelne Kaliumion eine Form, Oberfläche, Beweglichkeit und solchen Energiegehalt besitzt, die ihm eine möglichst kleine Reibung sichern¹⁾.“

Ueber Lösungsgemische haben dann weiterhin gearbeitet Brückner²⁾ und Mützel³⁾ sowie A. Kanitz (l. c.)

Aus den Untersuchungen von Jul. Wagner ergibt sich eine Bestätigung der Arrhenius'schen Formel, und es zeigt sich bei den Chloriden, Nitraten und Sulfaten, dass die innere Reibung eine periodische Funktion des Atomgewichtes ist.

Lauenstein findet die Anwendbarkeit der Arrhenius'schen Formel nicht durchaus bestätigt und stellt noch einige Beziehungen für Isomerie und Substitution bei organischen Verbindungen fest. Er kommt zu dem Schlusse, dass, wenn auch der Einfluss der Konstitution der gelösten Stoffe auf die innere Reibung sich geltend macht, doch nur eine geringe Regelmässigkeit beim Vergleich der Verbindungen unter sich zu erkennen ist.

Weitere Arbeiten über diesen Gegenstand sind von Bender⁴⁾ und Brückner⁵⁾ ausgeführt worden.

6. Kapillarität.

Die Steighöhe einer Flüssigkeit ist in Röhren von verschiedenem Durchmesser dem Durchmesser der Röhren umgekehrt proportional. Dieses

1) Vgl. hierzu A. Kanitz, Zeitschr. physik. Ch. **22**, 336, 1897.

2) Brückner, Wied. Ann. **42**, 287, 1891.

3) Mützel, ibid. **43**, 43, 1891.

4) C. Bender, Wied. Ann. **22**, 179, **31**, 872.

5) Brückner, **42**, 287, 1891; vgl. auch H. Euler, Zeitschr. physik. Ch. **25**, 536, 1898.

Gesetz gilt innerhalb gewisser Grenzen. Hat man es mit einer benetzenden Flüssigkeit wie z. B. Wasser, Alkohol u. s. w. zu thun, und bringt dieselbe in kommunikirende Röhren, von denen die eine enger als die andere und zwar eine Kapillare ist, so stellt sich die Flüssigkeit in der Kapillare höher ein als in dem weiten Rohr. Bei nicht benetzenden Flüssigkeiten, wie z. B. Quecksilber, steht umgekehrt das Niveau in der Kapillare niedriger als in der weiteren Röhre.

Die Niveauunterschiede bei den benetzenden Flüssigkeiten sind aber auch von der Natur der Flüssigkeit abhängig, so dass es dadurch möglich ist, aus der Niveaudifferenz zweier Flüssigkeiten auf die Natur derselben zu schliessen. Hierauf basirt die Verwendung dieser Methode für die qualitative und quantitative Bestimmung von Flüssigkeiten und Lösungen.

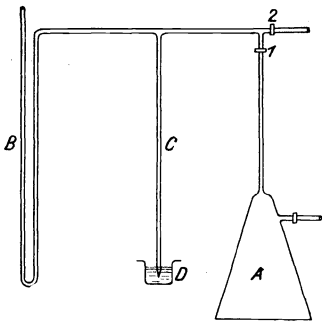


Fig. 22.

Die Methoden der Bestimmung der Oberflächenspannung werden noch näher bei den Molekulargewichtsbestimmungen erwähnt. Hier sei nur folgende Methode von W. H. Whatmough¹⁾ beschrieben. Eine ganz schematische Zeichnung der Apparate gibt nebenstehende Fig. 22. In derselben ist A ein Druckreservoir, B ein Manometer, C die Röhre, die in eine kapillare Spitze ausläuft und D die Flüssigkeit, deren relative Oberflächenspannung bestimmt werden soll.

Bei der Ausführung des Versuches wird der Druck in der Kapillare so lange vermehrt, bis Blasen aus der Spitze herauskommen, alsdann wird mittels des Hahnes 2 der Druck allmähig vermindert, bis der Luftblasenstrom aufhört.

Abhängigkeit der Steighöhen.

Indem sich die Steighöhen in engen Röhren für eine Flüssigkeit umgekehrt verhalten wie die Radien der Röhren, ergibt es sich, dass das Produkt aus der Höhe der gehobenen Flüssigkeitssäule und dem Radius der Röhre eine Grösse ist, die bis zu einer gewissen Weite vom Radius der Röhre unabhängig ist.

Bei wachsendem Druck und bei wachsender Temperatur²⁾ nimmt die Steighöhe und damit die Grösse dieses Produktes ab. So fand Brunner für verschiedene Flüssigkeiten für die Abhängigkeit der Steighöhen von der Temperatur folgende Werthe.

¹⁾ W. H. Whatmough, Zeitschr. physik. Ch. **39**, 129, 1901.

²⁾ Vgl. B. Weinberg, Zeitschr. phys. Ch. **10**, 34, 1892; Th. Lohnstein, *ibid.* **10**, 504, 1892; V. Montz, Nuov. Ciment. (4), **5**, 5, 1897.

Wasser	15,332—0,0286 t	zwischen	0°	und	82°.
Aether	5,400—0,0254 t	„	6°	„	35°.
Olivenöl	7,466—0,0105 t	„	15°	„	150°.
Terpentinöl	6,760—0,0167 t	„	17°	„	137°.

Bei einem Radius von 1 mm geben die Zahlen direkt die Steighöhen an. Aehnliches gilt für die Zunahme des Druckes. Kundt¹⁾ fand folgende Werthe:

Aether-Wasserstoff.		Aether-Luft.	
Druck in Ko pro Quadrat- centimeter.	Steighöhe in Millimetern.	Druck in Ko pro Quadrat- centimeter.	Steighöhe in Millimetern.
1	48,8	1	61,3
57	44,7	51	51,6
101	41,8	103	44,0

Obgleich sich diese Werthe auf verschiedenen grosse Radien der Kapillarröhren beziehen, zeigt sich doch ein Unterschied hinsichtlich des Einflusses von Wasserstoff oder Luft auf die Steighöhe, und zwar ist anscheinend der Einfluss der Luft ein entsprechend grösserer als der des Wasserstoffes.

J. Hock²⁾, der über die Abhängigkeit der Kapillaritätskonstanten homologer Reihen von der Temperatur und der chemischen Zusammensetzung arbeitete, weist an der Hand einer grossen Anzahl von Kapillaritätskonstanten, die mittels des Jäger'schen Apparates bestimmt wurden, nach, dass dieselben lineare Funktionen der Temperatur sind, dass dies auch für Flüssigkeiten im unterkühlten Zustande gilt, und dass ein einfacher, allgemein geltiger Zusammenhang zwischen der Kapillaritätskonstante und der chemischen Zusammensetzung nicht besteht. Zur Untersuchung wurden Alkohole und Fettsäuren bei Temperaturen von -50° bis $+80^{\circ}$ benutzt.

Kapillarität und Konstitution.

In einer ausführlichen Arbeit, in der sich J. Traube³⁾ auf die Publikationen von Mendelejeff, Wilhelmy, R. Schiff, C. A. Valson, E. Musculus, Hagen, Volkmann, Frankenheim, Reynolds, Duclaux u. s. w. stützt, kommt dieser Forscher zu folgenden allgemeinen Resultaten:

1. „Die Steighöhen der Lösung eines Körpers nehmen ab mit wachsender Konzentration, und zwar sind bei gleichartiger Zunahme derselben die Differenzen der Steighöhen nicht gleich: sie wachsen und nehmen wieder ab, sie bilden also eine Kurve mit einem Maximum.“

1) Kundt, Wied. Ann. **12**, 1881.

2) J. Hock, Chem. Ztg. Ref. **24**, 59, 1900.

3) J. Traube, Ber. **17**, 2294, 1884; Journ. pr. Ch. **31**, 177 u. 514; vgl. auch C. Forch, Habilitationsschrift. Leipzig 1899.

2. „In einer homologen Reihe nehmen die Steighöhen ab mit wachsendem Molekulargewicht¹⁾. Die Differenzen der Steighöhen erreichen mit wachsendem Molekulargewicht in konzentrierten Lösungen früher die Maximalhöhe als in verdünnteren.“

3. „Isomere Körper, auch von verwandter Konstitution, haben in gleich konzentrierten Lösungen nicht nothwendig gleiche Steighöhen.“

4. „Eine Erhöhung der Steighöhe findet statt

a) beim Uebergange von der Reihe der Alkohole zu der der Aldehyde und der Fettsäurereihe;

b) von den Fettsäuren zu den Oxyssäuren;

c) von den einsäurigen zu den 2 und 3 säurigen Alkoholen;

d) von den normalen und Isoalkoholen zu den tertiären Alkoholen;

e) von den Estern der Ameisensäure zu den isomeren Estern der höheren Fettsäuren;

f) von den Verbindungen der Propylreihe zu denen der Allylreihe.“

Das Kapillarverhalten der Propylaldehyds zum Aceton macht es wahrscheinlich, dass die Aldehyde allgemein niedrigere Steighöhen haben wie die isomeren Ketone. Ebenso folgt mit grosser Wahrscheinlichkeit aus dem Kapillarverhalten der untersuchten halogenirten Essigsäuren, dass stets eine Erhöhung der Steighöhe stattfindet beim Eintritt eines Atomes der Halogene in die Kohlenwasserstoffgruppe der Fettreihe. Einigermassen auffällig erscheint es jedoch, dass der Eintritt des 2. und 3. Chloratoms in die Methylgruppe der Essigsäure eine beträchtliche Erniedrigung hervorbringt, die aber bei der Dichloressigsäure ein wenig grösser ist, wie bei der Trichloressigsäure. Die Aldehyde zeigen in den konzentrierteren Lösungen eine niedrigere Steighöhe wie die entsprechenden Fettsäuren, dagegen liegt in den verdünnten Lösungen ein umgekehrtes Verhalten vor. Ebenso ist die Steighöhe der normalen Alkohole, wenigstens in den konzentrierten Lösungen, geringer als die der Isoalkohole. Während in den untersuchten Konzentrationen die Werthe für die Steighöhe des Isobutylalkohols sämmtlich grösser sind wie die des Butylalkohols, gilt dies für die Propylalkohole nur in den grösseren Konzentrationen. Schliesslich sei noch der relativ hohe Werth für die Steighöhen der Lösungen des Anilins und des Benzaldehyds hervorgehoben.

Für die Lösungen homologer und auch vieler anderen verwandten Körper gilt innerhalb gewisser Konzentrationen das Gesetz:

Die Differenz der Quotienten aus Steighöhe und Molekulargewicht ist für die Lösungen je zweier Körper eine nur von der relativen Grösse der Konzentrationen abhängige Konstante.

Sind h und h_1 die Steighöhen der Lösungen eines Körpers, dessen Molekulargewicht m ist, in verschiedenen Konzentrationen, $h\beta$ und $h\beta_1$

1) Vgl. hierzu die vorher mitgetheilten Beobachtungen von J. Hock.

die Steighöhen der Lösungen eines ihm verwandten Körpers mit dem Molekulargewicht m_1 in denselben Konzentrationen, so gilt, falls für diese das vorhergehende Gesetz ungiltig ist, die Gleichung¹⁾

$$\frac{h\alpha}{m} - \frac{h\alpha_1}{m} = \frac{h\beta}{m_1} - \frac{h\beta_1}{m_1}, \text{ aus welcher folgt}$$

$$\frac{h\alpha - h\alpha_1}{h\beta - h\beta_1} = \frac{m}{m_1}, \text{ in Worten:}$$

Die Steighöhenunterschiede der Lösungen je eines Körpers in verschiedenen, aber entsprechend gleichen Konzentrationen verhalten sich zu denen eines anderen wie die Molekulargewichte der gelösten Körper.

Messungen über die kapillare Steighöhe bei Mischungen sind von A. von Eldik²⁾ ausgeführt worden. Ebenso wie van der Waals für einen einfachen Stoff die Lösung der Gleichungen in der Nähe des kritischen Punktes durchgeführt hat, so wurden von von Eldik bei Mischungen die Verhältnisse bearbeitet in der Nähe des sog. „Faltenpunktes“, dem Analogon des kritischen Punktes. Sodann wurde die Theorie mit den Beobachtungen verglichen. Die benutzten Stoffe waren Chlormethyl und Aethylen. Die kritische Temperatur des Chlormethyls liegt nach Kuenen bei 143°, diejenige des Aethylens nach Amagat bei 8,8°. Der Verlauf der gefundenen Kurven, welche die Steighöhe der flüssigen Phase in ihrer Abhängigkeit vom Druck wiedergeben, ist in Uebereinstimmung mit den im ersten Theil der sehr werthvollen Schrift gegebenen Betrachtungen. Wie erwartet werden musste, ist bei den Temperaturen, bei welchen die Versuche angestellt wurden, die kapillare Steighöhe im Faltenpunkt = 0.

Verwendung zu Trennungen.

Eine der Anwendung von Kapillarröhrchen sehr nahe verwandte Erscheinung ist die der Adsorption, d. h. des Aufsteigens der Lösungen in den Poren von Filtrirpapier und entsprechendes Festhalten von gelösten Körpern in den Papierfasern. Auch die Adsorption kann man als Haarröhrchenattraktion ansehen. Zuerst hat wohl Schönbein im Jahre 1861 Versuche angestellt, welche sich auf Trennungswirkungen durch Papier beziehen. Seine Beobachtungen umfassten die bei Alkalien, Erdalkalien, Säuren, Salzen und Farbstoffen auftretenden Erscheinungen, und vermochte er durch Beobachtung der Steighöhen der Lösungen dieser Körper, welche dieselben bei Anwendung von ungeleimtem Papier erreichten, gewisse Unterschiede hinsichtlich der zu erreichenden Höhe festzustellen.

1) Vgl. auch W. Goldstein, Zeitschr. physik. Ch. 5, 233, 1891.

2) A. von Eldik, Inaug.-Diss. Leiden 1898; Zeitschr. physik. Ch. Ref. 28, 383, 1899.

Nach Schönbein hat sich besonders F. Goppelsroeder¹⁾ mit dem Studium dieser Erscheinungen beschäftigt und die Trennung durch Adsorption oder Kapillaranalyse, wie er auch die bei der Verwendung von Filtrirpapier erzielten Trennungen bezeichnet, weiter ausgebildet. Die von ihm in mehreren Aufsätzen publicirte Monographie „Ueber Kapillaranalyse und ihre verschiedenen Anwendungen, sowie über das Emporsteigen der Farbstoffe in den Pflanzen“, umfasst folgende Kapitel: 1. Einleitung, 2. Ueber Kapillaranalyse, 3. Ueber Anwendung der Kapillarercheinungen in der anorganischen Analyse, 4. Anwendung der Kapillarercheinungen in der organischen Analyse und besonders in der Farbenchemie, 5. Anwendung der Kapillaranalyse in der hygienischen, sanitätspolizeilichen und gerichtlichen Chemie, 6. Anregung zur Anwendung der Kapillarversuche in der pathologisch-chemischen Analyse, 7. Ueber den Nachweis der einzelnen Farbstoffe in den verschiedenen Pflanzenorganen mit Hilfe der Kapillaranalyse, 8. Ueber das Emporsteigen der Farbstoffe in den Pflanzen.

Goppelsroeder zeigte in dieser grösseren Abhandlung, dass schon höchst geringe Mengen von Mineralsubstanzen, ja selbst Spuren derselben in ihren Lösungen auf kapillaranalytischem Wege nachgewiesen werden können. Beispielsweise wurden natürliche Wässer untersucht, indem man in je 40 ccm Wasser 24 Stunden lang Streifen von schwedischem Papier, Baumwoll-, Leinen-, Wollen- und Seidenzeug hing. In allen Fällen, wo das Wasser auch nur eine höchst geringe Eisenmenge enthielt, zeigte sich weit oben über einer langen, weissen Papier- oder Gewebezone je nach der Menge des Eisens, eine spurenweise oder ziemlich lebhaft ockergelbe schmale Zone, welche beim Betupfen mit verdünnter Salzsäure und Blutlaugensalz die blaue Eisenreaktion gab und ebenso mit den anderen Reagentien auf Eisen reagirte. Organische Verunreinigungen enthaltende Wasser geben ähnliche Zonen, welche man aber durch ihr passives Verhalten gegen die Reagentien auf Eisenoxyd von diesen leicht unterscheiden kann.

Weiterhin geben die Lösungen der Alkaloide oder ihre Salze ziemlich hoch gelegene Zonen, welche dann durch Betupfen mit den geeigneten Reagentien auf die Natur des Alkaloids geprüft werden können. Dasselbe gilt von den verschiedenen Gerbsäuren. Ganz besonders aber eignet sich die Kapillaranalyse für die Untersuchung der Farbstoffe, für die Prüfung derselben auf ihre Reinheit und für die Untersuchung selbst complicirter Farbstoffgemische. Hängt man in die Lösung eines

¹⁾ F. Goppelsroeder, Basler Naturf.-Ges. III. Thl., 2. Heft, 268, 1861; Mittheil. Technol. Gerwerbe Museum, Wien 1888/89; Zeitschr. analyt. Ch. **38**, 291, 1900; Basler Naturf.-Ges. **14**, 1901; vgl. auch Ch. W. Phillips, Chem. News **58**, 285; Zeitschr. analyt. Ch. **28**, 609, 1889; R. Kayser, Chem. Ztg. **15**, 1054, 1891.

reinen Farbstoffes Streifen von Filtrirpapier u. s. w., so steigt der Farbstoff darin aufwärts und bildet verschiedene mehr oder weniger intensive Zonen einer und derselben Farbe. Die Beimischung selbst von Spuren anderer Farbstoffe macht sich durch das Auftreten fremder Zonen bemerkbar. Die so erhaltenen Zonen können dann zur spektralanalytischen Untersuchung verwendet werden.

Die Empfindlichkeit der Kapillaranalyse mit Hilfe von Filtrirpapier und Geweben ist eine so grosse, dass z. B. Diamantfuchsin in einer Lösung, die 0,0000019 g in 40 ccm enthielt, deutlich nachgewiesen werden konnte. Im Seidenstreifen wurde eine 5,7 cm hohe, ziemlich lebhafte rosenrothe Zone erhalten, im Wollstreifen eine 3,5 cm hohe, zart röthliche, im Papierstreifen eine 4,5 cm hohe, nur höchst schwach rosenrothe Zone, während im Baumwollstreifen ungefähr ebenso hoch nur ein rosenrother Schein zu bemerken war.

W. Wobbe¹⁾ zeigte an einer Reihe von Beispielen, dass die Kapillaranalyse sehr gut geeignet ist zur Beurtheilung der Güte, Reinheit und Echtheit von Tinkturen und Extrakten. Er hängt bei der Ausübung dieses Verfahrens Filtrirpapierstreifen von 2 cm Breite und 20 cm Länge in einem geschlossenen Cylinder frei auf und lässt sie während einer Dauer von 24 Stunden 0,5 cm tief in die zu prüfende Flüssigkeit eintauchen und beobachtet dann das auf dem Papierstreifen entstandene Bild. Die Versuche sind vor direktem Sonnenlicht geschützt und bei einer möglichst gleichbleibenden Temperatur auszuführen.

C. Feste Körper.

Allgemeines.

„Die kinetische Theorie, ursprünglich für den Gaszustand aufgestellt, aber von Clausius²⁾ sogleich auf den flüssigen Zustand ausgedehnt, hat für letzteren, wie Chr. Wiener³⁾ schon vor längerer Zeit entwickelte, einen beinahe augenscheinlichen Beweis in den Brown'schen Molekularbewegungen gefunden. Man kann nun unmöglich nur den gasigen und flüssigen Zustand kinetisch auffassen, sondern muss, wie es schon Clausius that, auch in den festen Körpern die Theilchen für bewegt erklären. Natürlich kann hier im allgemeinen nicht bleibend fortschreitende Bewegung auftreten, sondern die Theilchen werden bei konstanter Temperatur nur in Schwingungen oder irgendwie gerichteten Umlaufbewegungen um feste Mittellagen begriffen sein“⁴⁾.

1) W. Wobbe, Apoth. Ztg. **14**, 384, 1889.

2) Clausius, Pogg. Ann. **100**, 353, 1857.

3) Chr. Wiener, Pogg. Ann. **118**, 79, 1863.

4) L. Sohneke, Wied. Ann. **58**, 417, 1896.

Den festen Körper kommen also infolge der im allgemeinen unveränderlichen Mittellagen der Moleküle bestimmte Formen zu. Durch Erhöhung der Temperatur werden die Atom- und Molekularbewegungen stärker, der feste Körper dehnt sich aus. Bei weiterer Temperatursteigerung können die festen Körper flüssig werden, sie schmelzen. Der Punkt, bei dem dies eintritt, heisst der Schmelzpunkt. Andere feste Körper gehen direkt aus dem festen Zustand in den gasförmigen über. Findet dieser Uebergang ohne eigentliches Sieden statt, so sagt man, der Körper sublimiert.

Diejenige Wärmemenge, welche dazu nöthig ist, um 1 g einer Substanz aus dem festen in dem flüssigen Zustand überzuführen, heisst die latente Schmelzwärme. Bezieht sie sich auf das Grammolekül, so haben wir die molekulare Schmelzwärme.

Ueber die Grenzen des festen Zustandes hat G. Tammann¹⁾ mehrere Arbeiten veröffentlicht.

1. Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes der festen Körper kann nach der Verdrängungsmethode oder der Abnahme des specifischen Gewichtes beim Eintauchen oder der Schwebemethode bestimmt werden.

Die Verdrängungsmethode beruht darauf, dass man von einem Gefäss mit Marke, einem Pyknometer, zunächst mit Wasser gefüllt, das Volum derselben ermittelt, dann eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz in das Wasser oder bei hyroskopischen Körpern in eine andere Flüssigkeit von bestimmtem specifischen Gewicht einführt, bis zur Marke anfüllt und wieder wiegt. Man erhält dann durch Einsetzen der beiden Werthe das Volum des betreffenden Körpers. Es sei a das Gewicht des Wassers, b das Gewicht des Körpers, $a + b - x$ das Gewicht des Wassers, plus dem des Körpers vermindert um das der verdrängten Wassermasse. Wir erhalten dann:

$$a + b - x = m, \quad x = a + b - m.$$

Weiterhin lässt sich auch eine Senkwaage verwenden, bei der man das Eintauchen in Wasser nach dem Einführen des betreffenden Körpers in das am unteren Ende befindliche Körbchen durch aufgelegte Gewichtsstücke auf die aus der Flüssigkeit hervorragende Platte bis zu dem Punkte herabdrückt, bis zu welchem die Senkwaage ohne die Einführung des zu untersuchenden Körpers unter Auflage eines anderen Gewichtsstückes auf die obere Platte eintauchte.

Für die Bestimmung des specifischen Gewichtes von festen Körpern

¹⁾ G. Tammann, Zeitschr. physik. Ch. **29**, 371, **30**, 190, **32**, 190; Drude's Ann. **2**, 1, 1900, **3**, 161, 1900.

kommt häufig die sog. Schwebemethode in Betracht. F. Brauns hat hierfür Methylenjodid, CH_2J_2 , empfohlen, das sich mit Xylol beliebig verdünnen lässt. Jodmethylen hat bei 16° die Dichte 3,324, bei 25° 3,304. Dieselbe lässt sich, wie Retgers¹⁾ angiebt, erhöhen durch Auflösen von Jodoform in Methylenjodid auf 3,456 und nochmaliges Zufügen von Jod hierzu auf 3,60 bis 3,65. Doch ist diese Lösung leider undurchsichtig.

Die Rohrbach'sche Baryumquecksilberjodid-Lösung hat ein spezifisches Gewicht von 3,58, ist aber durchsichtig.

Von weiteren Flüssigkeiten, die Retgers auf ihre Verwendbarkeit untersuchte, seien erwähnt:

Zinn-tetrajodid	SnJ_4	spec. Gew. 4,7
Silicium-tetrajodid	SiJ_4	ca. 4,2
Kohlenstoff-tetrajodid	CJ_4	4,32
Arsentri-jodid	AsJ_3	4,4
Antimontribromid	SbBr_3	4,15
Antimontri-jodid	SbJ_3	4,8
Wismuthtribromid	BiBr_3	ca. 5,0
Wismuthtri-jodid	BiJ_3	5,65.

Hierzu treten noch Lösungen von Jod (4,95), Arsen (5,7), Selen (4,2—4,8), Tellur (6,26) in diesen Flüssigkeiten.

Erwähnt sei, dass die Schwebemethode bereits von Davy 1808 angewendet worden ist; späterhin hat sich Dufour 1860 dieser Methode bedient²⁾.

2. Art des Aufbaus.

Man unterscheidet bei den festen Körpern die amorphe und die krystallinische Struktur. Bei der amorphen Struktur haben wir eine richtungslose Anordnung der Teilchen, sagen wir der Molekülaggregate. Demgemäss finden sich auch keine Unterschiede in der Richtung hinsichtlich der Elektrizität, der Kohäsion und der Lichtbrechung. Amorphe Körper sind also den Flüssigkeiten vergleichbar, nur mit dem Unterschiede, dass sie äusseren Einflüssen einen grösseren Widerstand als die Flüssigkeiten entgegensetzen.

Bei krystallinischen oder krystallisirten Stoffen haben wir es mit einer gerichteten Anordnung der Molekülaggregate zu thun, wodurch dann grössere oder kleinere Formen, mehr oder weniger regelmässige Anordnungen, entstehen. Dieselben bezeichnen wir mit dem Namen Krystalle. Bei denselben können wir meist einzelne Richtungen unterscheiden, in denen sie sich hinsichtlich der Elektrizität, der Kohäsion und

1) J. W. Retgers, Zeitschr. physik. Ch. 1, 11, 328, 1893.

2) Vgl. hierzu W. Ostwald, ibid. 12, 94, 1893.

der Lichtbewegung unterscheiden. Man sagt alsdann, ein solcher Krystall ist anisotrop, im Gegensatze zu den amorphen Körpern, welche isotrop sind.

Die bei den Krystallen auftretenden Flächen zeigen je nach der Anordnung charakteristische Lagerungen zu den Axen, welche man sich durch die Krystalle gelegt denkt und die das betreffende Krystallsystem charakterisiren. Deren unterscheidet man sechs bzw. sieben, die dann wieder in entsprechende Unterabtheilungen zerfallen, so dass im ganzen 32 Abtheilungen erhalten werden.

Die Krystallwinkel, d. h. die Winkel, unter denen die Flächen zusammenstossen, sind ebenfalls für jede Form charakteristisch und sind für die einzelne Substanz, dem von Nikolaus Steno 1669 entdeckten Gesetze von der Konstanz der Flächenwinkel entsprechend, immer die gleichen.

Man unterscheidet bei den Krystallformen *Holoëder*, bei denen alle Flächen auftreten, die nach der Symmetrie des Axensystems und dem Parameterverhältniss möglich sind. Bei den *Hemiëdern* ist ein Theil der Flächen nur zur Hälfte ausgebildet, d. h. die Zahl von einzelnen Flächen ist nur die Hälfte der zu erwartenden, und bei *Tetartoëdern* haben wir den vierten Theil der zu erwartenden Zahl von Flächen ausgebildet. Sind die beiden Enden eines Krystalles in verschiedener Weise ausgebildet, so nennt man dies *Hemimorphie*.

Unter *Isomorphismus* versteht man die Erscheinung, dass ein Stoff einen anderen bei dem Aufbau in der Krystallform in wechselndem Verhältniss direkt zu ersetzen vermag, ohne dass die Krystallform dadurch verändert wird.

Polymorphismus nennt man die Fähigkeit eines Körpers in verschiedenen Formen zu krystallisiren, *Dimorphismus*, wenn er in zwei Formen vorkommt.

3. Krystallsysteme.

Früher unterschied man sechs Systeme, in welche sich alle Formen einordnen lassen. Im Laufe weiterer Untersuchungen hat sich dann ergeben, dass die Erweiterung dieser Systeme in verschiedene Unterabtheilungen nothwendig sei. Als besonders erfolgreiche Forscher auf dem Gebiete der Krystallstruktur sind zu nennen: Bravais, Abhandlung über die Polyeder von symmetrischer Form 1849 (*Ostwald's Klassiker* Nr. 17), Gadolin, Abhandlung über die Herleitung aller krystallographischen Systeme mit ihren Unterabtheilungen aus einem einzigen Princip 1867, (*Ostwald's Klassiker* Nr. 75), Hessel, *Krystallometrie* u. s. w. Nr. 88 u. 89.

Nach der von L. Sohncke in seinen Werken „Entwicklung einer Theorie der Krystallstruktur“ 1879 und „Erweiterung der Theorie der Krystallstruktur“ vertretenen Anschauung sind die Bausteine eines Kry-

stalls so angeordnet, dass ihre Schwerpunkte entweder ein regelmässiges, unendliches Punktsystem oder seltener zwei oder mehr ineinander stehende Systeme bilden. Unter dieser Annahme gelingt ihm der Nachweis, dass es nur 65 verschiedenartige Systeme geben könne, deren zugehörige Schwerpunktslagen dann des näheren unter Zuhilfenahme sinnreicher Modelle wiedergegeben wurden.

In einer weiteren Arbeit gab dann L. Sohncke¹⁾, gestützt auf die von Chr. Wiener gemachten Beobachtungen, die folgende Eintheilung der Systeme in der bereits von Hessel empfohlenen Weise. Wir unterscheiden also jetzt folgende sechs Systeme mit insgesammt 32 Klassen²⁾:

I. Triklines Krystallsystem mit drei ungleichen Axen (a, b, c), die sich unter schiefen Winkeln (α , β , γ) schneiden.

1. Hemiedrische Klasse. Kein Element der Symmetrie. Beispiel: Unterschweifligsaures Calcium.
2. Holoëdrische Klasse. Centrum der Symmetrie. Kupfervitriol.

II. Monoklines Krystallsystem. Drei ungleiche Axen (a, b, c), zwei (a, c) schneiden sich unter schiefem Winkel (β), die dritte (b) ist senkrecht dazu.

3. Hemiedrische Klasse, eine Symmetrieebene. Tetrathionsaures Kali.
4. Hemimorphe Klasse. Eine zweizählige Symmetrieaxe (b). Rohrzucker.
5. Holoëdrische Klasse. Eine Symmetrieebene, eine zweizählige Symmetrieaxe (b), ein Centrum der Symmetrie. Gyps.

III. Rhombisches Krystallsystem. Drei ungleiche Axen (a, b, c), die sich unter rechten Winkeln schneiden.

6. Hemiedrische Klasse. Drei aufeinander senkrechte zweizählige Symmetrieachsen. Bittersalz.
7. Hemimorphe Klasse. Eine zweizählige Symmetrieaxe, zwei Symmetrieebenen, die sich in jener unter 90^0 schneiden. Struvit.
8. Holoëdrische Klasse. Drei auf einander senkrechte zweizählige Symmetrieachsen, drei aufeinander senkrechte Symmetrieebenen, Centrum der Symmetrie. Aragonit.

IV. Quadratisches oder tetragonales Krystallsystem. Zwei gleiche, unter 90^0 sich schneidende Nebenachsen (a, a), senkrecht dazu eine Hauptaxe (c).

9. Tetartoëdrische Klasse. Eine zweizählige Symmetrieaxe (c). Kein Beispiel bekannt.

¹⁾ L. Sohncke, Zeitschr. f. Kryst. **18**, 486, 1890.

²⁾ Vgl. P. Groth, Uebersichtstabelle. Leipzig 1892; E. A. Wülfing, Tabell. Uebersicht. Stuttgart 1895; R. Brauns, Chem. Mineralogie. Leipzig 1896.

10. Hemimorph-hemiëdrische Klasse. Eine vierzählige Symmetrieaxe (c). Gelbbleierz (?).
11. Pyramidal-hemiëdrische Klasse. Eine vierzählige Symmetrieaxe (c), eine Symmetrieebene dazu senkrecht. (Scheelit).
12. Sphenoidisch-hemiëdrische Klasse. 1 + 2 zweizählige Symmetrieachsen (c, a und a), zwei Symmetrieebenen, die sich unter 90° in der Vertikalaxe schneiden. Kupferkies.
13. Trapezoëdrische Klasse. Eine vierzählige Symmetrieaxe (c), vier zweizählige Symmetrieachsen (horizontal). Schwefelsaures Strychnin.
14. Hemimorph-holoëdrische Klasse. Eine vierzählige Symmetrieaxe (c), vier Symmetrieebenen, die sich in jener schneiden. Succin-jodimid.
15. Holoëdrische Klasse. Eine vierzählige Symmetrieaxe (c), vier zweizählige Symmetrieachsen (horizontal), vier sich in der vertikalen Axe schneidende Symmetrieebenen und eine zu diesen senkrechte Symmetrieebene. Vesuvian.

V. Hexagonales Krystallsystem. Drei gleiche unter 60° sich in einer Ebene schneidende Nebenachsen (a, a, a), senkrecht dazu eine Hauptaxe (c).

a) Formen mit dreizähliger Hauptaxe (c):

16. Hemimorph-tetartoëdrische Klasse. Eine dreizählige Symmetrieaxe (c). Ueberjodsaures Natron.
 17. Rhomboëdrisch-tetartoëdrische Klasse. Eine dreizählige Symmetrieaxe (c) und ein Centrum der Symmetrie. Dioptas.
 18. Trapezoëdrisch-tetartoëdrische Klasse. Eine dreizählige Symmetrieaxe (c) und drei zweizählige Symmetrieebenen (horizontal). Quarz.
 19. Trigonal-tetartoëdrische Klasse. Eine dreizählige Symmetrieaxe (c), eine dazu senkrechte Symmetrieebene. Kein Beispiel bekannt.
 20. Hemimorph-hemiëdrische Klasse. Eine dreizählige Symmetrieaxe (c), drei Symmetrieebenen, die sich unter 60° in c schneiden. Turmalin.
 21. Rhomboëdrisch-hemiëdrische Klasse. Eine dreizählige Symmetrieaxe (c), drei zweizählige Symmetrieachsen (horizontal), drei Symmetrieebenen, die sich unter 60° in a schneiden. Centrum der Symmetrie. Kalkspath.
 22. Trigonal-hemiëdrische Klasse. Eine dreizählige Symmetrieaxe (c), drei zweizählige Symmetrieachsen (horizontal), eine Symmetrieebene horizontal, drei Symmetrieebenen vertikal, sich in c unter 60° schneidend. Centrum der Symmetrie. Kein Beispiel bekannt.
- b) Formen mit sechszähliger Hauptaxe (c).
23. Hemimorph-hemiëdrische Klasse. Eine sechszählige Symmetrieaxe (c). Nephelin.

24. Pyramidal-hemiëdrische Klasse. Eine sechszählige Symmetrieaxe (c), eine Symmetrieebene dazu senkrecht. Apatit.
25. Trapezoëdrisch-hemiëdrische Klasse. Eine sechszählige Symmetrieaxe (c), sechs dazu senkrechte, zweizählige Symmetrieachsen. Doppelsalz von rechts-weinsaurem Antimonyl-Baryum und Kaliumnitrat.
26. Hemimorph-holoëdrische Klasse. Eine sechszählige Symmetrieaxe (c), sechs sich in (c) schneidende Symmetrieebenen. Jodsilber.
27. Holoëdrische Klasse. Eine sechszählige Symmetrieaxe (c), sechs dazu senkrechte zweizählige Symmetrieachsen, sechs in c unter 30° sich schneidende Symmetrieebenen, eine zu diesen senkrechte Symmetrieebene, Centrum der Symmetrie. Beryll.

VI. Reguläres Krystallsystem. Drei gleiche, aufeinander senkrechte Axen (a, a, a).

28. Tetartoëdrische Klasse. Drei auf Würfelflächen senkrechte zweizählige Symmetrieachsen (a), drei vierzählige Symmetrieachsen senkrecht auf Tetraëderflächen. Chlorsaures Natron.
29. Plagiëdrisch-hemiëdrische Klasse. Drei auf Würfelflächen senkrechte, vierzählige Symmetrieachsen (a), vier dreizählige Symmetrieachsen senkrecht auf Oktaëderflächen, sechs zweizählige Symmetrieachsen senkrecht auf Rhombendodekaëderflächen. Salmiak.
30. Pentagonal-hemiëdrische Klasse. Drei auf Würfelflächen senkrechte, zweizählige Symmetrieachsen (a), vier dreizählige Symmetrieachsen, senkrecht auf Oktaëderflächen, drei Symmetrieebenen, (parallel der Würfelflächen). Centrum der Symmetrie. Schwefelkies.
31. Tetraëdrisch-hemiëdrische Klasse. Drei auf Würfelflächen senkrechte, zweizählige Symmetrieachsen (a), vier auf Tetraëderflächen senkrechte zweizählige Symmetrieachsen, sechs Symmetrieebenen (parallel den Rhombendodekaëderflächen). Fahlerz.
32. Holoëdrische Klasse. Drei vierzählige Symmetrieachsen, senkrecht auf Würfelflächen; vier dreizählige Symmetrieachsen, senkrecht auf Oktaëderflächen; sechs zweizählige Symmetrieachsen, senkrecht auf Rhombendodekaëderflächen. Drei Symmetrieebenen (parallel den Würfelflächen), sechs Symmetrieebenen (parallel den Rhombendodekaëderflächen). Centrum der Symmetrie. Granat.

Weitere Arbeiten über die Theorien der Krystallstruktur sind von A. Schönfliess¹⁾, E. von Feodorow²⁾, L. Sohncke³⁾, W. Bar-

1) A. Schönfliess. Zeitschr. physik. Ch. **9**, 158, 1892.

2) E. v. Feodorow, Zeitschr. f. Kryst. **31**, 19, 1900, **20**, 25, 1892, **23**, 98, 1894, **25**, 113, 1895, **28**, 36, 232, 483, 1897.

3) L. Sohncke, *ibid.* **19**, 529, 1897, **20**, 445, 1892, **25**, 529, 1896.

low¹⁾, A. Fock²⁾, V. von Lang³⁾, C. Viola⁴⁾, G. Wulf⁵⁾, V. Goldschmidt⁶⁾, J. Beckenkamp⁷⁾, publicirt worden.

Ueber die Krystallisationsgeschwindigkeit haben gearbeitet: Gernez⁸⁾, von Moore⁹⁾, G. Tammann¹⁰⁾, F. W. Küster¹¹⁾, A. Bogojawlensky¹²⁾.

Den Einfluss der Lösungsgenossen haben A. Vater¹³⁾ und O. Lehmann¹⁴⁾ ausführlich behandelt.

4. Allgemeines über Krystallformen der Elemente und Verbindungen.

Schon längere Zeit ist bekannt, dass die Elemente als auch die einfachsten chemischen Verbindungen vorzugsweise entweder regulär oder hexagonal krystallisiren, also den beiden einfachsten Krystallsystemen oder den beiden höchsten Graden von Symmetrie angehören. Nach J. W. Retgers¹⁵⁾ sind

Regulär: C (Diamant), Si, Ti, Ge, Th, P (gelb), V, Au, Ag, Hg, Cu, Pb, Ga, Cr, Fe, Ni, Pt, Jr, Os, Pd.

Hexagonal: C (Graphit), P (metallisch), Se (metallisch), Te, As, Sb, Bi, Zn, Mg, Be, Cd, Pd, Os und Jr.

Von den chemischen Verbindungen seien folgende erwähnt:

Oxyde: CaO (regulär), SrO (regulär), BaO (regulär), PbO (rhombisch und vielleicht regulär), MgO (regulär), FeO (regulär), MnO (regulär), NiO (regulär), ZnO (hexagonal und regulär), BeO (hexagonal), CdO (regulär), CuO (monoklin und vielleicht regulär), SnO (regulär), Ag₂O (regulär), Cu₂O

1) W. Barlow, *ibid.* **23**, 1, 1894, **27**, 449, 468, 1897.

2) A. Fock, *Ber.* **28**, 2734, 1895; *Zeitschr. f. Kryst.* **25**, 565, 1896.

3) V. v. Lang, *Zeitschr. physik. Ch.* **21**, 218, 1896.

4) C. Viola, *Zeitschr. f. Kryst.* **27**, 1, 1896.

5) G. Wulf, *Zeitschr. f. Kryst.* **27**, 556, 1897.

6) V. Goldschmidt, *Zeitschr. f. Kryst.* **28**, 1, 414, 1897, **29**, 38, 1898, **31**, 135, 1900.

7) J. Beckenkamp, *Zeitschr. f. Kryst.* **28**, 69, 1887.

8) Gernez, *Compt. rend.* **95**, 1278, 1882.

9) v. Moore, *Zeitschr. physik. Ch.* **12**, 545, 1893.

10) G. Tammann, *ibid.* **23**, 326, 1897, **24**, 182, 1897, **25**, 441, 1898, **26**, 307, 1898, **28**, 96, 1899, **29**, 51, 1899.

11) F. W. Küster, *ibid.* **25**, 480, 1898, **27**, 222, 1898.

12) A. Bogojawlensky, *ibid.* **27**, 585, 1898.

13) A. Vater, *Zeitschr. f. Krystall.* **21**, 433, 1893, **22**, 209, 1893, **27**, 477, 505, 1897, **30**, 295, 484, 1898.

14) O. Lehmann, *Molekularphysik*; vgl. auch R. Brauns, *Chem. Mineralogie*. Leipzig 1896.

15) J. W. Retgers, *Zeitschr. physik. Ch.* **14**, 1, 1894, **15**, 579, 1895; vgl. hierzu F. Rinne, *ibid.* **19**, 522, 1894; J. H. van't Hoff, **14**, 548 1894.

(regulär), H_2O (hexagonal), SiO_2 (hexagonal), ZrO_2 (quadratisch und hexagonal), UO_2 (regulär), CeO_2 (regulär), ThO_2 (regulär).

Sulfide: ZnS (hexagonal und regulär), CdS (hexagonal und regulär), FeS (ebenso), MnS (ebenso), NiS (ebenso), HgS (ebenso), CuS (hexagonal), Cu_2S (regulär und rhombisch), Ag_2S (regulär), Tl_2S (regulär), PbS (regulär), FeS_2 (regulär und rhombisch), MnS_2 (regulär), RuS_2 (regulär), MoS_2 (hexagonal).

Selenide und Telluride: PbSe (regulär), PbTe (regulär), HgSe (regulär), HgTe (regulär), Ag_2Se (regulär), ZnSe (regulär), ZnTe (regulär), CdSe (verm. hexagonal), CdTe (regulär).

Arsenide und Antimonide. Hexagonal sind: NiAs , NiSb , PtSb_2 , regulär und rhombisch NiAs_2 , CoAs_2 , regulär: PtAs_2 .

Sulfoarsenide und Sulfoantimonide. Regulär und rhombisch sind: CoSAs und NiSAs , regulär NiSbS .

Halogenide. Regulär sind: KCl , RbCl , CsCl , NaCl , LiCl , AgCl , CuCl ; KBr , RbBr , CsBr , NaBr , AgBr ; KJ , RbJ , CsJ , NaJ , CuJ ; KFl , NaFl , TlFl , CaCl_2 , CaFl_2 , SrFl_2 , BaFl_2 , ZnJ_2 , hexagonal sind CdJ_2 , FeCl_2 , PbJ_2 , regulär und hexagonal AgJ .

Ausnahmen bilden die

Oxyde: Rhombisch ist PbO , quadratisch sind SnO_2 , PbO_2 , MnO_2 , JrO_2 , MoO_2 , ThO_2 , RuO_2 , quadratisch und rhombisch ist TeO_2 , monoklin sind: HgO , SeO_2 .

Sulfide, Arsenide, Sulfoarsenide. Rhombisch sind: FeSAs , FeAs_2 , monoklin ist AsS .

Halogenide. Quadratisch sind: AgFl , HgCl , HgJ , MgFl_2 , rhombisch sind: ZnBr_2 , PbCl_2 , PbBr_2 , HgCl_2 , HgBr_2 , quadratisch und rhombisch: HgJ_2 , monoklin: SnFl_2 , triklin PJ_2 .

Mit zunehmenden Komplikationen der Verbindungen treten auch die Krystallsysteme mit niedriger Symmetrie, also das rhombische, monokline und trikline auf.

Wie S. Surawicz¹⁾ beobachtet hat, sind die wasserhaltigen Krystalle fast alle von geringer Symmetrie als die gleichen Stoffe im wasserfreien Zustande.

1) S. Surawicz, Ber. 27, 1306, 1894.

V. Lösungen.

Allgemeines.

Unter Lösungen versteht man die Vertheilung zweier oder mehrerer Stoffe untereinander derart, dass sie eine homogene Zusammensetzung zeigen. Dieselbe kann nicht durch blosses Mischen erreicht werden, sondern beruht auf einer gewissen Affinität der Theilchen, die wohl auf vorhandene freie Nebenvalenzen zum grossen Theile, dann aber auch auf die Anpassung der Bewegungen der beiden Stoffe zurückzuführen ist.

Je nach den Stoffen kann man unterscheiden: Lösungen von Flüssigkeiten, Lösungen von festen Körpern, Lösungen von Elektrolyten und Nichtelektrolyten, kolloidale und übersättigte Lösungen, flüssige und feste Lösungen. Dieselben werden nachstehend je nach ihrer Wichtigkeit in mehr oder weniger ausführlicher Weise besprochen werden.

Lösung und Schmelzung können bei gewissen Salzen kontinuierlich in einander übergehen. Dies wurde z. B. von Guthrie¹⁾ nachgewiesen für KNO_3 , von Etard²⁾ für NaNO_3 , AgNO_3 und KClO_3 , sowie von Bakhuis Roozeboom³⁾, für die Hydrate des Chlorcalcium: $\text{CaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ sowie $\text{CaCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$.

1. Theorie der Lösungen und ihre praktische Anwendung.

1. Avogadro- van't Hoff'sches Gesetz.

Entsprechend dem bei den Gasen geltenden Avogadro'schen Gesetz, wonach in gleichen Raumtheilen verschiedener Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur eine gleiche Anzahl von Molekeln vorhanden ist, hat J. H. van't Hoff für die Lösungen folgendes Gesetz aufgestellt und experimentell bestätigt gefunden.

In gleichen Volumina verschiedenartiger, mit demselben Lösungsmittel hergestellter Lösungen sind bei

1) Guthrie, Phil. Mag. **18**, 114.

2) Etard, Compt. rend. **108**, 178, 1888.

3) H. W. Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. physik. Ch. **4**, 38, 1889.

gleicher Temperatur und gleichem osmotischen Druck eine gleiche Anzahl von Molekeln vorhanden.

Weiterhin hatte sich bereits durch die Arbeiten von Raoult ergeben, dass äquimolekulare Lösungen desselben Lösungsmittels eine gleich grosse Gefrierpunktserniedrigung und eine gleich grosse Siedepunktserhöhung bezw. Dampfdruckverminderung bewirken. Die Erklärung folgte dann durch die Aufstellung des van't Hoff-Avogadro'schen Gesetzes. An Stelle der Messung des osmotischen Druckes, welche mit einigen experimentellen Schwierigkeiten behaftet ist, verwendet man die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung bezw. Siedepunktserhöhung, also Methoden, die dank den von Beckmann u. a. konstruirten Apparaten zu den verhältnissmässig leicht ausführbaren gehören, und die immer dann Anwendung finden können, wenn bei der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung der betreffende gelöste Körper nicht ebenfalls mit auskrystallisirt, bezw. derselbe bei dem Siedepunkte des Lösungsmittels keine oder nur sehr geringe Dampfspannung zeigt.

2. Gegenseitige Beeinflussung von Lösungsmittel und gelöstem Körper.

Die gegenseitige Beeinflussung von gelöstem Körper und Lösungsmittel ist vielfach eine ausserordentlich weitgehende und je nach den Umständen recht verschiedenartige.

Bei wässerigen Lösungen müssen wir unterscheiden zwischen elektrolytisch dissociirbaren Substanzen wie Säuren, Basen und Salzen, also den Elektrolyten, und den in dieser Hinsicht indifferenten Stoffen, den Nichtelektrolyten, dann zwischen hydrolytisch dissociirbaren und nicht hydrolytisch dissociirbaren Salzen, racemischen und nicht racemischen, krystallwasserhaltigen und nicht krystallwasserhaltigen Verbindungen.

Die betreffenden Verhältnisse lassen sich wohl am besten durch folgende Sätze wiedergeben:

a) Elektrolytisch zerlegbare Stoffe, also Säuren, Basen und Salze, sind in wässriger Lösung zum grösseren oder geringeren Theile in ihre Ionen gespalten. (Clausius, Arrhenius). Die Grösse dieser Spaltung richtet sich ganz nach der „Stärke“ der Säure oder Base sowie nach der Verdünnung und dem etwaigen Vorhandensein anderer ebenfalls gelösten Stoffe. Je verdünnter die Lösung ist, um so weitgehender ist auch diese sog. elektrolytische Dissociation. Bei der elektrolytischen Dissociation ist nur ein Theil der Affinität der Ionen gelöst, da sie z. B. durch Osmose nicht zerlegbar sind. (Vaubel, vgl. S. 118—127.)

b) Salze mit saurer oder alkalischer Reaktion sind zum grösseren oder geringeren Theile in ihre Komponenten, Säure und Base, gespalten. Je nach der Natur der betreffenden Säure oder Base überwiegt der Einfluss der einen oder anderen, und demgemäss ist alsdann die Reaktion sauer oder alkalisch. Dies ist die sog. hydrolytische Dissociation, welche also eintritt, wenn schwache Base mit starker Säure oder starke Base mit schwacher Säure sich vereinigt. Es ist vor der Annahme zu warnen, als ob die so hydrolytisch gespaltenen Theile keinen Einfluss mehr auf einander ausübten, dieser ist trotz der durch saure oder alkalische Reaktion nachgewiesenen Trennung immerhin in fast allen Fällen, wenn auch mit graduellen Unterschieden, vorhanden.

Beispiele für die hydrolytische Dissociation sind folgende:

Saure Reaktion zeigt sich bei den Salzen der anorganischen Säuren von Cu, Ag, Hg, Pb, Cd, Zn, Fe, Mn, Ni, Co, Cr u. s. w., bei den Salzen schwacher organischer Basen, wie Anilin, Toluidin, Xylidin.

Alkalische Reaktion zeigt sich bei den Alkalisalzen schwacher Säuren, wie Karbonaten, Phosphaten, Boraten, Silikaten, Cyaniden (bei KCN lässt sich die Blausäure sogar durch einen Luftstrom entfernen).

Die Grösse der Hydrolyse lässt sich mit Hilfe der Bestimmung der Esterificirbarkeit oder der Verseifungsgeschwindigkeit feststellen.

c) Molekularassocationen können in der Lösung als solche associirt bleiben oder durch den Einfluss des Lösungsmittels oder der Temperatur dissociirt werden. Auch durch Zusatz des einen oder anderen Stoffes, welche in der Molekularassocation vereinigt sind, kann Dissociation der wässrigen Lösung bewirkt werden.

d) Hinsichtlich der Zerlegung, der in festen Körpern vorhandenen Molekularkomplexe aus gleichartigen Bestandtheilen bei der Lösung ist nicht viel bekannt, da man die Grösse der Moleküle bei festen Körpern noch nicht mit genügender Sicherheit bestimmen kann.

Bezüglich der Priorität der Theorie der elektrolytischen Dissociationstheorie sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass Favre und Valson, worauf Sv. Arrhenius¹⁾ hingewiesen hat, folgenden Satz ausgesprochen haben: „En présence des résultats inscrits au dernier tableau, n'est-on pas autorisé à se demander, si l'action dissolvante de l'eau sur les sels n'aurait pas pour effet de dissocier leurs éléments et de les amener, si non à un état de liberté complète, du moins à un état d'indé-

¹⁾ Sv. Arrhenius, Zeitschr. der physik. Ch. **9**, 334, 1892; Favre u. Valson, Compt. rend. **75**, 1000, 1872.

pendance réciproque, qu'il serait difficile de définir dès maintenant, mais cependant très différent de leur état primitif¹.

Wie bei allen Theorien sind also auch bei der Arrhenius'schen Dissociationstheorie entsprechende Vorläufer vorhanden und zwar hierbei in Clausius, sowie Favre und Valson. Dieselben haben in Voraussetzung der Dinge diese Annahme gemacht, nur durch den einen oder anderen Umstand dazu veranlasst. Arrhenius dagegen hat das Verdienst, mit Hilfe der Dissociationstheorie eine grosse Reihe von Erscheinungen in umfassender Weise dem Verständniss näher geführt zu haben, die vorher uns vollständig unerklärlich dünkten. Die Früchte, die diese Theorie zu tragen berufen ist, sind noch nicht alle gereift. Wir dürfen noch Vieles und Grosses von ihr erwarten.

3. Wesen des osmotischen Druckes.

Hinsichtlich der Auffassung des Wesens des osmotischen Druckes sind zwei Annahmen möglich, einmal die von van't Hoff und Arrhenius vertretene, dass derselbe kinetischer Natur sei, dann die von Pfeffer und Pupier gemachte Voraussetzung, dass derselbe statischer Natur sei¹). Weiterhin brachte L. Meyer²) folgende Einwände:

„Der osmotische Druck ist nicht ein Druck des gelösten Körpers, sondern des Lösungsmittels, nicht ein Druck des Zuckers, sondern des Wassers, oder allgemein gesagt, desjenigen Stoffes, den die Wand durchlässt, und nicht desjenigen, für den sie undurchlässig ist“.

Als Beispiel wird die Erscheinung angeführt, welche auftritt, wenn man eine mit Luft oder Stickstoff gefüllte Thonzelle in eine Wasserstoffatmosphäre bringt. Hier wird ein Ueberdruck im Innern der Thonzelle dadurch erzeugt, dass Wasserstoff ausströmt, während die atmosphärische Luft oder der Stickstoff nicht entweichen kann. L. Meyer nimmt an, dass der Ueberdruck durch den Wasserstoff erzeugt wird. Van't Hoff³) konnte dagegen zeigen, dass der Stickstoff derjenige Bestandtheil ist, welcher den Druck ausübt. Da der Wasserstoff sich auf beiden Seiten ins Gleichgewicht stellt und dazu leicht infolge seines Diffusionsvermögens im stande ist, wird der eigentliche Ueberdruck durch den Stickstoff erzeugt. Dieser sucht sich auszudehnen, er drückt nach allen Seiten. Durch die Thonzelle kann er nicht hindurch diffundiren, und so wird sich der Druck an der Seite offenbaren, wo eine Ausdehnung möglich ist, also in der Glasröhre, welche durch einen luftdichten Kork in der Thonzelle befestigt wird, und die mit einem Flüssigkeitsmanometer in Verbindung gebracht werden kann.

1) Vgl. hierzu G. Bredig, Zeitschr. physik. Ch. 4, 445, 1889.

2) L. Meyer, *ibid.* 5, 23, 1890.

3) J. H. van't Hoff, *ibid.* 5, 174, 1890; vgl. M. Planck, *ibid.* 6, 187, 1890; L. Boltzmann, *ibid.* 6, 281, 1890, 7, 88, 1891; H. A. Lorentz, *ibid.* 7, 36, 1891.

In gleicher Weise ist aber auch die Erscheinung des osmotischen Druckes zu deuten. Seien es anziehende Kräfte, die der Rohrzucker in wässriger Lösung ausübt auf das auf der anderen Seite der Membran vorhandene Wasser, oder sei es der thatsächliche Druck seiner Moleküle auf die Umgebung, der Effekt wird derselbe sein. Letztere Annahme allein genügt aber zur Erklärung. Die Stösse der Wassertheilchen gehen durch die Membran hindurch, sie ist kein Hinderniss für die Elasticität der Wassertheilchen. Die Stösse der Rohrzuckertheilchen dagegen werden zurückgeworfen, sie können nur einen Einfluss ausüben auf die Oberfläche. Dieselbe wird — wir wollen sie als eine bewegliche Membran ansehen — gehoben und dadurch wird Platz im Innern geschaffen für den Eintritt neuer Wasserteilchen. Dies wird sich so lange fortsetzen, bis der Druck der eingetretenen Wassermenge gleich ist dem Drucke der Rohrzuckertheilchen. Dadurch also, dass die Oberfläche allein durch die Rohrzuckertheilchen gehoben werden kann, nicht aber dieselben ihre Druckwirkung durch die Membran nach aussen fortpflanzen können, zeigt sich die Erscheinung des osmotischen Druckes.

So sind auch die Beziehungen leicht verständlich, welche zwischen dem osmotischen Druck, der Gefrierpunktniedrigung und der Siedepunktserhöhung bestehen. Wir wissen, dass durch Druck der Schmelzpunkt einer Substanz erniedrigt werden kann. So schmilzt Eis bereits bei niederen Temperaturen als 0° , wenn wir einen Druck ausüben. Die gleiche Wirkung übt aber der osmotische Druck aus, d. h. er erniedrigt den Gefrierpunkt. — Wir wissen ferner, dass durch Druckerhöhung der Siedepunkt einer Flüssigkeit erhöht wird, und durch Druck die Gase condensirt werden. Dementsprechend ist auch die Wirkung des osmotischen Druckes eine den Siedepunkt erhöhende und, was dasselbe ist, den Dampfdruck vermindernde.

Die Ansichten von J. Traube¹⁾ über osmotischen Druck und elektrolytische Dissociation werden durch folgende Sätze wiedergegeben:

„Die Kontraktion, welche ein Stoff bei seiner Lösung in Wasser hervorbringt, ist proportional der Koncentration der Lösung, und nahezu unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes. Dieselbe beträgt im Mittel 13,5 ccm für jedes gelöste Gramm-Molekel eines Nichtleiters oder jedes gelöste Gramm-Ion eines Elektrolyten“.

„Hieraus ergibt sich, dass die Zahl a der Wassertheilchen, mit welcher eine in verdünnter Lösung befindliche Molekel unter Kontraktion eine wechselnde Bindung eingeht, für alle nichtleitenden Stoffe gleich gross ist. Dieselbe wächst für gelöste Elektrolyte proportional der Anzahl der Ionen“.

1) J. Traube, Ber. **31**, 154, 1898.

„Enthält das Wasser auf 1 Liter Kovolumen N -Molekeln, und sind auf seiten einer Zuckerlösung auf N -Molekeln Wasser n -Molekeln gelösten Zuckers vorhanden, so treten diese n -Molekeln gelösten Zuckers mit a -Molekeln Wasser unter Kontraktion in Bindung, und es verhalten sich somit die Anzahl der Theilchen, welche von seiten des Wassers und der Lösung in gleichen Zeiten in das Innere der Membrankapillaren einwandern werden, wie $N:N-axn$. Hiernach ergibt sich auf seiten der Lösung ein Minderdruck von $22,3 a \times n$ Atmosphären“.

„Wird $a = 1$ gesetzt, so ergibt sich der Satz von Avogadro — van't Hoff. Jener Mindestdruck entspricht dem osmotischen Druck. Der osmotische Druck ist somit zwar von gleicher Grösse wie der Gasdruck, aber beide sind Druckgrössen, welche nicht einander entsprechen“.

„Bei binären Salzen wie Chlornatrium etc. ist die Kontraktion in verdünnter wässriger Lösung die doppelte, folglich tritt hier eine Molekel des Gelösten mit zwei Molekeln des Lösungsmittels in Bindung“.

„Das Verdienst mit Hilfe entsprechender Anschauungen die Grösse des osmotischen Druckes zuerst abgeleitet zu haben, gebührt dem berühmten englischen Physiker Poynting¹⁾“.

Erwähnt sei noch die hieraus folgende Definition für Kolloidlösungen, welche Traube giebt:

„Kolloid-Lösungen sind Lösungen, bei welchen nicht, wie bei krystalloiden Stoffen alternirende Bindungen und Trennungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem stattfinden, oder bei welchen die Bindungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem äusserst locker sind“.

Die Annahme von Traube, dass je ein Molekül der Lösungsmittel mit einem Molekül des gelösten Körpers in Beziehung tritt, wird meiner Meinung nach noch gestützt durch eine Beobachtung Raoult's²⁾.

Derselbe fand, dass die relativen Dampfdruckverminderungen, welche in verschiedenen Lösungsmitteln hervorgebracht werden, gleich sind, wenn in den verschiedenen Lösungen das Verhältniss der Anzahl der Molekeln des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels gleich ist. Die Dampfdruckverminderung ist gleich 0,0105 im Mittel, wenn wir ein Molekül des gelösten Stoffes in 100 Molekeln des Lösungsmittels lösen.

Folgende Tabelle bestätigt dies.

1) J. H. Poynting, Phil. Mag. (5) **42**, 289, 1896; ref. Beibl. Wiedem. Ann. **21**, 322; Zeitschr. physik. Ch. **22**, 645, 1897.

2) Raoult, Compt. rend. **104**, 1430, 1887; Ostwald, Allg. Ch. I, 176.

	Mol. Gewicht.	Mol. Dampfdruckverminderung bei 1:100 Molekeln.
Wasser	18	0,0102
Phosphorchlorür	137,5	0,0108
Schwefelkohlenstoff	76	0,0105
Tetrachlormethan	154	0,0105
Chloroform	119,5	0,0109
Amylen	70	0,0106
Benzol	78	0,0106
Jodmethyl	142	0,0105
Bromäthyl	109	0,0109
Aether	74	0,0096
Aceton	58	0,0101
Methylalkohol	32	0,0103.

Es gilt also hier die Gleichung

$$\frac{p-p^1}{p} = c \frac{n}{N}$$

$n =$ Zahl der gelösten Molekeln
 $N =$ „ „ „ lösenden „
 $c =$ Konstante (0,096 bis 0,0109).

Diese Erscheinung steht nicht in Widerspruch mit den auf Seite 118—127 dieses Bandes gemachten Annahmen hinsichtlich der elektrolitischen Dissociation in Wasser, da hierbei nur das aus dem Komplex $(H_2O)_6$ losgelöste und durch das Anion ersetzte Dampf-molekül H_2O in Frage kommt.

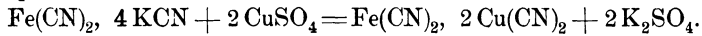
4. Messen des osmotischen Druckes durch Niederschlagsmembranen.

Zur Messung des osmotischen Druckes kann man sich der von M. Traube¹⁾ zuerst angewandten Niederschlagsmembranen bedienen, die von Pfeffer²⁾ derart verbessert wurden, dass man dieselben zu quantitativen Messungen benützen kann. Man nennt dieselben semipermeabel, da sie nur dem Lösungsmittel, nicht aber dem gelösten Körper in vielen Fällen den Durchgang gestatten. Die gewöhnlich angewandte Ferrocyanokupfermembran wird am besten derart hergestellt, dass man sie in einer porösen Thonzelle erzeugt. Diese wird mit Kalilauge, dann mit verdünnter Salzsäure behandelt. Hierauf wird nach gutem Auswaschen unter der Luftpumpe vollständig mit Wasser imprägniert und dann mehrere Stunden in eine 3%ige Kupfersulfatlösung gestellt, während sich innen Wasser befindet. Alsdann wird innen ausgespült, äusserlich und innerlich mit Filtrirpapier getrocknet, dann mit Ferrocyanokaliumlösung innen

1) M. Traube, Arch. Anat. u. Physiol. 1867, Ste. 87.

2) W. Pfeffer, Osmotische Unters. Leipzig 1877.

gefüllt und wieder in die Kupfersulfatlösung gestellt. Nach folgender Gleichung bildet sich dann im Innern der Zelle eine Membran von Ferrocyankupfer:



Für den Gebrauch wird die Thonzelle mit einer Lösung gefüllt und mit einem durchbohrten Kork luftdicht geschlossen, durch den eine längere Kapillare führt. Der osmotische Druck zeigt sich dann beim Einstellen in Wasser durch Aufsteigen der Flüssigkeit (welche man für Vorlesungszwecke färben kann), in der Röhre an. Aus der Höhe der in der Kapillare vorhandenen Flüssigkeit kann man den Druck berechnen.

Im allgemeinen sind aber die Schwierigkeiten der Bestimmung des osmotischen Druckes verhältnissmässig grosse.

Eine Ferrocyankupfermembran ist nicht durchlässig für Rohrzucker, Dextrin, Gummi, Salpeter, Kaliumsulfat, Chlorbaryum, dagegen aber durchlässig für Chlorkalium.

Nach A. Naccari¹⁾ durchdringen organische wasserlösliche Stoffe um so langsamer und unvollständiger eine Ferrocyankupfermembran, je höher ihr Molekulargewicht ist. Doch ist die Geschwindigkeit nicht wie bei den Gasen der Quadratwurzel des Molekulargewichtes umgekehrt proportional, sondern die Geschwindigkeitszunahme ist entsprechend grösser.

Ausserdem findet auch eine Ferrocyanzinkmembran mitunter Verwendung.

Von weiteren Vorschlägen für die Bestimmung bzw. Demonstration des osmotischen Druckes seien noch erwähnt die Arbeiten von W. Nernst²⁾ und A. Schweitzer³⁾ Letzterer verwendet eine Schicht Phenol als trennende Fläche.

5. Osmotische Versuche mit lebenden Membranen.

An Stelle der Niederschlagsmembranen lassen sich auch die Zellmembranen der pflanzlichen und thierischen Zellen zu Untersuchungen über den osmotischen Druck verwenden. Besonders von H. de Vries⁴⁾ sind solche Versuche mit Pflanzenzellen angestellt worden. Zur Verwendung eignen sich nicht alle Arten von Pflanzenzellen. de Vries benutzte solche von *Tradescantia discolor*, *Curcuma rubricaulis* und *Begonia manicata*, und zwar ist das zu wählende Gewebe die violette resp. rothe Oberhaut bestimmter Blatttheile. Für *Tradescantia* ist die geeignetste Stelle der Mittelnerv auf der Blattunterseite, für *Curcuma* die Aussenseite der Blattscheide und für *Begonia* der oberste Ringschuppen

1) A. Naccari, *Nouv. Cim.* (4) 8, 260, 1898.

2) W. Nernst, *Zeitschr. physik. Ch.* 6, 37, 1890.

3) A. Schweitzer, *Zeitschr. physik. u. chem. Unterricht* 14, 222, 1901.

4) H. de Vries, *Zeitschr. physik. Ch.* 2, 415, 1888.

des Blattstieles. Dabei werden die vom Wasser berührten oder gar durchschnittenen und somit entfärbten Zellen am Rande der Präparate nicht berücksichtigt.

Diese Zellen können für Lösungen mit einem isotonischen Druck von ca. 4—6 Atmosphären verwendet werden bei wässrigen Lösungen solcher Stoffe, die von den lebenden Zellen ohne Schaden ertragen werden. Alsdann lassen sie aber die Bestimmungen sowohl für reine Lösungen als auch für Gemenge mit derselben Genauigkeit zu, wie die den gleichen Zweck verfolgenden physikalischen Methoden.

Die betreffenden Pflanzentheile zeigen sich, wie nachstehende Fig. 23 wiedergibt, unter dem Mikroskop bei etwa 100 maliger Vergrößerung als aus vier- bis sechseckigen, in regelmässiger Weise zusammengefügt Zellen aufgebaut. Die Zellhäute selbst sind starr, die auf der Aussenseite befindliche Cuticula, welche letztere für Wasser schwer durchgängig ist,

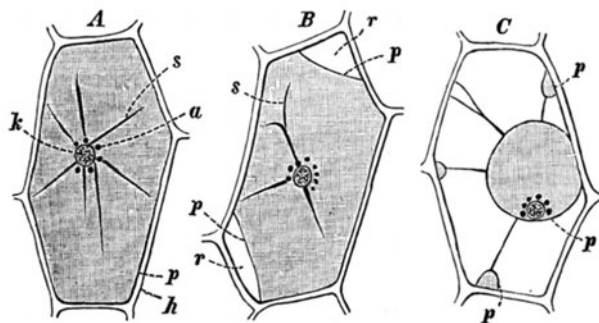


Fig. 23.

A Normale Zelle von *Tradescantia discolor*. B Plasmolyse in Rohruckerlösung (0,22 Gr. Mol. in 1 Ltr.). C sehr sehr starke Plasmolyse in Salpeterlösung (1 Gr. Mol. in 1 Ltr.). a = Amyloplast, h = Zellhaut, k = Zellkorn, p = Protoplast, s = Strombahnen des Protoplasmas.

ist leicht durchgängig für andere Stoffe. Dies ist für die übrige Zellhaut nicht der Fall. Die Zellhäute ändern ihre Grösse und ihr Volum beim Durchgang von Wasser und Salzlösungen nicht, dies ist jedoch der Fall mit den im Innern befindlichen Protoplasten, welche allseitig geschlossene Bläschen von kaum messbarer Dicke sind, die sich an der inneren Oberfläche der Zellhäute überall anschmiegen. An sich farblos sind sie jedoch von farbigem Zellsaft erfüllt. Häufig sind Zellkerne neben einigen Stärkebildern oder Amyoplasten vorhanden. Auch lassen sich die Strombahnen des Körnerplasmas unterscheiden.

In dem Zellsaft sind etwa 2—3% Farbstoff, Glukose, apfelsaures Kalium und Calcium vorhanden, wozu sich noch bei *Begonia* hauptsächlich saures oxalsaures Kalium gesellt bei einer $n/10$ Acidität. Die Protoplasten lassen Wasser leicht durch, nicht aber Salze u. s. w.; ausgenommen die *Tradescantia*, welche für Glycerin leicht durchlässig ist.

de Vries unterscheidet mit Hamburger¹⁾ hypotonische, isotonische und hyperisotonische Konzentrationen, d. h. Lösungen von geringerer, gleicher oder grösserer osmotischen Kraft als der Zellsaft. Die betreffenden Erscheinungen, welche je nach der Konzentration auftreten, sind durch die Fig. 23 A B C wiedergegeben. Bei hyperisotonischen Lösungen findet ein Austritt von Wasser aus den Protoplasten statt, dieselben lösen sich von der Zellhaut. Wir haben die sogen. Plasmolyse. Bei isotonischen Lösungen wird keine Veränderung eintreten, ebenso verhalten sich hypotonische. Als richtiger Punkt gilt derjenige, welcher sich als Mittel aus der höchsten hypotonischen und der niedrigsten hyperisotonischen Konzentration ergibt.

Als Vergleichslösung eignet sich am besten der Kalisalpeter in 0,1⁰/₀ Lösung und zwar aus physiologischen Gründen. In der nebenstehenden Fig. 24 sei noch ein kleiner Theil eines Präparates von *Tradescantia discolor* wiedergegeben, das denjenigen Grad der Plasmolyse zeigt, welcher als Indikation dient. Die Vergrößerung ist ⁸⁰/₁.

Als weitere hierher gehörige Methoden seien noch erwähnt die sog. plasmolytische Transportmethode und die Methode der Gewebsspannung. Erstere beruht darauf, dass dasselbe Präparat zuerst in eine Salpeterlösung und dann in eine Lösung der zu untersuchenden Substanz getaucht wird. Tritt eine Veränderung in der Grösse der Protoplaste ein, so sind Differenzen des osmotischen Druckes vorhanden. Die Methode der Gewebsspannung beruht auf der Untersuchung, bei welcher Konzentration wachsende Sprossgipfel, die in vier gleiche Längsstreifen gespalten wurden, Wasser aufnehmen bzw. abgeben²⁾.

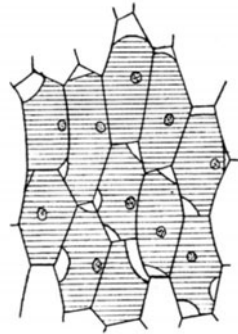


Fig. 24.

Die Methode der Blutkörperchen ist von Hamburger (l. c.) zuerst angewandt worden. Sie beruht darauf, dass in hyperisotonischen Lösungen sich die Blutkörperchen am Boden des Gefässes absetzen, in hypotonischen der rothe Farbstoff aus ihnen heraustritt und sie sich nur in isotonischen Lösungen erhalten und nur äusserst langsam sinken. Diese Methode ist nicht brauchbar für die Lösungen, welche die Blutkörperchen zerstören, wie z. B. Ammonsalze, Glycerin u. s. w. Erwähnt sei auch, dass die Blutkörperchen des defibrirten Blutes für Salze permeabel sind.

1) H. J. Hamburger, Arch. Anat. u. Physik. 1887, Physiol. Abth. S. 41; Zeitschr. physik. Ch. 6, 319, 1890.

2) Vgl. hierzu H. de Vries, Pringsheim's Jahrb. f. wiss. Bot. 14, 465.

Diese verschiedenen Methoden geben durchaus übereinstimmende Resultate, wie nachstehende Tabelle beweist, wobei der isotonische Koeffizient des Salpeters, der gleich 3 gesetzt wurde, als Grundlage dient.

Stoffe.	Formeln.	Isotonische Koeffizienten nach			
		der plasmolytischen Methode.	der Transport-Methode.	der Methode der Gewebsspannung.	der Methode der Blutkörperchen.
Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$	1,81	1,95	1,84	1,72
Chlorkalium	KCl	—	3,0	2,84	—
Chlornatrium	NaCl	3,0	—	3,05	3,0
Essigsäures Kalium	$KC_2H_3O_2$	3,0	—	—	2,85
Schwefelsaur. „	K_2SO_4	—	3,9	3,92	—
Oxalsaures „	$K_2C_2O_4$	—	—	3,93	4,07

Hieran schliessen sich noch die osmotischen Versuche an lebenden Bakterien von A. Wladimiroff¹⁾, sowie die neuerdings von G. Tammann²⁾ wieder angestellten Versuche über die Erhaltung der Reizbarkeit von Froschmuskeln in Salzlösungen, worüber bereits O. Nasse³⁾ berichtet hatte. Der osmotische Druck soll in den Bakterien 20—39 Atm. betragen und ebensoviel in den Vorratzszellen der rothen Rübe.

6. Vergleichung der isotonischen Koeffizienten mit der molekularen Erniedrigung des Gefrierpunktes und der Dampfspannung.

H. de Vries⁴⁾ giebt folgende Zusammenstellung der in wässrigen Lösungen erhaltenen Resultate, wobei die Untersuchungen von Raoult über die Gefrierpunkte und die von Tammann⁵⁾ über die Dampfspannungen besondere Berücksichtigung erfahren.

Stoffe.	Isotonische Molekulare Erniedrigung		
	Koeffizienten: des Gefrierpunktes: $\times 100$	des Gefrierpunktes: d. Dampfspanng.: $\times 10$	d. Dampfspanng.: $\times 1000$
$C_3H_8O_3$	178	171	—
$C_6H_{12}O_6$	181	185	—
$C_{12}H_{22}O_{11}$	188	193	—
$C_4H_6O_5$	198	187	178
$C_4H_6O_6$	202	195	188
$C_8H_8O_7$	202	193	197
$MgSO_4$	196	192	156
KNO_3	300	308	267
$NaNO_3$	300	337	296

1) A. Wladimiroff, Zeitschr. physik. Ch. **7**, 529, 1891.

2) G. Tammann, *ibid.* **8**, 685, 1891.

3) O. Nasse, Arch. ges. Physiolog. **2**, 114, 1869, **11**, 140, 1875.

4) H. de Vries, Zeitschr. physik. Chem. **2**, 427, 1888, **3**, 103, 1889.

5) F. Tammann, Wied. Ann. **34**, 299.

Stoffe.	Isotonische Molekulare Erniedrigung		des Gefrierpunktes: d. Dampfspanng.:
	Koeffizienten: $\times 100.$	$\times 10.$	
KCl	287	336	313
NaCl	305	351	330
NH ₄ Cl	300	348	313
KC ₂ H ₃ O ₂	300	345	331
K ₂ C ₂ O ₄	393	450	372
K ₂ SO ₄	391	390	351
K ₂ C ₄ H ₄ O ₆	399	368	388
MgCl ₂	433	488	513
CaCl ₂	433	446	517
K ₃ C ₆ H ₅ O ₇	501	—	499.

Die in der ersten Reihe wiedergegebenen Werthe sind meist nach der plasmolytischen Methode bestimmt. Die Uebereinstimmung ist eine sehr gute, wobei noch die Verschiedenheit der Temperatur und der Koncentration, bei der die Beobachtungen ausgeführt wurden, zu berücksichtigen ist.

2. Gleichgewichtsverhältnisse bei Elektrolyten.

Allgemeines.

Bekanntlich wurde Arrhenius¹⁾ durch die Abweichungen, welche gewisse Verbindungen in wässriger Lösung zeigten, dazu geführt, eine elektrolytische Dissociation derselben anzunehmen. Indem die betreffenden Körper dem van't Hoff'schen Gesetze nicht Folge leisteten, sondern sich so verhielten, als enthielten sie mehr Molekeln als ihnen in Wirklichkeit zukamen, entsprachen sie nicht den Voraussetzungen bei der Bestimmung des osmotischen Druckes, der Gefrierpunktserniedrigung und der Dampfdruckverminderung. Aus Kohlrausch's²⁾ Versuchen sowie aus denen von Arrhenius geht hervor, dass die Leitfähigkeit der betreffenden Verbindungen, die zur Klasse der Elektrolyte gehörten, mit der Verdünnung zunimmt, bis sie schliesslich ein Maximum erreicht. Die Elektrolyte sind deshalb in konzentrierteren Lösungen nur zum Theil in ihre Ionen zerlegt; bei genügender Verdünnung ist die Dissociation jedoch eine vollständige geworden.

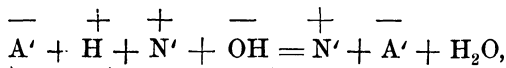
Zu den Elektrolyten gehören nun die Säuren, welche in die Ionen Säurereste und Wasserstoff zerfallen, die Basen, welche die Ionen Hydroxyl und Metall bilden, und die Salze, deren Ionen aus Metall und Säurerest bestehen. Im allgemeinen sind die Säuren und Basen weniger disso-

1) Sv. Arrhenius, Zeitschr. physik. Ch. 1, 631, 1887.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6, 167.

ciirt als die zugehörigen Salze, in denen der Wasserstoff der Säure durch ein anderes Kation oder das Hydroxyl der Base durch ein anderes Anion ersetzt ist. Trotzdem nun die einzelnen Ionen, wie wir bei der Betrachtung der Leitfähigkeit sehen werden, eine verschiedene Beweglichkeit besitzen, lassen sie sich infolge des Eintrittes eines stationären Zustandes durch Diffusion nicht trennen. Dagegen gelingt dies leicht durch die Elektrolyse, wodurch die bei der Dissociation entstehenden, elektrostatischen Ladungen entfernt werden. Es ist also, wie Arrhenius (l. c.) zeigte, ein sehr grosser Energieaufwand nothwendig, um die Ionen in merkbarem Grade von einander zu trennen. Die mit Elektrizität beladenen freien Ionen, z. B. die Ionen K und Cl, sind mit den freien Elementen nicht vergleichbar. Die elektrische Ladung verhindert z. B. die freien Kaliumatome mit dem Wasser in Wechselwirkung zu treten. Geben sie aber ihre Elektrizität ab, wie es bei der Elektrolyse geschieht, so werden sie in den gewöhnlichen Zustand übergeführt und wirken sogleich auf das Wasser. Nach der von mir S. 118—127 entwickelten Anschauung sind die Ionen bei der elektrolytischen Dissociation nur in Bezug auf die Gravitoaffinität getrennt und nicht in Bezug auf die Elektroaffinität.

Die Salzbildung aus Säure und Base findet durch die Annahme der elektrolytischen Dissociation eine ungezwungene Erklärung. „Setzen wir zunächst den äussersten Fall vollkommener Dissociation sowohl für die Säuren A'H als die Basis N'OH, so erhalten beide Lösungen nur Ionen, die Säurelösung die Ionen A' und H, die Lösung der Basis die Ionen N' und OH; nehmen wir nun noch an, dass auch das entstehende Salz N'A' vollkommen dissociirt, so ist der Vorgang der Salzbildung folgender:



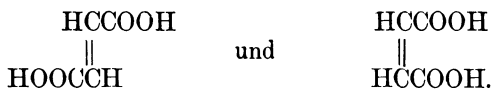
d. h. es verbinden sich nur die elektropositiven Wasserstoffionen mit den elektronegativen Hydroxyliionen zu Wasser, und ein anderer Vorgang tritt nicht ein. Die „Affinität“ zwischen Säure und Base kann daher keine Rolle spielen, da dieselben dissociirt sind, und die Metallionen und Säureionen gar nicht in gegenseitige Einwirkung treten“ (Arrhenius). In der That hat auch schon J. Thomsen gezeigt, dass die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation verschiedener Säuren durch eine Base nahezu gleich ist (vgl. S. 127), und zwar gilt dies hauptsächlich für die sog. stärkeren Säuren, bei denen die Dissociation eine fast vollständige ist. Dementsprechend sind auch die Volumänderungen gleich, wenn äquivalente Säuremengen mit der betreffenden Basis zusammengebracht werden, wobei beide Körper völlig

1) S. W. Ostwald, Zeitschr. physik. Ch. 3, 588, 1889.

dissociirt sein müssen¹⁾. Ganz andere Werthe werden dagegen erhalten, wenn die Neutralisation in alkoholischer Lösung vor sich geht, wo die Bildung von Ionen nur äusserst gering ist; ebenso ist diese Konstanz nicht bemerkbar bei der Bildung der festen Salze, wie Thomsen²⁾ ebenfalls schon hervorgehoben hatte.

Bei der Wechselwirkung neutraler Salze tritt dementsprechend keine Wärmewirkung ein. Die Verdrängung einer schwachen Säure aus ihrem Salz durch eine starke lässt sich in der Weise erklären, dass die starke Säure fast völlig dissociirt ist, das Salz der schwachen Säure mit einer starken Base ebenfalls. Treffen nun diese Ionen zusammen, so vereinigt sich das Wasserstoffion der starken Säure mit dem Säurerest der schwachen zu einem Säuremolekül, da die schwache Säure ja nur bei sehr grossen Verdünnungen völlig dissociirt ist. Setzt man dagegen zu dem Salz einer starken Säure eine andere starke Säure, so tritt keinerlei Einwirkung ein.

Interessant sind auch die Beobachtungen Ostwald's³⁾ über die zweite Ionisierungsstufe mehrbasischer Säuren. Besonders hervorzuheben ist das Verhalten von Fumar- und Maleinsäure.



Das saure Fumarat leitet viel besser als das saure Maleinat, das einwerthige Anion desselben hat also eine viel grössere Dissociation erfahren als das der Maleinsäure, und zwar beruht dies auf der Entfernung der Karboxylgruppen von einander.

Von den drei Oxybenzoësäuren ist Salicylsäure scharf titirbar mit Alkali, die beiden anderen Oxybenzoësäuren aber nicht, da sie mehr Alkali brauchen und keinen scharfen Uebergang zeigen. Diese Erscheinung beruht auf der Nähe der Hydroxylgruppe gegenüber der Karboxylgruppe in der Salicylsäure, wodurch die Basicität der Hydroxylgruppe durch das Alkali der Karboxylgruppe mitgesättigt wird. Bei den anderen Oxybenzoësäuren ist die betreffende Entfernung grösser, wobei ich an die schon früher besprochene Lagerung der Gruppen der *m*-Derivate erinnere, und findet deshalb eine gleichzeitige Sättigung der beiden betreffenden Gruppen nicht statt.

Ebenso lässt sich auch die Mellithsäure nicht scharf alkalimetrisch titiren, „die alkalische Reaktion tritt ein, bevor sechs Aequivalente Alkali verbraucht sind, und zeigt keinen scharfen Uebergang. Alle anderen Karbonsäuren gestatten ein scharfes Titiren, und zudem ist

1) W. Ostwald, Journ. pr. Ch. 18, 328.

2) Jul. Thomsen, Thermoch. Untersuchungen 1882. Bd. I. 449.

3) W. Ostwald, Allg. Chemie II. 802.

die Mellithsäure eine sehr starke Säure, was ihre ersten Wasserstoffatome anlangt. Die Ursache ist in diesem Falle in der ungewöhnlich grossen Anzahl negativer Ladungen am Anion der sechsbasischen Mellithsäure zu suchen; während fünf derselben sich noch ohne allzu grosse Schwierigkeiten ausbilden, will es bei der sechsten nicht mehr gehen. Im festen, nicht dissociirten Zustande sind die Neutralsalze der Mellithsäure durchaus beständig, wie aus dem Vorkommen der Aluminiumverbindung als Mineral Honigstein ersichtlich ist.“ Wir haben es also hier mit einer Reihe konstitutiver Einflüsse zu thun, denen sich analoge bei Besprechung der hydrolytischen Dissociation anschliessen.

1. Die elektrolytische Dissociation des Wassers.

Die Bestimmung der hier in Betracht kommenden, ausserordentlich kleinen Grösse ist auf vier verschiedenen Wegen erfolgt.

Kohlrausch¹⁾ bestimmte die Leitfähigkeit eines sorgfältig gereinigten Wassers und fand als obere Grenze die Konzentration der Ionen zu $0,6 \times 10^{-6}$, d. h. es wäre 1 g Ionenwasserstoff in ungefähr zwei Millionen Liter Wasser enthalten. Neuere Bestimmungen von Kohlrausch und Heydweiler²⁾ ergaben $1,07 \times 10^{-7}$ bei 25° C.

Ostwald³⁾ bestimmte diesen Werth aus der elektromotorischen Kraft der Kette mit H_2 beladenes Pt | Salzsäure | Natron | mit H_2 beladenes Pt, deren beide Elektroden umkehrbar sind bezüglich der Wasserstoffionen, wodurch die elektromotorische Kraft dieser Kette demnach wesentlich auf der Konzentrationsdifferenz der Wasserstoffionen in den Lösungen beruht, die die beiden Elektroden umspülen. Unter Anbringung einer Korrektur durch Nernst⁴⁾ berechnet sich die Dissociation des Wassers zu $1,0 \times 10^{-7}$ bei 25° .

Unter Berücksichtigung der hydrolytischen Dissociation von Natriumacetat, welche Shields aus der Geschwindigkeit bestimmte, mit welcher Aethylacetat verseift wurde, berechnete Arrhenius⁵⁾ die Dissociation des Wassers zu $1,1 \times 10^{-7}$ bei 25° C.

Wijs⁶⁾ dagegen bestimmte diese Grösse durch die Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat durch reines Wasser, wobei zu berücksichtigen ist, dass die entstehende Essigsäure sich ebenfalls elektrolytisch spaltet und H-Ionen bildet, wodurch aber die Dissociation des Wassers vermindert wird. Die Zersetzungsgeschwindigkeit wurde durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt und daraus unter Berück-

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **24**, 48.

2) F. Kohlrausch u. Heydweiler, Wied. Ann. **53**, 209.

3) W. Ostwald, Zeitschr. physik. Ch. **11**, 521.

4) W. Nernst, Jahrb. d. Ch. 1893, 32.

5) S. v. Arrhenius, Zeitschr. physik. Ch. **12**, 167.

6) J. J. Wijs, Zeitschr. physik. Ch. **12**, 519.

sichtigung aller weiteren Umstände die Dissociation des Wassers zu $1,2 \times 10^{-7}$ bei 25° C. berechnet.

Unter Berücksichtigung des von mir für das flüssige Wasser angenommenen Molekülkomplexes von 6 H_2O ¹⁾, ist die Annahme gestattet, dass nur solche Moleküle in ihre Ionen gespalten sind, die nicht zu einem Molekülkomplex vereinigt sind. Theoretisch ist es ja denkbar, dass die Zahl der vorhandenen Moleküle H_2O nicht durch sechs theilbar ist, dass also 1, 2, 3, 4 oder 5 Gasmoleküle übrig bleiben. Ja, es können noch mehr als fünf vorhanden sein, die nicht zu einem Molekülkomplex vereinigt sind, indem die gegenseitige Entfernung so gross ist, dass sie sich nicht beeinflussen bzw. vereinigen können, wobei zu berücksichtigen ist, dass immerhin sechs zu einem Gesamtmolekül gehören. Damit ist aber erklärt, dass bei gewöhnlicher Temperatur in Ionen zerlegbare Moleküle thatsächlich vorhanden sind, auch unter Nichtberücksichtigung der Annahme der Anlagerung des Anions an den Komplex $(\text{H}_2\text{O})_5$. Mit Zunahme der Temperatur nimmt auch die Dissociation des Wassers zu. Gleichzeitig werden aber auch mehr Molekülkomplexe zerlegt, und wird dadurch die Spaltung in Ionen vorbereitet.

Auch in Dampfform findet eine verseifende Einwirkung auf das Aethylacetat statt; es scheint also, dass auch in diesem Zustande eine Dissociation des Wassers vorhanden ist. Versuche von A. de Hemptinne²⁾ ergaben, dass die Verseifung des Aethylacetats bei 210° durch Wasserdampf in Gegenwart von Salzsäuregas schneller erfolgt, als durch Wasserdampf allein. Es scheint also, als ob auch im Wasserdampf HCl theilweise in seine Ionen gespalten sei.

2. Bildung der Ionen³⁾.

„Die Bildung der Ionen bei der Auflösung elektrolytischer Stoffe erfolgt bald unter starker Wärmeentwicklung, wie bei Chlorwasserstoff, bald unter geringem Wärmeverbrauch, wie bei vielen Salzen. Insbesondere sind diejenigen, welche wie Schwefelsäure und die flüssigen Halogenwasserstoffsäuren eine starke Wärmeentwicklung geben, stets solche, welche stark in Ionen zerfallen. Man darf die Regel nicht umkehren, denn obwohl schwach sich dissociirende Stoffe nie bedeutende Wärmeentwicklungen beim Lösen in Wasser geben, so kommen doch Stoffe mit starker Dissociation und geringer Wärmewirkung vor, wie z. B. Chromsäure und viele Salze.“

„Es ist eine bekannte Regel, dass Salze, welche sich unter Wärmeentwicklung in Wasser lösen, mit Krystallwasser krystallisiren, die krystall-

1) S. 108 u. 163 dieses Bandes und W. Vaubel, Journ. pr. Ch. **57**, 337, 1898; Chem. Ztg. **23**, 764, 1899; Zeitschr. angew. Ch. **15**, 395, 1902.

2) A. de Hemptinne, Zeitschr. f. physik. Ch. **13**, 539.

3) W. Ostwald, Allg. Chemie. II. S. 801.

wasserfreien Salze lösen sich unter Abkühlung. In diesem Falle erfolgt die Ionenbildung aus dem wasserfreien Salze sicher unter Wärmeentwicklung. Die Veränderung, welche der Uebergang in den Ionenzustand mit sich bringt, scheint zum Theil in den wasserhaltigen Krystallen fort zu bestehen, wie einerseits aus dem Verschwinden der Wärmeentwicklung, andererseits aus dem Umstande hervorgeht, dass einige Eigenschaften der Ionen, insbesondere ihre Farbe, an den wasserhaltigen Krystallen erhalten bleiben. Denn die wasserhaltigen Krystalle haben regelmässig die Farbe ihrer wässrigen Lösungen, während dies bei wasserfreien nicht immer der Fall ist, wie z. B. die lebhaft gefärbten Salze der Platinocyanwasserstoffsäure farblose Lösungen bilden.“

„Dass derartige krystallwasserhaltigen Salze nicht leiten, ist auf die durch den krystallinischen Aufbau bedingte Unbeweglichkeit der Theilchen zurückzuführen.“

„Bestimmtes über die Natur des Vorgangs, welcher die Ionenbildung unter dem Einflusse des Wassers bedingt, lässt sich zur Zeit noch nicht sagen. Aus dem Umstande, dass eine wässrige Lösung von Schwefelsäure den Gefrierpunkt der Essigsäure in geringerem Grade erniedrigt, als der Gesamtzahl der zugefügten Molekeln entspricht, scheint hervorzugehen, dass die Ionen mit einer Anzahl Wassermolekeln zu einem Ganzen verbunden sind, und dass der Ionenbildungsprocess ein Hydratationsprocess ist. Auch die oben erwähnten Volumänderungen lassen sich in diesem Sinne deuten. Zu einer solchen Annahme, die an sich nichts Unwahrscheinliches hat, ist durch Ueberlegungen anderer Art schon G. Ciamician¹⁾ gekommen.“ Der Nachweis, dass thatsächlich eine Anlagerung von Wasser an eines der Ionen und zwar wahrscheinlich das Anion stattfindet, ist von mir S. 118—127 geliefert worden. Die Ionen sind bei der elektrolytischen Dissociation nur hinsichtlich der Gravitoaffinität getrennt, also nicht vollständig. Erwähnenswerth sind noch Arbeiten von van der Waals²⁾, der die Principien anwandte, die ihn zur Aufstellung der Gasgleichung führten, und von J. J. van Laar, der die Theorie erweiterte.

3. Hydrolytische Dissociation.

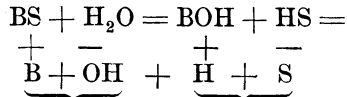
Mit dem Namen hydrolytische Dissociation bezeichnet man eine besondere Art der Zerlegung der Salze durch das Wasser. Sie tritt nur auf, wenn eine schwache Base mit einer starken Säure, oder wenn eine starke Base mit einer schwachen Säure vereinigt ist, und bedeutet in der Hauptsache einen theilweisen oder gänzlichen Zerfall in Säure und

1) G. Ciamician, Zeitschr. f. physik. Ch. 6, 403, 1890; vgl. hierzu W. Vaubel, Chem. Ztg. 23, 764, 1888, 24, 35, 371, 1900; Zeitschr. angew. Ch. 15, 395, 1902.

2) H. van der Waals, Zeitschr. physik. Ch. 8, 215, 1891.

Base. Wir finden die hydrolytische Dissociation besonders bei solchen Salzen, die eine alkalische oder saure Reaktion in der wässerigen Lösung zeigen, ohne dass bei dem festen Salz die Säure oder Base überwiegt, und wir es in Wirklichkeit also mit einem neutralen Salze zu thun haben. Bei der Hydrolyse findet immer noch eine Umsetzung mit dem Wasser statt. So entstehen z. B. bei der Hydrolyse des FeCl_3 bei genügender Verdünnung die Ionen H und Cl, sowie $\text{Fe}(\text{OH})_3$, das aber infolge der immerhin vorhandenen, anziehenden Wirkung der Salzsäure oder kolloidal gelöst bleibt. Die Hydrolyse eines Salzes einer schwachen Säure mit einer starken Base verläuft in der Weise, dass wir die Ionen der Base neben der freien Säure in der Lösung vorfinden.

„Mittels der elektrolytischen Dissociationskonstante des Wassers wird es möglich sein, aus den Dissociationskonstanten einer Base und Säure den Grad der hydrolytischen Dissociation des Salzes anzugeben, das aus jener Säure und Base kombinirt ist.“ Da die elektrolytische Dissociation des Wassers aber nur eine sehr geringe ist, so können, wie auch Walker¹⁾ gefunden hat, nur Salze äusserst schwacher Basen oder äusserst schwacher Säuren hydrolytisch in merkbarer Weise gespalten sein. Denn wären Base und Salz ziemlich stark, so hätten wir infolgedessen folgende elektrolytische Dissociation zu erwarten, falls gleichzeitig eine hydrolytische Dissociation stattfände:



Da aber infolge der geringen Dissociation des Wassers nur eine sehr kleine Anzahl von Hydroxylionen neben den H-Ionen bestehen kann, so hätten wir also den Fall, dass in der Lösung die Ionen B und S vorhanden sind. In gewissem Sinne könnten wir demnach die elektrolytische Dissociation als einen besonderen Fall der hydrolytischen betrachten.

Haben wir es dagegen mit einem Salze zu thun, das aus einer schwachen Base und einer Säure besteht, so findet die Umsetzung mit Wasser in der Weise statt, dass freie Base und freie Säure entstehen, ohne sich gegenseitig zu beeinflussen. So z. B. fällt das Eisenhydroxyd bezw. ein basisches Salz aus der Lösung seines Acetats aus. Die basischen Salze sind solche Salze mehrwerthiger Kationen, bei denen eine oder mehrere Valenzen durch Hydroxyl gesättigt sind, die übrigen aber durch ein anderes Anion.

Am besten lassen sich nun die Erscheinungen der Hydrolyse an den Salzen organischer Basen verfolgen. Betrachten wir zunächst das salzsaure Anilin. Wir wissen, dass sich Anilin unter Verwendung von Kongo als Indikator mit Säure titiren lässt, indem dieser Farbstoff

1) H. Walker, Zeitschr. physik. Ch. 4, 319, 1889.

gebläut wird, sobald die zur Neutralisation genügende Menge zugefügt ist. Wir können jedoch nicht mittels dieses Farbstoffes bestimmen, ob die Lösung des salzsauren Anilins hydrolytisch dissociirt ist; hierzu müssen wir das empfindlichere Lackmus verwenden. In beiden Fällen haben wir es mit freier Salzsäure zu thun, die nach der Theorie der elektrolytischen Dissociation zum grössten Theile in ihre Ionen zerlegt ist. Aber sie zeigt sich trotzdem verschiedenwerthig in beiden Fällen. Wir müssen also annehmen, dass trotz der Zerlegung in Base und Salzsäure doch eine gewisse Anziehung zwischen denselben stattfindet. Diese anziehende Wirkung erklärt uns auch, warum die betreffende Base unter gewissen Umständen in Lösung bleibt, trotzdem sie sich in freiem Zustande nicht in Lösung vorfinden sollte. Beispiele giebt es hierfür genug, wie das Anilinchlorhydrid, viele Metallsalze, die ebenfalls in wässriger Lösung nicht mit Kongopapier reagieren. Dagegen giebt es wieder andere Basen, bei denen selbst eine starke Säure bei grösserer Verdünnung nicht mehr im Stande ist, die Base in Lösung zu erhalten, wie die Diphenylaminsalze u. s. w. zeigen.

Wir haben also als ersten Grundsatz für die hydrolytische Dissociation:

a) Die durch hydrolytische Zerlegung erhaltenen Komponenten üben meist selbst bei völliger Hydrolyse noch einen gewissen gegenseitigen Einfluss, eine Anziehung, aus, die nach Umständen bei schwacher Base und stärkerer Säure erst durch Zusatz grösserer Wassermengen aufgehoben wird.

Im Anschluss an das salzsaure Anilin kämen zur Betrachtung die Salze aromatischer Diamine und zwar wegen der Löslichkeitsverhältnisse, die Chloride derselben. Benzidin, Tolidin, die drei Phenylendiamine bilden Chloride, bei denen im festen Zustande auf eine Amidogruppe ein Mol. HCl kommt. Lösen wir dieselben in Wasser, so findet, wie schon P. Petit¹⁾ für das Benzidinchlorhydrat beobachtet hat, eine Abspaltung von HCl statt. G. Bredig²⁾ hat die Phenylendiaminmonochlorhydrate bearbeitet, und auch bei diesen findet eine Abspaltung von Salzsäure statt. Die Messungen der Leitfähigkeiten der Monosalze ergaben die Reihenfolge p. m. o. Es ist das also die analoge Reihenfolge der Isomeren, wie bei den sauren Phthalsäuresalzen, und somit wurde wieder der Satz von Ostwald bestätigt, dass die basischen Eigenschaften der Monosalze mit zunehmender Entfernung der beiden Amidogruppen resp. der beiden elektrischen Ladungen von einander zunehmen.

Die Dichloride der obigen Diamidosalze sind nun in wässriger Lösung in der Weise gespalten, dass nach meinen Untersuchungen die eine

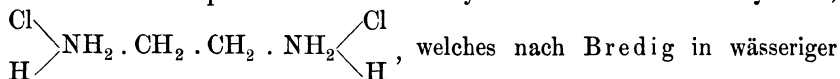
1) P. Petit, *Compt. rend.* **107**, 839.

2) G. Bredig, *Zeitschr. physik. Ch.* **13**, 313.

Hälfte der Salzsäure auf Kongopapier wirkt und deshalb so titrirrt werden kann; die andere Hälfte dagegen wirkt nur auf Lackmus. Somit übt das zweite Mol. HCl in wässriger Lösung gar keinen Einfluss mehr auf die Amidgruppen aus, wohl aber das erste, trotzdem ein Theil des Monochlorhydrids, wie schon Bredig nachwies, hydrolytisch gespalten ist.

Diesen Diaminen schliesst sich das Hydrazin an, welches nach Bredig ebenfalls in wässriger Lösung nahezu in Monosalz und HCl hydrolytisch gespalten ist. In festem Zustande bilden also diese Basen Dichlorhydrate. Fragen wir uns nach der Ursache der völligen Spaltung in wässriger Lösung, so ist dieselbe dadurch begründet, dass das Wasser auf das Säuremolekül eine Anziehung ausübt. Dazu kommt noch die anziehende Wirkung, welche das HCl-Molekül der einen Amidgruppe auf die andere ausübt, und diese genügt, um die zweite Amidgruppe ebenfalls abzusättigen. Die unvollständige Dissociation dagegen, wie sie das Anilinchlorhydrid und die Monochlorhydrate der Diaminobasen zeigen, bedarf noch einer näheren Erläuterung. Wenn wir auch annehmen, ein Theil der Monochlorhydrate bleibe bei einer bestimmten Koncentration unzersetzt, wodurch alsdann der zersetzte basische Antheil durch den Säurerest des unzeretzten Theiles abgesättigt würde, so bleibt immer die Frage, warum trotzdem ein so verschiedenes Verhalten gegen die beiden Indikatoren. Wir müssen deshalb unbedingt, wie Satz a aussagt auch hier noch eine Anziehung annehmen. Dieselbe könnte dadurch zu stande kommen, dass in diesem Falle das Cl sowohl der anziehenden Wirkung des H Folge leistet als auch der der Gruppe RNH_2 bzw. RNH_4OH , welche letztere als schwache Base kaum dissociirt sein kann. Durch diese verschiedenartigen, sich hier geltend machenden Wirkungen wird aber die Frage der Hydrolyse complicirter, als man ursprünglich gedacht hat.

Betrachten wir vorerst nur die Abspaltung des 2. Mol. HCl aus den Dichloriden, so finden wir, dass dazu unbedingt eine genügende Nähe der Amidgruppen nöthig ist. In wässriger Lösung können sich dieselben leichter nähern als in festem Zustande, da die Wassermoleküle leicht zur Seite gedrängt werden können. Im festen Zustande bilden diese Diamine ja wohl definirte Dichloride. Nun giebt es aber auch Dichloride von Diaminbasen, die ebenfalls in wässriger Lösung beständig sind, und zwar ist ein Beispiel dafür das Aethylendiamindichlorhydrid,



Lösung gar nicht dissociirt ist. Die Ursache dieser Erscheinungen ist in der Konfiguration der betreffenden Verbindungen begründet. Diejenige des Aethylendiamins lässt sich durch folgendes Bild (Fig. 25) wiedergeben, wobei ich, um das negative Verhalten zu erklären, die beiden Amidgruppen auf dieselbe Seite gedreht denke, was der Wirklichkeit nicht entspricht.

In dieser Stellung hindern sich die Wasserstoffatome der Amidogruppen in ihren Bewegungen, was noch mehr der Fall sein würde, wenn wir eine durch ein Chloratom bewirkte Anziehung auf die nicht neutralisierte Amidogruppe annehmen. Es werden also die Amidogruppen eine symmetrische

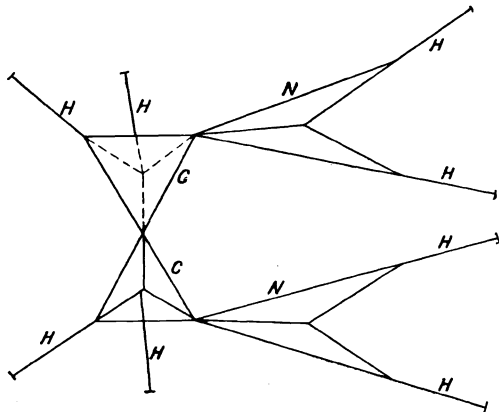


Fig. 25.

Lagerung einzunehmen versuchen, die auch, wie ich an anderen Orten ausführte, für den Bestand des Moleküls die geeignetste ist. Vergleichen wir damit als das Nächstliegende das o-Phenylendiamin, so zeigt sich, dass die eine Amidogruppe sich hier sehr wohl dem Chloratom der anderen

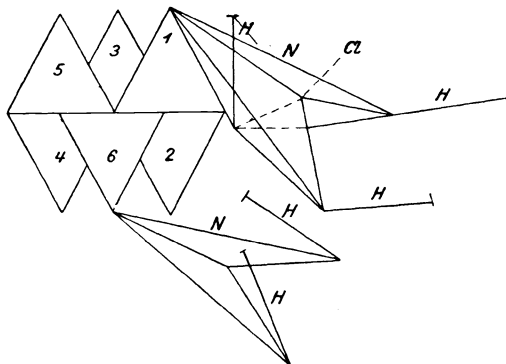


Fig. 26.

nähern kann; ohne Kollisionen hervorzurufen (Fig. 26). Ebenso verhalten sich die anderen Diamine, während beim Hydrazin eine andere Lagerung in Betracht kommt. Ähnlich wie bei diesem liegt die Sache beim Harnstoff und dementsprechend beim Guanidin. Harnstoff bildet bekanntlich nur

ein einsäuriges Salz auch in fester Form. Die Konfiguration desselben ist die in Fig. 27 wiedergedebene.

Augenscheinlich vermögen die Amidogruppen nicht weit zu schwingen, da die Bewegungen des Sauerstoffes dem entgegenstehen, so dass also auch kein Platz bleibt für die Anlagerung von 2 HCl oder 2 HNO₃ u. s. w. Der Harnstoff ist mithin durch seine Konfiguration zur absoluten Monobasicität gezwungen.

Auf der Raumfrage wird auch das Verhalten des α -Triamidobenzols,

(1) NH₂
C₆H₃ (2) NH₂
(3) NH₂

beruhen, welches mit Säuren gut krystallisirende Salze liefert, die nur 2 Aequ. Säure enthalten.

Erwähnenswerth ist hier noch das Verhalten der Salze des Amidoazobenzols gegenüber denen des Dimethylamidoazobenzols.

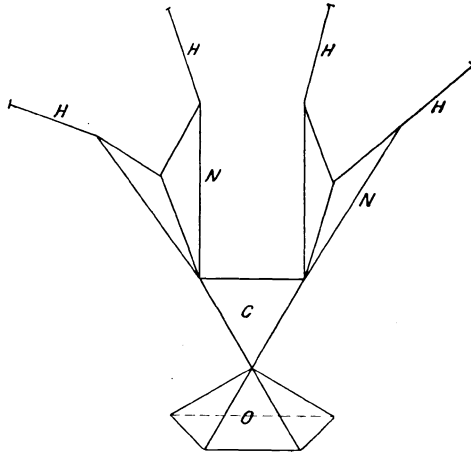


Fig. 27.

Erstere Salze werden leicht durch Wasser unter Ausscheidung der Base zersetzt, letztere nicht. Die Azogruppe übt auf beide Gruppen eine Anziehung aus; die Dimethylamidogruppe kann aber der dadurch bedingten Annäherung wegen der beiden Dimethylgruppen nicht gut Folge leisten, und sind die Salze des Dimethylderivates daher weniger zersetzlich als die des Amidoazobenzols. Hier dürfte auch das Verhalten der drei Nitraniline bzw. der Salze derselben noch angeführt werden, welche Lellmann untersuchte, und die zu folgenden Ergebnissen führten.

O,HCl . . .	63,8	Procent	zersetzt.
p „ „ . . .	13,1	„	„
m „ „ . . .	3,4	„	„

Durch meine Benzolconfiguration wird das Verhalten der Basen genügend erklärt (siehe später).

Den aus allen diesen Untersuchungen folgenden Satz können wir formuliren:

b) Bei Salzen mehrbasischer Säuren oder mehrsauriger Basen findet meist eine theilweise Hydrolyse statt, jedoch nur unter der Bedingung, dass der dissociirende Theil von der Base oder Säure des nicht dissociirenden Theiles eine Anziehung erfährt bezw. derselben Folge leisten kann.

Aus den Erscheinungen, wie sie bei den organischen Körpern, deren Configuration bezw. Konstitution meist gut gekannt ist, sich zeigen, lassen sich nun Schlüsse auf die anorganischen Verbindungen ziehen, die der Hydrolyse fähig sind. Zu dem Zwecke will ich einige Substanzen besprechen¹⁾, über deren Verhalten ich bisher noch nicht veröffentlichte Untersuchungen ausgeführt habe.

Kupfersulfat, CuSO_4 , zeigt in wässriger Lösung eine hydrolytische Spaltung. Titirt man dasselbe mit Natronlauge bis zum Aufhören der sauren Reaktion mit Lackmus als Indikator, — auf Kongo wirkt die dissociirte Säure hier ebenfalls nicht ein —, so scheidet sich, nachdem etwa die Hälfte der Schwefelsäure durch Natronhydrat gesättigt ist, ein zeisiggrünes basisches Salz aus, dessen Zusammensetzung wahrscheinlich einer von M. A. Shenstone²⁾ untersuchten Verbindung entspricht. Diese Umstände zwingen uns zu der Annahme, dass die zweite Hydroxylgruppe eine derartige Lagerung einzunehmen vermag, dass sie der anziehenden Wirkung des Schwefelsäurerestes Folge leisten kann. Derartige Beobachtungen vermögen uns deshalb auch einen Fingerzeig zur Auffindung einer passenden Atomform für das betreffende Element zu geben.

Merkuronitrat, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, fällt schon durch Zusatz von Wasser als $\text{Hg} \begin{matrix} \text{NO}_3 \\ \text{OH} \end{matrix}$ aus. Vielleicht lässt sich dies, da Quecksilber keine

Hydroxylverbindung bildet, besser als $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, HgO , H_2O formuliren. Merkurinitrat, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ zersetzt sich durch Zusatz von Wasser unter Ausscheidung von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, HgO , H_2O , das durch Auswaschen mit Wasser in noch basischere Nitrate und schliesslich in reines Quecksilberoxyd übergeht. Aehnlich verhält sich das Sulfat. Die leichte Zersetzlichkeit der Quecksilbersalze durch Wasser wird wohl in der Hauptsache auf der Unfähigkeit, beständige Hydroxylverbindungen bilden zu können, beruhen.

¹⁾ Vgl. hierzu H. Ley, Studien über die hydrolytische Dissociation der Salzlösungen; Zeitschr. physik. Ch. **30**, 193, 1899; L. Brunner, *ibid.* **32**, 133, 1900; J. Shields, *ibid.* **10**, 167, 1893.

²⁾ M. A. Shenstone, Journ. Ch. Soc. 1885, 375.

Giebt man Wasser zu einer konzentrierten Eisenchloridlösung, so findet mit Zunahme der Verdünnung eine weitergehende Hydrolyse statt. Dieselbe erfolgt jedoch, wie die Untersuchungen von Fousserau¹⁾, Goodwin²⁾, sowie Anton und Giglio³⁾ bewiesen haben, nicht direkt nach Zusatz des Wassers, sondern, wie sich aus den Leitfähigkeits- und kolorimetrischen Bestimmungen ergab, allmählig. Bei der Verdünnung $v = 2000$ war z. B. die Lösung zuerst fast farblos, sie wurde dann gelbroth und dann braunroth. Eine 0,0001 norm. Lösung, die unmittelbar nach der Verdünnung so gut wie farblos war, nahm binnen einer halben Stunde eine tiefere Farbe an, als eine 0,01 normale Lösung besass, die mehrere Tage gestanden hatte. Die Zeit zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes nimmt enorm mit zunehmender Konzentration zu. Eine Lösung von 0,0001 Mol. braucht z. B. nur drei Stunden, während eine Lösung von 0,0006 Mol. eine Woche braucht. Die Umwandlung steigt langsam an, geht dann rascher zu einem Maximum und fällt dann ab.

Goodwin nimmt an, dass das Ergebniss der Hydrolyse nicht elektrisch neutrales Ferrihydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ist, das wahrscheinlich eine starke dissociirte Base ist, sondern das zweiwerthige Ion $\text{Fe}(\text{OH}) \cdot \cdot$, das durch dessen Dissociation entsteht. Die Färbung kommt dem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zu, während $\text{Fe}(\text{OH}) \cdot \cdot$ nicht gefärbt ist. Mit Zunahme der Verdünnung nimmt auch die Reaktionsfähigkeit für Ferrocyankalium entsprechend ab.

In ähnlicher Weise lässt sich auch auf die Konstitution verschiedener Säuren schliessen. So verhält sich Phosphorsäure in wässriger Lösung nahezu einbasisch. Die Hydroxylgruppen müssen also so zu einander liegen, dass sie sich in wässriger Lösung leicht beeinflussen können. Ebenso ist H_2S in wässriger Lösung nur einbasisch. Eine weitere Besprechung dieser Verhältnisse wird in einem anderen Kapitel über Säure, Base und Salz erfolgen.

Die ganze Erscheinung der hydrolytischen Dissociation zeigt, dass sie eine fast durchaus konstitutive ist, insofern als ähnliche Konstitution auch ähnliche Erscheinungen zeitigt, und diese deshalb wiederum werthvolle Rückschlüsse gestatten. Eine genügende Erklärung, wie die anziehende Wirkung der durch Hydrolyse geschiedenen Komponenten aufeinander zu denken ist, fehlt bis jetzt aber noch trotz der in obigen Sätzen untergebrachten Erfahrungen.

Von Interesse ist noch eine von K. Arndt⁴⁾ gemachte Annahme, wonach die sog. Neutralsalze NaCl , KCl , NaNO_3 , KNO_3 u. s. w. nur deshalb auf die Zucker invertirend und auf die Zerlegung der Ester beschleunigend wirken, weil sie die Hydrolyse fördern.

1) Fousserau, Compt. rend. **103**, 42, 1886.

2) H. M. Goodwin, Zeitschr. physik. Ch. **21**, 1, 1896.

3) Anton u. Giglio, Gazz. chimica **25**, 1, 1895.

4) K. Arndt, Zeitschr. anorg. Ch. **28**, 364, 1901.

nigend einwirken, weil bei ihnen eine geringe hydrolytische Spaltung vorhanden ist.

Versuche über die Abhängigkeit der Hydrolyse von der Temperatur sind von Th. Madsen¹⁾ ausgeführt worden.

4. Isohydrische Lösungen.

Zwei Säurelösungen sind isohydrisch, wenn sie in der Volumeinheit gleich viel dissociirten Wasserstoff enthalten. Man kann nach den Angaben von Ostwald²⁾ über das Leitungsvermögen der Säurelösungen den Gehalt der isohydrischen Lösungen an dem dissociirten Wasserstoff in Milligramm per Liter ermitteln. Folgende Tabelle, die von Arrhenius³⁾ berechnet wurde, giebt den Gehalt an dissociirten Wasserstoff an:

HCl.	(COOH) ₂ .	C ₄ H ₆ O ₆ .	HCOOH.	CH ₃ COOH.	Mittel.
151,5	152,6	—	—	—	152,1
42,3	35,1	—	—	—	38,7
22,03	21,37	19,07	—	—	20,82
4,48	4,09	4,17	4,42	3,96	4,18
1,33	1,24	1,25	1,44	1,33	1,32
0,379	0,397	0,381	—	0,402	0,390

Die in derselben Horizontalreihe stehenden Werthe sind einander isohydrisch und nahe gleich, wie es die Theorie fordert.

A. Wakeman⁴⁾ hat dann festgestellt, dass die elektrische Leitfähigkeit einer Säure durch die Gegenwart einer kleinen Menge einer fremden elektrolytischen Substanz, z. B. einer anderen Säure in der Weise beeinflusst wird, wie es die Theorie der isohydrischen Lösungen von Arrhenius verlangt. Für Lösungen von Substanzen mit gleichem Ion, z. B. NaCl, HCl gilt für verdünnte Lösung das Nernst'sche Gesetz.

5. Der Faktor *i* für Elektrolyte.

Die Gasgleichung $pv = RT$ geht nach van't Hoff für den osmotischen Druck gelöster Körper über in $pv = iRT$, wo *i* ein besonderer, von der Natur des Stoffes abhängiger und für analoge Körper gleicher Koeffizient ist, der grösser als 1 ist, und zwar ist *i* das Verhältniss der Zahl der in der Lösung wirklich vorhandenen Moleküle zu der nach der chemischen Formel berechneten der nicht dissociirten.

1) Th. Madsen, Zeitschr. physik. Ch. **36**, 390, 1901.

2) W. Ostwald, Zeitschr. physik. Ch. **1**, 74 u. 97, 1887.

3) Sv. Arrhenius, Wiedem. Ann. **30**, 54, 1887; Zeitschr. physik. Ch. **2**, 284, 1888.

4) A. Wakeman, Zeitschr. physik. Ch. **15**, 159, 1895.

Ueber die Bedeutung des Faktors i war man vor der Aufstellung der elektrolytischen Dissociationstheorie durch S v a n t e A r r h e n i u s ¹⁾ völlig im Unklaren. Dieser konnte jedoch zeigen, dass der Faktor i , der speciell für Elektrolyte in Betracht kam, einen durch die Grösse der elektrolytischen Dissociation bestimmten Werth besitzt. Er konnte fernerhin zeigen, dass die aus der Grösse der Gefrierpunktserniedrigung und der aus der elektrolytischen Leitfähigkeit berechneten Zahlen übereinstimmen, und dass also thatsächlich der Faktor i das Verhältniss der Grösse der elektrolytischen Dissociation angiebt.

Bezeichnet man mit N die Zahl der noch unzerlegten Moleküle, mit α die Zahl der in je n -Theilmoleküle zerfallenen, so erhält man für die Gesamtzahl Z folgende Gleichung

$$Z = N(1 - \alpha) + Nn\alpha = N[1 + (n-1)\alpha]$$

und für (i) ergibt sich der Werth

$$(i) = Z/N = 1 + (n-1)\alpha,$$

wobei (i) der aus der Grösse der Gefrierpunktserniedrigung berechnete Werth ist.

Setzt man die Leitfähigkeit bei der Verdünnung $V = \mu_v$, bei unendlicher Verdünnung, wo alle Moleküle elektrolytisch dissociirt sind, so erhält man, da nur die dissociirten Moleküle leiten:

$$\alpha = \mu_v / \mu_\alpha \quad \text{und somit}$$

$i = 1 + (n-1) \frac{\mu_v}{\mu_\alpha}$, wobei also i aus der Leitfähigkeit abgeleitet wird.

Nachstehend seien einige der von Arrhenius zur Bestätigung seiner Theorie berechneten Werthe (i) und i wieder gegeben, wobei noch bemerkt sei, dass bei den Nichtelektrolyten, bei denen also die Dissociation $\alpha = 0$ ist, i nahezu $= 1$ wird.

Elektrolyt.	Gr. Molekül pro Liter.	Erniedrigung pro Molekül.	(i).	i.
Lithiumhydrat	0,127	3,74	1,98	1,90
	0,317	3,57	1,89	1,86
Lithiumchlorid	0,099	3,67	1,94	1,80
	0,165	3,67	1,94	1,78
	0,275	3,71	1,95	1,75
	0,458	3,78	2,00	1,70

¹⁾ Sv. Arrhenius, Zeitschr. physik. Ch. **1**, 631, 1887, **2**, 491, 1888; vgl. hierzu J. H. van't Hoff, *ibid.* **1**, 502, 1887; M. Planck, *ibid.* **1**, 580, 1887.

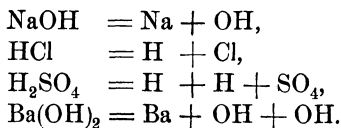
Elektrolyt.	Gr. Molekül pro Liter.	Erniedrigung pro Molekül.	(i).	i.
Natriumsulfat	0,028	5,03	2,66	2,47
	0,071	4,65	2,46	2,33
	0,117	4,41	2,33	2,29
	0,195	4,19	2,21	2,18
Kaliumsulfat	0,0364	5,06	2,68	2,45
	0,091	4,45	2,35	2,33
	0,227	4,18	2,21	2,18
	0,455	3,86	2,04	2,06
Natriumchlorid	0,0467	3,79	2,00	1,88
	0,117	3,64	1,93	1,84
	0,194	3,54	1,87	1,82
	0,324	3,51	1,86	1,79
	0,539	3,50	1,85	1,74
Calciumchlorid	0,0476	5,17	2,74	2,52
	0,119	4,95	2,62	2,42
	0,199	5,01	2,66	2,34
	0,331	5,16	2,73	2,24
Strontiumchlorid	0,043	5,37	2,84	2,54
	0,107	4,89	2,59	2,45
	0,274	4,92	2,60	2,32
	0,356	5,03	2,66	2,22
Calciumnitrat	0,0643	4,72	2,50	2,55
	0,1073	4,62	2,45	2,23
	0,179	4,58	2,42	2,08
Magnesiumchlorid	0,0532	5,13	2,71	2,43
	0,133	5,02	2,66	2,38
	0,322	5,33	2,82	2,19
	0,537	5,30	3,02	2,09
Magnesiumsulfat.	0,0638	2,59	1,37	1,44
	0,159	2,30	1,22	1,38
	0,398	2,02	1,07	1,28
	0,663	1,97	1,04	1,24

Elektrolyt.	Gr. Molekül pro Liter.	Erniedrigung pro Molekül.	(i).	i.
Kupferchlorid	0,0377	5,12	2,71	2,53
	0,094	4,83	2,56	2,41
	0,235	4,79	2,53	2,19
	0,393	4,86	2,57	2,04
Kupfersulfat	0,0393	2,52	1,39	1,41
	0,112	2,17	1,15	1,34
	0,254	1,94	1,03	1,27
	0,523	1,77	0,94	1,22
	0,973	1,73	0,92	1,18
Zinksulfat	0,0689	2,45	1,30	1,39
	0,172	2,13	1,13	1,35
	0,430	1,86	0,98	1,25
	0,718	1,81	0,96	1,22
Kadmiumjodid	0,0544	2,96	1,57	1,53
	0,136	2,35	1,24	1,39
	0,342	2,09	1,11	1,31
	0,684	2,19	1,16	1,25
Kadmiumsulfat	0,0417	2,59	1,37	1,39
	0,104	2,28	1,21	1,31
	0,196	2,15	1,14	1,27
	0,489	1,92	1,02	1,21
	0,815	1,88	0,99	1,19
	1,36	1,97	1,04	1,13
Silbernitrat	0,056	3,82	2,02	1,86
	0,140	3,58	1,90	1,81
	0,341	3,35	1,77	1,73
Schweflige Säure	0,091	2,85	1,51	1,34
	0,159	2,58	1,36	1,25
	0,279	2,47	1,31	1,22
	0,466	2,49	1,32	—
	0,820	2,45	1,30	—
Jodsäure	0,114	3,05	1,61	1,70
	0,228	3,02	1,60	1,61
	0,285	2,97	1,57	1,58

Elektrolyt.	Gr. Molekül pro Liter.	Erniedrigung pro Molekül.	(i).	i.
Phosphorige Säure	0,074	3,07	1,62	1,59
	0,124	2,76	1,46	1,51
	0,248	2,64	1,36	1,43
Phosphorsäure	0,077	2,61	1,38	1,32
	0,146	2,40	1,27	1,25
	0,319	2,30	1,22	1,20
Essigsäure	0,135	1,98	1,05	1,01
	0,337	1,96	1,04	1,01
	0,842	1,91	1,01	1,00
	1,403	1,91	1,01	1,00
Buttersäure	0,140	1,94	1,04	1,01
	0,349	1,89	1,00	1,01
	0,872	1,82	0,96	1,00
Oxalsäure	0,0688	3,07	1,62	1,55
	0,131	2,86	1,51	1,47
	0,247	2,64	1,40	1,38

Im allgemeinen zeigen die Werthe (i) und i gute Uebereinstimmung bei den Salzen der einbasischen Säuren, während bei denen der zweibasischen Säuren sich Differenzen bis zu 15 und 20 % ergeben. Hierbei sinkt i/(i) mit der Verdünnung bei allen Salzen, ausgenommen Ca, Sr, Mg, Cu.

Es ergibt sich, dass i bzw. (i) für die einbasischen Säuren, und einsäurigen Basen, falls sie vollständig elektrolytisch dissociirt sind = 2, falls sie weniger gespalten < 2 sind. Für zweibasische Säuren und zweisäurige Basen sind die entsprechenden Werthe für i und (i) = 3 bzw. > 3 u. s. w., da aus einer einbasischen Säure bzw. einsäurigen Base im Maximum zwei Ionen aus dem Molekül entstehen, aus einer zweibasischen Säure und zweisäurigen Base drei Ionen entstehen, wie z. B.:



Entsprechend verhalten sich die betreffenden Salze. Diese Maxima treten jedoch nur selten und zumal bei den mehrbasischen Säuren und mehrsäurigen Salzen wohl gar nicht auf. Nur die sog. starken Säuren und Basen wie HCl, HBr, HJ, HNO₃, HJO₃ und NaOH, KOH, sowie die entsprechenden Salze daraus sind als vollständig dissociirt schon bei

mittleren Verdünnungen anzusehen und demgemäss ergeben sich die betreffenden Werthe von (i) und i zu nahezu = 2.

Man kann jedoch als Regel aufstellen:

Liegt bei Säuren oder Basen der Werth für den Faktor (i) oder i für sehr grosse Verdünnungen, wo er ja den grössten Werth erreicht, zwischen 1 und 2, so sind die betreffenden Elektrolyte einbasisch bzw. einsäurig. Entsprechend leiten sich die Salze ab.

Liegt er über zwei, so sind dieselben mindestens zwei-basisch bzw. zweisäurig.

Hier seien noch einige Werthe wiedergegeben, die van't Hoff und Reicher¹⁾ aus der Vergleichung der osmotischen Druckmessungen von de Vries sowie aus der Leitfähigkeit ableiteten, und die ebenfalls diese Uebereinstimmung zeigen. Die Werthe von (i) und i sind mit 100 multiplicirt. Sie geben also die Anzahl der Moleküle, welche aus 100 Molekülen bei den elektrischen Dissociationen entstehen.

Konzentration	KCl	NH ₄ Cl	Ca(NO ₃) ₂	K ₄ Fe(CN) ₆	MgSO ₄	LiCl	SrCl ₂	MgCl ₂	CaCl ₂
in Aequ. . .	0,14	0,148	0,18	0,356,	0,38	0,13	0,18	0,19	0,184
de Vries . . .	181	182	248	309	125	112	269	279	278
van't Hoff und Reicher . .	186	189	246	307	135	184	251	248	242

Die mit seinem neuen Apparat, „Mikromanometer“ genannt, ausgeführten Untersuchungen über den Verlauf des Faktors i bei mässig verdünnten Lösungen von A. Smits²⁾ ergaben, dass kein Grund besteht, die Arrhenius'sche Theorie zu verwerfen.

6. Dissociation mehrwerthiger Salze.

„Vergleicht man die osmotischen und die elektrischen Zahlenwerthe, so ist beim Chlorkalium, Chlorammonium, Calciumnitrat und Ferrocyankalium ein vollkommenes Zusammentreffen nicht zu leugnen. Etwas anders verhält es sich jedoch bei Magnesiumsulfat einerseits und den übrigen Chloriden andererseits. Ersteres zeigt einen wider Erwarten kleinen isotonischen Koëfficienten und eine geringe Gefrierpunktserniedrigung, letztere dagegen eine unerwartet grosse. Bei den jetzt schon so vielseitig erprobten Uebereinstimmungen der elektrolytischen Theorie im grossen Ganzen handelt es sich hier offenbar um eine nicht in Rechnung gezogene Nebenerscheinung. Vielleicht, dass beim Magnesiumsulfat auch in ziemlich verdünnten Lösungen noch einige Doppelmoleküle bestehen, wie dies bei anderen Sul-

1) van't Hoff u. Reicher, Zeitschr. physik. Ch. **3**, 198, 1889.

2) A. Smits, Zeitschr. physik. Ch. **39**, 385, 1901.

faten der Fall ist, und dass beim Calciumchlorid nicht nur die Spaltung in drei Ionen sondern auch die unter Bildung von CaCl zu berücksichtigen ist, wie dies bei zweibasischen Säuren schon mit aller Sicherheit nachgewiesen ist¹⁾“.

Auch von Arrhenius²⁾ wurde diese Erscheinung beobachtet. Einen höheren Gefrierpunkt zeigten Magnesiumsulfat, Zinksulfat, Kupfersulfat, Kadmiumsulfat und Kadmiumjodid, einen niederen die Chloride und Nitrate von Calcium, Strontium, Magnesium und Kupfer. Mit zunehmender Verdünnung werden diese Abweichungen, wie auch Kistiakowsky³⁾ fand, geringer.

Bredig⁴⁾ erklärt diese Unterschiede, welche auch Walden⁵⁾ bei der Untersuchung der Magnesiumsalze zweibasischer Säuren beobachtete, durch eine stufenweise Dissociation⁶⁾.

Weitere Untersuchungen sind von P. Calame⁷⁾ über Kupfer und Magnesiumsalze organischer Säuren ausgeführt worden. K. Drucker⁸⁾ kommt bei seinen Untersuchungen zu folgenden Schlüssen: Für polyvalente Elektrolyte des Typus A_2B lassen sich unter Berücksichtigung der Komplexbildung Gleichungen ableiten, an denen man, unter Voraussetzung der Gesetze verdünnter Lösungen, bei Kenntnis der Ionen A und B'', sowie der osmotischen Gesamtkonzentration, die Dissociationsisothermen prüfen kann. Bei Abwesenheit von Komplexen ergibt sich die Konzentration des Ions A direkt als Differenz der analytischen und osmotischen Gesamtkonzentration. H_2SO_4 enthält von $\frac{1}{5}$ molekularer Lösung an praktisch kein HSO_4 .

7. Dissociation zweibasischer Säuren.

Mit der stufenweise Dissociation zweibasischer Säuren hat sich W. Ostwald⁹⁾ beschäftigt. Er führte aus, dass bei den zweibasischen Karbonsäuren das eine Karboxyl zunächst negativ machend wirkt und am anderen die Ionenbildung begünstigt, und zwar geschieht dies um so kräftiger, je näher sich die beiden Karboxyle stehen. Weitere Untersuchungen sind von E. Trevor¹⁰⁾ und W. A. Smith¹¹⁾ angestellt worden.

1) J. H. van't Hoff u. Reicher, Zeitschr. physik. Ch. **3**, 198, 1889.

2) Sv. Arrhenius, *ibid.* **2**, 491, 1888.

3) W. C. Kistiakowsky, *ibid.* **6**, 110, 1890.

4) G. Bredig, **13**, 191, 1893.

5) P. Walden, **1**, 529, 1887.

6) Vgl. hierzu A. A. Noyes, **9**, 618, 1891.

7) P. Calame, **27**, 401, 1898.

8) K. Drucker, *ibid.* **38**, 602, 1901.

9) W. Ostwald, Zeitschr. physik. Ch. **9**, 553, 1892.

10) E. Trevor, *ibid.* **10**, 321, 1892.

11) W. A. Smith, *ibid.* **25**, 144, 193, 1898.

Letzterer bestätigt diesen Satz von Ostwald. Dagegen stehen die von ihm gefundenen Thatsachen in direktem Widerspruch mit dem von A. A. Noyes¹⁾ aufgestellten, wonach die Einführung neuer Gruppen in eine Säure die Dissociationskonstante (k) der Säure und die (s) ihres sauren Salzes in dem gleichen Sinne beeinflusst. Vielmehr findet er folgende Sätze:

„Das zweite Wasserstoffatom aller substituirtten Säuren ist schwächer als das der Muttersubstanz; nur Hydroxyl vermag eine Erhöhung hervorzurufen. Die Dissociationskonstante (s) des zweiten Wasserstoffatoms einer substituirtten Säure ist um so kleiner, je grösser die Dissociationskonstante (k) des ersten Wasserstoffatoms ist, d. h. der Einfluss der Substituenten auf die Dissociation der beiden Wasserstoffatome äussert sich im umgekehrten Sinne“.

8. Gleichgewicht zwischen Säuren und ihren Natriumsalzen.

In einer Arbeit über die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Elektrolyten behandelt Arrhenius²⁾ auch dieses Thema. Er untersuchte speciell den Rückgang der Dissociation von Ameisensäure und Essigsäure durch den Zusatz ihrer Natronsalze und bestimmte denselben durch Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zuckerinversion. Folgende beiden Tabellen geben die entsprechenden Werthe, wobei ρ die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutet.

A. Reaktionsgeschwindigkeit der Ameisensäure bei Anwesenheit von Natriumformiat.

HCOOH	HCOONa	ρ beob.	ρ ber.
0,25	—	2,55	2,54
„	0,025	0,72	0,75
„	0,1	0,24	0,24
„	0,25	0,118	0,117.

B. Reaktionsgeschwindigkeit der Essigsäure bei Anwesenheit von Natriumacetat.

CH ₃ COOH	CH ₃ COONa	ρ beob.	ρ ber.
0,25	—	0,75	0,74
„	0,0125	0,122	0,129
„	0,025	0,070	0,070
„	0,050	0,040	0,038
„	0,125	0,019	0,017
„	0,25	0,0105	0,0100.

1) W. A. Noyes, Zeitschr. physik. Ch. **11**, 495, 1893.

2) Sv. Arrhenius, Zeitschr. physik. Ch. **5**, 1, 1890.

Die betreffenden Werthe der Reaktionsgeschwindigkeit sind in Minuten gerechnet und mit 10^{-3} zu multipliciren. „Es ergibt sich hieraus, dass der Dissociationsgrad einer schwachen Säure bei Anwesenheit von Salzen in demselben Lösungsmittel annähernd umgekehrt proportional ist.“

9. Gleichgewicht zwischen schwachen Säuren (HCOOH und CH_3COOH), Chlorwasserstoff und ihren Natriumsalzen.

Auch dieser Fall ist von Arrhenius (l. c.) behandelt worden. „Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass zu einer bestimmten Menge der schwachen Säure eine bestimmte Menge NaCl zugesetzt wurde, worauf man das Gemisch auf Rohrzucker (als Lösung zugesetzt) invertirend wirken liess. Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit geschah in gewöhnlicher Weise. Betreffend der Berechnung der Versuche machen wir folgende Bemerkungen.“

α) „Berechnung der Dissociationsgrade der gemischten Körper. In der Mischung existiren die vier Körper NaCl , HCl , schwache Säure und ihr Na -Salz. Von diesen sind alle ausser der schwachen Säure dissociirt, und somit ändert sich ihr Dissociationsgrad sehr wenig mit der Verdünnung. Man berechnet daher durch eine erste Annäherung, wieviel HCl vorkommt, auch kann man dies approximativ nach der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit schätzen (hierbei ist eine sehr grobe Annäherung genügend). Danach bestimmt man den Totalgehalt, d. h. den Gehalt an zugesetztem NaCl (dieses Salz hat sich wohl theilweise in Na -Salz der schwachen Säure umgesetzt, die Summe ist aber konstant) plus den Gehalt an HCl und ermittelt aus Tabellen den Dissociationsgrad der drei stark dissociirten Körper für diesen Gehalt.¹⁾ (Man vernachlässigt hierbei die dissociirten Theile der schwachen Säure, welche den Totalgehalt nur äusserst wenig und noch weniger den Dissociationsgrad der drei genannten Körper beeinflussen). Es erübrigt jetzt, den Dissociationsgrad der schwachen Säure zu finden.“

„Angenommen, wir haben es mit Essigsäure zu thun, dann existiren in der Lösung folgende vier

Körper:	CH_3COOH	CH_3COONa	HCl	NaCl
in den Mengen (g. Mol.)	a	b	c	e
mit dem Dissociationsgrad	d_1	d_2	d_3	d_4

in V-Volum. Es soll also für die Essigsäure folgende Gleichung gelten:

$$(\text{Menge diss. H}) \times (\text{Menge diss. CH}_3\text{COO}) = \text{KV} \quad (\text{Menge nicht diss. CH}_3\text{COOH}) \text{ oder}$$

$$(\text{ad} + \text{cd}_3) (\text{ad}_1 + \text{bd}_2) = \text{KV}a (1 - d_1). \quad (1)$$

¹⁾ Vgl. Tabelle S. 216—218.

Nun ist aber

$$bd_2cd_3 = ad_1ed_4 \quad (2)$$

$$\text{also } ad_1(ad_1 + bd_2 + cd_3 + ed_4) = KVa(1-d_1) \quad (3).$$

Diese Gleichung (3) ist dieselbe wie Gleichung (1), wenn wir setzen:

d_1 in (3) = x (in 1); $bd_2 + cd_3 + ed_4 : a$ (in 3) = nd (in 1). d_1 in (3) hat dieselbe Bedeutung, wie x in (1), nachdem alle beide den Dissociationsgrad der schwachen Säuren bedeuten. nd in (1) ist die Anzahl dissociirter Molekeln von stark dissociirten Körpern (Na-Salz der schwachen Säure), welche in den Volumen V enthalten sind, worin 1 Grammmolekel der schwachen Säure sich befindet. Ebenso ist $(bd_2 + cd_3 + ed_4) : a$ in (3) die Anzahl dissociirter Molekel von stark dissociirten Körpern, welche in dem Volum $V : a$ enthalten sind, worin 1 Grammmolekel Essigsäure sich befindet. $V : a$ in (3) entspricht auch V in (1). Daraus ergibt sich die Regel:

„Wenn eine schwache Säure in einer mehrere stark dissociirte Körper enthaltenden Lösung sich befindet, so berechnet man den Dissociationsgrad der schwachen Säure in derselben Weise, wie wenn die dissociirten Theile der genannten Körper dissociirte Theile eines Salzes (z. B. des Na-Salzes) dieser Säure wären.“

β) „Wenn man den Dissociationsgrad der vier Körper kennt, so bietet es nachher keine Schwierigkeit, die relativen Mengen desselben nach (2) zu berechnen. Diese Gleichung bedeutet:
(diss. Menge NaCH_3COO). (diss. Menge HCl) = (diss. Menge CH_3COOH).
(diss. Menge HCl).

Wenn man also am Anfange 1 Grammmolekel Essigsäure mit n -Grammmolekel NaCl zusammengebracht hat, und x -Grammmolekel sich davon in HCl und Na-Acetat umsetzen, so ist:

$$d_2x \cdot d_3x = d_1(1-x)d_4(n-x). \quad (4)$$

Das aus dieser Gleichung in erster Annäherung berechnete x wird, wie oben angedeutet, zur Berechnung des Totalgehaltes verwendet. Wie für Essigsäure, so wird natürlich auch für Ameisensäure die Rechnung geführt. Die Beobachtungsdaten sind folgende:

a) Gleichgewichtsverhältnisse in Mischungen von 0,25 normaler Ameisensäure mit verschiedenen Mengen Chlor-natrium.

HCOOH	NaCl	Reaktionsgeschw.		Menge gebild. HCl (x) auf $(1-x)$ Mol. HCOOH.
		q beob.	q ber.	
0,25	—	2,55	2,54	—
„	0,025	2,76	2,63	0,0219
„	0,1	3,19	2,93	0,0296
„	0,25	3,61	3,30	0,033

b) Gleichgewichtsverhältnisse in Mischungen von 0,25 normaler Essigsäure mit verschiedenen Mengen Chlornatrium.

CH ₃ COOH	NaCl	ρ beob.	ρ ber.	x HCl : (1-x) CH ₃ COOH
0,25	—	0,75	0,74	—
„	0,025	0,83	0,83	0,0081
„	0,05	0,85	0,87	0,0088
„	0,125	0,99	0,97	0,0096
„	0,25	1,05	1,16	0,0102
„	0,5	1,20	1,32	0,0109.

„Die berechneten Werthe der Reaktionsgeschwindigkeit findet man in der Weise, dass man die Geschwindigkeit unter Annahme von Proportionalität auswerthet und nachher für die anwesende Salzmenge korrigirt.“ Hervorgehoben sei, dass nach dem Guldberg-Waage'schen Gesetze die Menge von freiem Chlorwasserstoff annähernd proportional der Quadratwurzel aus der zugesetzten NaCl-Menge variiren sollte, also in Tabelle a) im Verhältniss 1 : 3,2 und in b) 1 : 4,5. Statt dessen sind die Verhältnisszahlen 1 : 1,5 und 1 : 1,3 bez. 1 : 1,6 und 1 : 1,2.

Von weiteren Versuchen sind noch folgende Daten gegeben worden:

c) Gleichgewichtsverhältnisse in Mischungen von 0,25 normalem Chlornatrium und verschiedenen Mengen Ameisensäure.

NaCl	HCOOH	Reaktionsgeschw.		Menge gebild. HCl (x) auf (1-x) Mol. NaCl.
		ρ beob.	ρ ber.	
0,25	0,025	1,04	1,14	0,012
„	0,10	2,11	2,32	0,024
„	0,25	3,61	3,30	0,033

d) Gleichgewichtsverhältnisse in Mischungen von 0,25 normalem Chlornatrium und verschiedenen Mengen Essigsäure.

NaCl	CH ₃ COOH	ρ beob.	ρ ber.	x
0,25	0,025	0,31	0,34	0,0030
„	0,05	0,43	0,48	0,0042
„	0,1	0,64	0,69	0,0061
„	0,25	1,05	1,16	0,0102
„	0,5	1,51	1,54	0,0135

In diesem Falle gilt das Guldberg-Waage'sche Gleichgewichtsgesetz mit grosser Annäherung, weil der Dissociationsgrad der Säure wegen der sehr nahe konstanten Menge von anwesenden stark dissociirten Körpern selbst sehr nahe konstant bleibt. Es wird also mit Anwendung

einer ähnlichen Betrachtung, wie die im vorigen Fall benutzte, die Menge von freiem Chlorwasserstoff sehr nahe der Quadratwurzel aus der Menge der Säure proportional. Da hier überall die Salzmenge gleich gross ist, können wir die Reaktionsgeschwindigkeit mit genügender Annäherung der „beobachteten“ x -Menge proportional setzen. Es verhalten sich die drei Quantitäten wie:

Quadratwurzel aus der Säuremenge	1 : 2	: 3,2	} aus Tab. c.
x beob. = Reaktionsgeschwindigkeit	1 : 2,03	: 3,5	
x ber.	1 : 2,00	: 2,8	

Quadratwurzel aus der Säuremenge	1 : 1,41	: 2	: 3,2	: 4,5	} aus Tab. d.
x beob.	1 : 1,39	: 2,06	: 3,4	: 4,9	
x ber.	1 : 1,40	: 2,03	: 3,4	: 4,5	

10. Avidität der Säuren¹⁾.

„Auf die Guldberg-Waage'sche Theorie bauend hat Jul. Thomsen die Grösse $\sqrt{d_1 d_4 : d_2 d_3}$ als eine für die verschiedenen Säuren charakteristische Konstante angesehen und dieselbe die Avidität der betreffenden Säure genannt, wenn diejenige von HCl gleich 1 gesetzt wird. Thomsen untersuchte selbst die Avidität der Schwefelsäure und fand dieselbe (in Bezug auf HCl) innerhalb der Versuchsfehler bei verschiedenen Versuchsanordnungen konstant. Die Versuchsfehler waren nicht unbedeutend, und ausserdem sind Schwefelsäure und Salzsäure alle beide starke Säuren, unter welchen Umständen die Abweichungen von dem Guldberg-Waage'schen Gesetze klein sind. Auf diese Versuche fussend suchte Thomsen die Avidität, welche er für eine Konstante der Säuren ansah, durch Vergleichung mit Schwefelsäure zu bestimmen.“

„Es ist nicht möglich, diese scheinbar einfachen Versuche, welche durch die Bildung saurer Salze in der Wirklichkeit sehr verwickelt waren, mit unseren jetzigen Kenntnissen zu berechnen. Dagegen liegen andere Versuche von Ostwald vor, welche mit einbasischen Säuren ausgeführt sind und daher eine werthvolle Gelegenheit zur Prüfung der Theorie geben, weshalb wir dieselbe unten berechnen wollen. Die Berechnungsweise ist im wesentlichen dieselbe, welche im vorigen Abschnitt angewendet worden ist, eine Vereinfachung entsteht dadurch, dass die Grösse n in Gleichung (4) gleich 1 ist, d. h. dass äquivalente Mengen von Salz und Säuren gemischt worden sind. Es wurden nämlich normale Lösungen von den zwei konkurrierenden Säuren und der zu untersuchenden Basis angefertigt und nachher in gleichen Volummengen zusammengegossen. Aus dem Totalvolum,

¹⁾ Nach Sv. Arrhenius, Zeitschr. physik. Ch. **5**, 11, 18, 90; vgl. hierzu E. Lellmann, u. J. Schliemann, Lieb. Ann. **270**, 204 u. 208, 1892; Sv. Arrhenius, Zeitschr. physik. Ch. **10**, 671, 1892, **11**, 391, 1893.

welches verschieden ausfällt, je nachdem das eine oder das andere Salz entsteht, kann man durch Interpolation beurtheilen, wie viel von dem einen und wie viel von dem anderen Salz gebildet worden ist. Es ergab sich, dass dieselben Resultate mit den drei verschiedenen Basen (KOH, NaOH und NH_3) erhalten wurden, was ja auch leicht zu verstehen ist, da K, Na und NH_4 -salze so gut wie vollkommen gleich viel dissociirt sind bei gleichem Gehalt.“

„Ein nicht ganz strenges, aber für gewöhnlich genügendes Verfahren, die Grösse der Avidität zu bestimmen, ist folgendes: Nehmen wir zuerst an, wir haben zwei schwache Säuren, welche konkurriren, z. B. Ameisen- und Essigsäure. Seien K_3 und K_1 die Dissociationskonstanten dieser beiden Säuren, so wird in Gleichung (4) (siehe Kap. 9)

$$d_2 \cdot d_3 x^2 = d_1 d_4 (1-x)^2$$

der Dissociationsgrad der Ameisensäure d_3 bestimmt durch die Formel

$$(n + d_3) d_3 = 3K_3 (1 - d_3) \quad (5)$$

(indem $V = 3$ ist), wenn die Anzahl dissociirter Salz-molekel in der Mischung n ist. Ebenso wird für die Essigsäure

$$(n + d_1) d_1 = 3K_1 (1 - d_1). \quad (5a)$$

„Nun sind bei nicht allzugrossen Verdünnungen d_1 und d_3 gegen n (n etwa = 0,67) verschwindend. Ebenso ist der Dissociationsgrad des Natriumacetats (d_2) sehr nahe demjenigen des Natriumformiat (d_4) bei dem gleichen Gehalt gleich (es ist ja hier der Gesamtgehalt massgebend). Es wird also:

$$\frac{x^2}{(1-x)^2} = \frac{3K_1}{3K_3} \quad \text{oder} \quad \frac{x}{1-x} = \frac{\sqrt{K_1}}{\sqrt{K_3}}$$

$x : (1-x)$ ist das Verhältniss zwischen den gebildeten Mengen von Natriumacetat und Natriumformiat, d. h. die Avidität der Essigsäure zu derjenigen der Ameisensäure. Nun ist weiter der Dissociationsgrad (y_1) bei der Verdünnung V bestimmt durch die Gleichung

$$y_1^2 = K_1 V (1 - y_1)$$

$$\text{oder } y_1 = \sqrt{K_1 V},$$

da y_1 gegen 1 sehr klein ist. Ebenso ist nach derselben Annäherung für Ameisensäure:

$$y_3 = \sqrt{K_3 V}.$$

Es ist daher

$$\frac{x}{1-x} = \frac{\sqrt{K_1}}{\sqrt{K_3}} = \frac{y_1}{y_3}, \quad (6)$$

oder die Aviditäten der zwei Säuren verhalten sich sehr nahe, wie die Dissociationsgrade derselben bei gleichen (nicht allzugrossen) Verdünnungen.“

„Gehen wir nun zu dem Fall über, dass die eine Säure stark ist (z. B. HCl), die andere schwach (z. B. CH_3COOH). Für dieses Beispiel ist $V = 3$.

d_2 ($\text{Na CH}_3\text{COO}$) = 0,67, d_3 (HCl) = 0,86, d_4 NaCl = 0,76
und nach (5a)

$$d_1 = 3K_1 : (0,76).$$

Man kann nämlich d_1 gegen n und gegen 1 vernachlässigen und, da beinahe ausschliesslich NaCl und sehr wenig NaCH_3COO und HCl in der Lösung vorhanden ist, die Totalmenge an dissociirten Molekeln gleich 0,76 setzen.

„Es wird also aus (4)

$$x^2 : (1-x)^2 = 3K_1 : 0,67 \cdot 0,86$$

$$\text{oder } x : (1-x) = \sqrt{3K_1} : 0,76.$$

Nun ist $\sqrt{3K_1}$ der Dissociationsgrad der Essigsäure bei der Verdünnung 3 (der untersuchten Verdünnung), und 0,67 weicht von dem Dissociationsgrade des HCl bei derselben Verdünnung nicht bedeutend (etwa um 10%) ab. Da nun die übrigen starken Säuren (und ihre Salze) dem Chlorwasserstoff resp. seinen Salzen äusserst ähnlich sind, so gilt es allgemein für einbasische Säuren, dass die Aviditäten zweier Säuren bei einer gegebenen Verdünnung sich annähernd verhalten wie ihre Dissociationsgrade bei derselben Verdünnung (bei Abwesenheit von fremden Körpern).“

„Dieser Satz ist eigentlich nur für die schwachen Säuren sehr nahe streng gültig. Doch ist für die anderen das Theilungsverhältniss unter ber.₁ nach dieser bequemen Regel berechnet. Unter ber.₂ stehen die etwas umständlicher, aber strenger berechneten Werthe, unter beob. die von Ostwald¹⁾ gegebenen Ziffern.“

Theilungsverhältnisse der Säuren (Gehalt = 0,33 Gr. Aequ. im Liter):

	beob.	ber. ₁	ber. ₂	G. W.
1. Salpetersäure : Dichloressigsäure	0,76	0,70	0,69	0,60
2. Chlorwasserstoff : „ „	0,74	0,70	0,69	0,60
3. Trichloressigsäure : Dichloressigsäure	0,71	0,70	0,69	0,60
4. Dichloressigsäure : Milchsäure	0,91	0,95	0,95	0,81
5. Trichloressigsäure : Monochloressigsäure	0,92	0,92	0,91	0,76
6. „ „ : Ameisensäure	0,97	0,96	0,97	0,85
7. Ameisensäure : Milchsäure	0,54	0,55	0,56	0,53
8. „ „ : Essigsäure	0,76	0,77	0,75	0,63
9. „ „ : Buttersäure	0,80	0,79	0,79	0,66
10. „ „ : Isobuttersäure	0,81	0,79	0,79	0,66
11. „ „ : Propionsäure	0,79	0,80	0,80	0,64
12. „ „ : Glykolsäure	0,44?	0,54	0,53	0,52
13. Essigsäure : Buttersäure	0,53	0,53	0,54	0,52
14. „ „ : Isobuttersäure	0,53	0,53	0,54	0,52

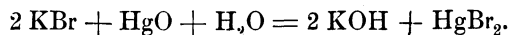
1) W. Ostwald, Journ. pr. Ch. 12, 18, 325, 1878.

„Die Bedeutung der beobachteten Ziffern ist die folgende. Wenn man je 1 Liter der zwei Säuren in Normallösung mit 1 Liter Normallösung von NaOH (NH₃ oder KOH) vermischt, so verbraucht die stärkere, zuerst geschriebene Säure einen so grossen Bruchtheil der Basis, wie verzeichnet steht; so z. B. wenn man 1 Liter von den drei Normallösungen von HNO₃, CHCl₂COOH und NaOH vermischt, so verbraucht die Salpetersäure 0,76 Theile und die Dichloressigsäure $1 - 0,76 = 0,24$ Theile der Natronlauge. Die beobachtete Zahl ist das Mittel von den drei (mittelst NaOH, KOH und NH₃) von Ostwald bestimmten.“

„Die unter G. W. angeführten Zahlen sind unter der Voraussetzung berechnet worden, dass die Aviditätszahlen sich verhalten würden wie die Quadratwurzeln aus den Dissociationsgraden der Säuren. Diese Voraussetzung ist eine Folgerung aus der Guldberg-Waage'schen Theorie, nach welcher der Wirkungskoeffizient (Affinitätskoeffizient) einer Säure eine für die Säure charakteristische Konstante ist. Dieser Wirkungskoeffizient ist aber nichts anderes als der Dissociationsgrad der Säure und daher für schwache Säuren im höchsten Grade variabel.“

Wie Sv. Arrhenius¹⁾ gefunden hat, „giebt die Guldberg-Waage'sche Theorie sehr nahe richtige Resultate bei der Behandlung von Gleichgewichtsverhältnissen zwischen vier Elektrolyten AB, CD, AD, CB, sobald zwei oder vier von diesen Körpern stark dissociirt sind. Dagegen stimmt sie im allgemeinen nicht mit der Erfahrung, wenn eine ungerade Anzahl derselben stark dissociirt ist. Dasselbe gilt auch für die von van't Hoff vorgeschlagene Theorie, in welcher er noch keine Dissociation annimmt. Ebenso steht der auf der Guldberg-Waage'schen Theorie fussende Schluss, dass die Aviditäten (Theilungskoeffizienten der Säuren den Quadratwurzeln aus den Geschwindigkeitskoeffizienten der durch diese Säuren hervorgebrachten Umwandlungen proportional seien, mit der Erfahrung im Widerspruch“.

Eine Bestätigung dieses Satzes findet sich in der Arbeit von St. Bugarszky¹⁾ über die Reaktion



11. Gleichgewicht zwischen einer nicht dissociirenden Säure und ihren Ionen.

Hierüber liegen ausgedehnte Arbeiten von Ostwald²⁾ sowie von van't Hoff und Reicher³⁾, von Sv. Arrhenius⁴⁾ und W. Nernst⁵⁾ vor.

1) St. Bugarszky, Zeitschr. physik. Ch. **11**, 668, 1893.

2) W. Ostwald, Zeitschr. physik. Ch. **2**, 270, 1888, **3**, 171, 241, 369, 1889.

3) J. H. van't Hoff u. Reicher, *ibid.* **2**, 777, 1888.

4) Sv. Arrhenius, *ibid.* **2**, 184, 1888.

5) W. Nernst, *ibid.* **4**, 372, 1889.

Die Arbeiten von Ostwald führten hierbei zur Aufstellung des sog. Verdünnungsgesetzes für Elektrolyte. Dasselbe wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$\frac{\mu_{\infty}(\mu_{\infty} - \mu_v)}{\mu_v^2} v = c,$$

wo μ_v die molekulare Leitfähigkeit bei der Verdünnung v (ein Liter auf ein Grammmolekulargewicht), μ_{∞} den Grenzwert desselben bei unendlicher Verdünnung und c eine Konstante bedeuten. „Drückt man die molekulare Leitfähigkeit in Bruchtheilen ihrer Grenzwerte aus, setzt also

$m = \frac{\mu_v}{\mu_{\infty}}$, und führt gleichzeitig statt der Konstanten c ihre halben Werthe

$\gamma = \frac{c}{2}$, ein, so erlangt die Gleichung die Gestalt

$$\frac{1 - m}{m^2} v = 2 \gamma,$$

in welcher von der Natur der Säure nur noch die Konstante γ abhängt, welche das von der Verdünnung unabhängige Maass für die Fähigkeit des Stoffes ist, die Elektrizität zu leiten und chemische Reaktionen auszuüben. Sie hat eine anschauliche Bedeutung, welche man erkennt, wenn man $m = 1/2$ setzt, d. h. den Elektrolyt als zur Hälfte dissociirt ansieht. Alsdann wird nämlich:

$$\frac{1 - 1/2}{1/4} v = 2 \gamma \text{ und } v = \gamma.$$

Es stellt also allgemein die Konstante γ diejenige Verdünnung dar, bei welcher der fragliche Stoff gerade zur Hälfte dissociirt ist. Bei den starken Säuren hat die Konstante einen sehr kleinen Werth, während sie bei schwachen Säuren tausende von Litern betragen kann“.

„Während bei dieser Darstellung die physikalische Bedeutung der Konstanten sehr anschaulich wird, macht sich insofern eine gewisse Unbequemlichkeit geltend, als die Konstante für starke Säuren kleine, für schwache Säuren grosse Werthe einnimmt. Ostwald zieht es deshalb vor, statt derselben ihren halben reciproken Werth $K = \frac{1}{2\gamma}$ zu benutzen, welche Zahl mit der Stärke der Säure zu- und abnimmt. Die Gleichung erlangt dann die Gestalt:

$$\frac{m^2}{(1 - m)v} = K.$$

Nachstehend seien einige der diesbezüglichen Werthe gegeben:

1. Ameisensäure, HCOOH.

v.	μ .	$\mu_{\infty} = 376.$	100 m.	100 K.	
8	15,22		4,05	0,0214	
16	21,19		6,63	0,0210	
32	29,31		7,79	0,0206	
64	40,50		10,78	0,0203	K = 0,0214.
128	55,54		14,76	0,0200	
256	75,66		20,12	0,0198	
512	102,1		27,10	0,0197	
1024	134,7		35,80	0,0195	

Die Konstante K nimmt um etwa 10% ab, was auf die Zerstörung der Ameisensäure durch den Einfluss der platinirten Elektrode zurückzuführen ist.

2. Essigsäure, CH₃COOH.

		$\mu_{\infty} = 364.$			
8	4,34		1,193	0,00180	
16	6,10		1,673	0,00179	
32	8,65		2,380	0,00182	
64	12,09		3,33	0,00179	K = 0,00180.
128	16,99		4,68	0,00179	
256	23,82		6,56	0,00180	
512	32,20		9,14	0,00180	
1024	46,00		12,66	0,00177.	

Die Essigsäure, welche im Gegensatz zur Ameisensäure eine sehr beständige Verbindung ist, zeigt ein vollkommenes Gleichbleiben der Konstanten. Der Werth derselben ist auch 12 mal kleiner als der der Ameisensäure.

Diese Konstanz von K zeigt sich nun bei allen schwachen Säuren und Basen sowie den entsprechenden Salzen daraus¹⁾. Dagegen besitzt das Verdünnungsgesetz keine Giltigkeit für die starken Säuren und Basen sowie die entsprechenden Salze daraus, für welches von van't Hoff bezw. Vaubel (vgl. hierzu S. 86 u. 127) eine entsprechende Abänderung gegeben wurde.

12. Aenderung des Dissociationszustandes bei Mischungen.

Nach Arrhenius (l. c.) und W. Nernst (l. c.) kann man den Satz aussprechen²⁾:

¹⁾ Vgl. hierzu auch van't Hoff u. Reicher, l. c.

²⁾ Vgl. hierzu Chroustchoff u. Tashkoff, Compt. rend. 108, 1162, 1889.

Der Dissociationszustand zweier Lösungen, die ein gemeinschaftliches Ion in derselben Konzentration enthalten, ändert sich nicht, wenn man äquivalente Lösungen mischt.

Folgende Daten beweisen dies:

	Mittlere Leitfähigkeit.	
	beob.	ber.
$\frac{1}{2}$ (KCl + KJ)	1,0235	1,0262
$\frac{1}{2}$ (KCl + KBr)	1,0138	1,0164
$\frac{1}{3}$ (2KCl + KBr)	1,0097	1,0109
$\frac{1}{2}$ (KJ + NaJ)	0,9414	0,9448
$\frac{1}{2}$ (KAc + NaAc)	0,5345	0,5389.

Das gleiche Ergebniss erhielt Nernst bei der Untersuchung von Silberacetat und Natriumacetat. Die Löslichkeit des Silberacetats nimmt mit steigender Konzentration von NaAc bezw. AgNO₃ ab, und zwar drücken äquivalente Mengen beider Stoffe die Löslichkeit gleich stark herab.

Nach dem Gesetze der Massenwirkung muss das Produkt der aktiven Massen konstant und zwar gleich dem Quadrat der Löslichkeit m_0 des Salzes ohne fremden Zusatz sein. Es sei m die Löslichkeit des Salzes nach dem Zusatz und x die zugesetzte Menge (g-Mol. pro Liter), so ergibt sich:

$$(1) \quad m(m+x) = m_0^2.$$

Da nun die Dissociation dieser Lösungen nicht vollständig ist, so müssen die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten eingeführt werden. Wir erhalten dann:

$$(2) \quad m\alpha(m\alpha + x\alpha') = \alpha_0^2 m_0^2.$$

Man kann das Gemisch in der Weise erzeugen, dass man $\frac{m}{m+x}$ cem

vom ersten und $\frac{x}{m+x}$ cem vom zweiten Bestandtheil, jede in der Konzentration $m+x$ zusammenbringt. Hieraus folgt, dass in Gleichung (2) $\alpha = \alpha' =$ dem Aktivitätskoeffizienten zu setzen ist, welcher der Konzentration $m+x$ entspricht. Durch Auflösung von Gleichung (2) nach m erhält man:

$$m = -\frac{x}{2} + \sqrt{m_0^2 \left(\frac{\alpha_0}{\alpha}\right)^2 + \frac{x^2}{4}}.$$

Den Werth für α entnimmt man den von Kohlrausch für das Leitvermögen des Silberacetats gegebenen Zahlen mittels graphischer Interpolation. Folgende Tabelle zeigt die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung:

m bei Zusatz von:					
x	NaAc	AgNO ₃	Mittel	m ber.	
0,061	0,0392	0,0417	0,0404	0,0393	
0,119	0,0280	0,0341	0,0310	0,0285	
0,230	0,0208	0,0195	0,0201	0,0190.	

In Anbetracht dessen, dass die Zahlen hier mehr orientirenden Charakter tragen, herrscht gute Uebereinstimmung.

13. Volumveränderungen bei der Neutralisation.

Dieselben hat auf Ostwald's Veranlassung M. Rogow¹⁾ untersucht. Zum Verständniss der folgenden Tabelle möge ein Beispiel angeführt werden. Für KNO₃ finden wir in den Tabellen eine Volumänderung von 38,4 ccm angegeben. Diese Zahl ist folgenderweise berechnet worden. Ein Grammäquivalent KNO₃ beträgt 101,1 g, folglich ist von dem Lösungsmittel, dem Wasser, angewendet worden 2000 — 101,1 = 1898,9 g. Nach der Neutralisation wurde das Volum des salpetersauren Kaliums von Ostwald zu 1937,3 ccm gefunden. Da die specifischen Gewichte von Ostwald bei 20⁰ bestimmt und auf Wasser von 20⁰ als Einheit bezogen worden sind, so ist die Volumänderung des Lösungsmittels beim Lösen von 101,1 g KNO₃ 1937,3—1898,9 = 38,4 ccm.

	Ammoniak.		Kali.		Natron.	
Buttersäure	89,2	10,1	79,1	10,3	68,8	20,4
	(0,4)		(0,4)		(0,4)	
Isobuttersäure	93,8	10,1	78,7	10,3	68,4	20,4
	(1,5)		(1,1)		(1,2)	
Dichloressigsäure	87,7	9,7	78,0	10,4	67,6	20,1
	(15,1)		(15,0)		(15,0)	
Propionsäure	74,1	10,0	64,1	10,3	53,8	20,3
	(18,7)		(18,3)		(18,4)	
Monochloressigsäure	70,5	9,7	60,8	10,4	50,4	20,1
	(18,9)		(18,5)		(18,5)	
Milchsäure	70,3	9,7	60,6	10,3	50,3	20,0
	(29,6)		(29,4)		(29,4)	
Essigsäure	59,6	9,9	49,7	10,3	39,4	20,2
	(36,3)		(35,7)		(35,8)	
Jodwasserstoffsäure	52,9	9,5	43,4	10,4	33,0	19,9
	(40,0)		(39,2)		(39,2)	
Weinsäure	49,2	9,3	39,9	10,3	29,6	19,6
	(40,9)		(40,4)		(40,4)	
Aepfelsäure	48,3	9,6	38,7	10,3	28,4	19,9
	(41,6)		(40,7)		(40,8)	

¹⁾ M. Rogow, Zeitschr. physik. Ch. 11, 657, 1893.

	Ammoniak.	Kali.	Natron.
Salpetersäure	47,6 (41,6)	9,2 (41,3)	10,4 (41,4)

Kali- oder Natronsalze haben eine sehr kleine Volumvergrößerung oder sogar Volumverminderung. Das zeigt, dass die Salze zersetzt sind, einerseits in Kali- und Natronlauge, die eine sehr kleine Vergrößerung bezw. Volumverminderung ergeben, andererseits in sekundäres und vielleicht auch primäres Salz, was auch mit dem chemischen Verhalten der Salze stimmt. Die ausnahmsweise grosse Differenz zwischen den Ammoniumsalzen und Kalium- oder Natriumsalzen erklärt sich in diesem Falle daraus, dass wir bei den Ammoniumsalzen in Lösung Ammoniak haben, dessen spezifisches Volum im Vergleich zu dem der Kali- oder Natronlauge sehr gross ist. Es sind nach Ostwald die spezifischen Volume:

Kali	950,668,
Natron	956,632,
Ammoniak	1007,440.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass bei mehreren Salzen die Differenzen in den Volumänderungen beim Lösen in Wasser ebensoviel betragen, wie die Differenzen in den Molekularvolumen der trocknen Salze:

	KCl.	NaCl.
Differenzen der Volumänderungen	27,2	— 16,8 = 10,4.
„ „ Molekularvolumen	37,5	— 27,0 = 10,5.
	NaNO ₃ .	NaCl.
„ „ Volumänderungen	28,0	— 16,8 = 11,2.
„ „ Molekularvolumen	37,5	— 27,0 = 10,5.

Eine weitere ausführliche Arbeit über diesen Gegenstand ist von E. Ruffin¹⁾ veröffentlicht worden.

Bernsteinsäure	47,6 (42,2)	9,8	37,8 (41,6)	10,4	27,4 (41,7)	20,2
Bromwasserstoffsäure	47,0 (44,2)	9,5	37,5 (43,8)	10,4	27,1 (43,9)	19,9
Ameisensäure	45,0 (45,6)	9,7	35,3 (44,8)	10,4	24,9 (44,3)	20,1
Citronensäure	43,6 (51,0)	9,3	34,3 (50,4)	9,8	24,5 (50,3)	19,1
Glykolsäure	38,2 (52,4)	9,5	28,7 (51,9)	10,2	18,5 (52,0)	19,7
Salzsäure	36,8 (107,1)	9,6	27,2 (56,7)	10,4	16,8 (56,7)	20,0
Oxalsäure	—17,9 (59,8)	—40,3	22,4 (59,5)	10,3	12,1 (59,7)	—30,0

¹⁾ E. Ruffin, Zeitschr. physik. Ch. **14**, 467, 1894.

Chromsäure	29,4 (61,7)	9,8	19,6 (61,0)	10,5	9,1 (61,2)	20,3
Schwefelsäure	27,5 (60,8)	9,4	18,1 (63,2)	10,5	7,6 (63,1)	19,9
Selenigsäure	28,4 (62,5)	12,5	15,9 (63,3)	10,2	5,7 (63,2)	22,7
Phosphorige Säure	26,7 61,8	10,9	15,8 (72,2)	10,2	5,6 (72,0)	21,1
Arsensäure	27,4 (62,2)	20,5	6,9 (78,5)	10,1	—3,2 (78,1)	30,6
Phosphorsäure	27,0 (—12,6)	26,4	0,6 (?)	9,9	—9,3 (—13,0)	36,3
Trichloressigsäure	101,8		82,2		81,8	20,0

„Wie man aus der Tabelle ersehen kann, sind die Differenzen der Volumänderungen bei der Lösung zweier Salze mit zwei verschiedenen Basen und einer und derselben Säure konstant, unabhängig von der Natur der Säure; ebenso bleiben sich die Differenzen gleich bei der Lösung verschiedener Salze mit verschiedenen Säuren und derselben Basis. Die wenigen Ausnahmen lassen sich ausser beim trichloressigsäuren Kali, wo wir wahrscheinlich mit irgend einem Fehler zu thun haben, aus dem Grad der Abweichungen erklären. So treffen wir eine Ausnahme in der Reihe phosphorsaurer und arsensaurer Salze. Dasselbe merken wir aber bei der entsprechenden Aenderung der Stärke schwacher Säure durch Salzzusatz.“

Dieses Problem ist von Sv. Arrhenius¹⁾ bearbeitet worden. Er benutzte zur Messung der Wirkung der Neutralsalze die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung der Essigsäure, Ameisensäure und Phosphorsäure auf die Verseifung von Estern. Nach Anbringung sämtlicher Korrekturen ergibt sich eine Erhöhung der Dissociationskonstante der schwachen Säuren unter dem Einflusse der Neutralsalze.

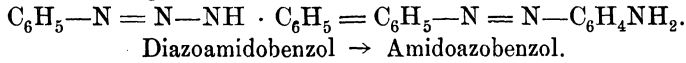
14. Aminolyse.

Mit dem Namen Aminolyse bezeichnen H. Goldschmidt und R. M. Salcher²⁾ die Vertheilung des Säureradikals eines Salzes einer Aminbase beim Lösen in einer anderen Base, z. B. Vertheilung der Salzsäure beim Lösen von salzsaurem Anilin zu p-Toluidin zwischen diesen beiden Basen. Als specielles Beispiel wurde die Umwandlung von Diazoamidokörpern behandelt. Als Lösungsmittel diente Anilin. Hierzu wurden wechselnde Mengen der salzsauren Salze tertiärer Basen, wie Pyridin, α -Pikolin, s-Kollidin, Chinolin, Chinaldin, Trimethylbenzylamin,

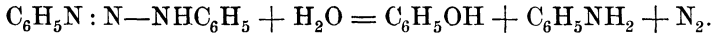
¹⁾ Sv. Arrhenius, Zeitschr. physik. Ch. **31**, 197, 1899.

²⁾ H. Goldschmidt, u. R. M. Salcher, Zeitschr. physik. Ch. **29**, 89, 1899; vgl. auch H. Goldschmidt u. N. R. Reinders, Ber. **29**, 1369, 1899.

Dimethylbenzylamin und Diäthylbenzylamin gesetzt, und deren Einwirkung auf Diazoamidobenzol bestimmt. Die Umsetzung des letzteren geht nach folgender Gleichung vor sich:



Die Menge des noch vorhandenen Diazoamidobenzols wurde durch Messen des Diazostickstoffs gefunden, der sich beim Kochen der Reaktionsmischung mit verdünnter Schwefelsäure infolge der Zersetzung des Diazoamidobenzols bildete:



Nach dem Massenwirkungsgesetz muss die Beziehung bestehen:

$$\frac{\text{Salz} \times \text{Anilin}}{\text{Pyridin} \times \text{Säure}} = \text{konst.}$$

Da das Anilin als Lösungsmittel dient, seine Konzentration also nicht geändert wird, so kann es in die Konstante einbezogen werden. Es ergibt sich dann, wenn a die angewandte Konzentration des Pyridinsalzes, ξ die Konzentration der an das Anilin abgegebenen freien Säure und die des freien Pyridins ist,

$$\frac{a - \xi}{\xi^2} = \alpha,$$

und für den Fall, dass ein Ueberschuss von Pyridin b vorhanden war,

$$\frac{a - \xi}{\xi(\xi + b)} = \alpha.$$

α , die der hydrolytischen Konstante entsprechende aminolytische Konstante, wird bei Anwendung anderer Basen als Pyridin im allgemeinen verschieden gross ausfallen und bietet ein Maass, um die relative Stärke der angewandten Basen zu vergleichen, und zwar ist die Base um so stärker, je grösser α ist. Es ergeben sich folgende Werthe für α bezw. K , die Leitfähigkeitskonstante im Wasser:

Base.	α	K	$\frac{\alpha}{K} \times 10^{-8}$
Chinolin	1,66	$0,8 \times 10^{-9}$	20
Pyridin	2,32	$2,2 \times 10^{-9}$	10
Tribenzylamin	2,95	—	—
Chinaldin	5,31	4×10^{-9}	11
α -Pikolin	10,7	$4,5 \times 10^{-8}$ (?)	2,4
s-Kollidin	287	$2,4 \times 10^{-7}$	12
Dimethylbenzylamin	10500	$1,05 \times 10^{-5}$	10
Diäthylbenzylamin	21700	$3,56 \times 10^{-5}$	6,1
Triaethylamin	434000	$6,4 \times 10^{-4}$	6,8

Walker¹⁾ fand in wässrigen Lösungen aus der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der salzsauren Salze ebenfalls, dass Chinolin

1) J. Walker, Zeitschr. physik. Ch. 4, 339, 1890.

schwächer sein müsse als Chinaldin. Lellmann und Gross¹⁾ erhielten in Alkohol-Wasser-Mischungen die Reihenfolge α -Pikolin $>$ Chinaldin $>$ Pyridin $>$ Chinolin. Nach Bredig²⁾ sind die Affinitätskonstanten der äthylsubstituirten Ammoniake durchweg grösser als die der methylsubstituirten.

15. Andere Lösungsmittel in ihrem Verhältniss zur elektrolytischen Dissociation.

Die Untersuchungen über das Verhalten anderer Lösungsmittel sind von dem Gesichtspunkte aus unternommen worden, um festzustellen, welche Abhängigkeit besteht zwischen der chemischen Natur und den physikalischen Eigenschaften eines Lösungsmittels und der ihm innewohnenden Kraft, die in ihm gelösten Substanzen elektrolytisch zu dissociiren. Die betreffenden Lösungsmittel, die bisher untersucht worden sind, sind folgende:

Flüssiges Ammoniak. Wie Franklin und Kraus³⁾ sowie H. P. Cardy⁴⁾ gefunden haben, convergiren die Leitfähigkeiten vieler Salze in NH_3 nach einem bei noch messbaren Verdünnungen erreichbaren Grenzwert für völlige Dissociation, und die Leitfähigkeiten sind sehr hoch im Verhältniss zu Wasser. Weiterhin ist bemerkenswerth, dass Sulfonsäureamide, Nitrokohlenwasserstoff und selbst Aldehyde elektrolytische Lösungen in NH_3 bilden. Erwähnt sei die Beobachtung von Cardy, dass die blaue Lösung von Natrium im Ammoniak sehr gut leitet, ohne Gas zu entwickeln oder Polarisation zu zeigen; doch zeigt sich bei verdünnten Lösungen die Flüssigkeit an der Kathode stärker gefärbt. Cardy scheint es, als ob das Natrium trotz seines gelösten Zustandes doch metallisch leite. Für 34° , die Temperatur des siedenden Ammoniaks, fand Cardy grössere Leitfähigkeit als im Wasser bei KJ, KBr, KNO_3 , NH_4Cl , NH_4Br , NH_4J , NaBr, NaJ, AgNO_3 u. s. w.

Die Dielektricitätskonstante desselben ist noch nicht bestimmt worden. Die Leitfähigkeit des reinsten Ammoniaks beträgt $1,42 \cdot 10^{-7}$ (reciproke Siemenseinheiten) bei -79° .

Flüssiges Stickstoffperoxyd. In diesem Körper zeigen nach den Untersuchungen von Frankland und Farmer⁵⁾ Salzsäure und andere Säuren keine messbare Leitfähigkeit. Nitrobenzol und andere organische

1) E. Lellmann u. Gross, Liebig's Ann. **263**, 297.

2) P. Bredig, Zeitschr. physik. Ch. **13**, 298, 1894.

3) Franklin u. Kraus, Amer. Chem. Journ. **20**, 820, 1898, **21**, 1, 1899, **23**, 277, 1900, **24**, 83, 1901.

4) H. P. Cardy, Journ. Phys. Chem. **1**, 707, 1897; H. M. Goodwin und M. de Kay Thompson, Phys. Review. **8**, 38, 1899; F. Goldschmidt, Physik. Zeitschr. **1**, 287, 1900; C. Frasel, Zeitschr. f. Elektroch. **6**, 477, 1900.

5) Frankland und Farmer, Proc. Chem. Soc. **17**, 201, 1901; vgl. auch G. Bruni u. P. Berti, Rond. della R. Accad. dei Lincei **9**, 321, 1900.

Verbindungen sind nach der Gefrierpunktmethode zu Doppelmolekülen associirt, ausgenommen sind die Nitrophenole. Anorganische Salze lösen sich in N_2O_4 nicht.

Phosphor-, Antimon und Arsenrichlorid. Kahlenberg und Lincoln¹⁾ fanden für Lösungen von PCl_3 , dass dieselben elektrolytisch nicht leiten, wohl aber solche von $AsCl_3$. Mit Hilfe der kryoskopischen Methode wies St. Tolloesko¹⁾ nach, dass $SbCl_3$ auf KCl und noch mehr KBr einen dissociirenden Einfluss ausübt.

Nach P. Walden²⁾ besitzen keine dissociirende Kraft BCl_3 , PCl_3 , PBr_3 , $SbCl_3$, $SiCl_4$, $SnCl_4$, SO_3 und Br , dagegen konnte dasselbe bei den folgenden mit der Reihenfolge wachsendem Betrag festgestellt werden: S_2Cl_2 , SO_2Cl_2 , $SOCl_2$, $POCl_3$, $AsCl_3$, $SbCl_3$.

Es ergibt sich, dass nur Kombinationen der Elemente der fünften und sechsten Gruppe des periodischen Systems N, P, As, H, O und S resp. Verbindungen derselben mit Wasserstoff und Halogene ein messbares Dissociationsvermögen zukommt. Mit dieser Eigenschaft geht auch immer eine messbare Eigenleitfähigkeit parallel.

Cyan. Die Untersuchungen von M. Centnerszwer³⁾ ergaben, dass flüssiges Cyan entsprechend der Anschauung von Gore ein höchst inaktiver Körper ist. Es vermag Salze nicht zu lösen und nicht zu dissociiren.

Cyanwasserstoff. Derselbe giebt nach den Untersuchungen von M. Centnerszwer l. c. dem Wasser in Bezug auf Dissociationsvermögen in flüssigem Zustande nichts nach und übertrifft es sogar meistens.

Flüssiges Schwefeldioxyd. Untersuchungen über die Eigenschaften dieses Lösungsmittels haben P. Walden und M. Centnerszwer⁴⁾ veröffentlicht. Die Leitfähigkeit des SO_2 bei 0° beträgt $0,96 \cdot 10^{-7}$ (Wasser $0,43 \cdot 10^{-7}$ bei 18° in reciproken Siemenseinheiten).

In SO_2 lösen sich die meisten binären Haloidsalze, besonders die Jodide, sowie fast alle Salze organischer Basen. Die Leitfähigkeit der Salzlösungen ist etwa die der wässrigen Lösungen, mitunter sogar grösser. Das Kohlrausch'sche Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung sowie das Verdünnungsgesetz gelten nicht. Es sind also Bildungen komplexer Verbindungen wahrscheinlich.

Die Grösse der molekularen Leitfähigkeit nimmt ab in der Reihe Jodid, Bromid, Chlorid, Rhodanid. Na-Salze leiten viel schlechter als Rb-Salze, die Ammoniumsalze umso besser, je weitgehender sie substituirt sind. Chinolin, Pyridin, α -Pikolin auch Triphenylphosphor zeigen erheb-

1) St. Tolloesko, Zeitschr. physik. Ch. **30**, 706, 1899.

2) P. Walden, Zeitschr. anorg. Ch. **25**, 209, 1900.

3) M. Centnerszwer, Zeitschr. physik. Ch. **39**, 217, 1901.

4) P. Walden u. M. Centnerszwer, Bull. de l'Acad. Imp. de St. Petersb. **15**, 17, 1901; P. Walden, Ber. **32**, 2862, 1899, **34**, 4194, 1901, **35**, 2018, 1902.

liche, mit der Verdünnung zunehmende Leitfähigkeiten, für die mitunter das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz annähernd gilt.

Die Temperaturkoeffizienten sind für die einzelnen Salze ganz verschieden und nur bei tiefen Temperaturen positiv. Sie sind bei 0° meist sehr gross und schwanken zwischen — 0,445 und — 0,35.

Die Molekulargewichtsbestimmungen nach der Landsberger-Walkerschen Methode ergaben für Naphtalin, Toluol und Acetanilid normale Werthe. KJ, NaJ, Rb und NH₄J besitzen das doppelte, KSNS, S(CH₃)₃J, N(C₂H₅)₄J und N(CH₃)₄J, welche sich ähnlich wie Nichtelektrolyte verhalten, das normale Molekulargewicht.

Von Hagenbach¹⁾ wurde festgestellt, dass auch SO₂-Gas in der Nähe seiner Kondensation eine geringe elektrolytische Leitfähigkeit von Salzlösungen ermöglicht. Der Nachweis der Polarisirung hierbei spricht für thatsächliche elektrolytische Leitung.

Nach den Beobachtungen von P. Walden²⁾ zeigen Hydroxyl-, Chlor- und Bromverbindungen des Gombert'schen Triphenylmethyls, also (C₆H₅)₃COH, (C₆H₅)₃CCl, (C₆H₅)₃CBr, sowie die entsprechende Zinntetrachloriddoppelverbindungen (C₆H₅)₂CCl, SnCl₄ in SO₂-Lösung theilweise vorzügliche Leitfähigkeit, während z. B. die von Trimethylkarbinol (CH₃)₃COH sehr gering ist.

Methylalkohol. Die Untersuchungen von N. Zelinsky und S. Krapiwins³⁾, denen solche von Hartwig, Kablukow, Wildermann, Fitzpatrick, Paschkow, Carrara sowie Völlmer und Schall vorangingen, ergaben, dass KBr, KJ, NH₄J und NH₄Br und vermuthlich auch die anderen Haloidverbindungen der Alkalimetalle und der alkalischen Erden in methylalkoholischer Lösung starke Elektrolyte vorstellen, deren Leitfähigkeit bei $v=512$ von μ_{512} in wässriger Lösung sich nur um 28,79% für KJ und um 33,49% für KBr unterscheidet. Durch Zusatz von 2 Vol. % Wasser zu dem Methylalkohol wird die Leitfähigkeit der alkoholischen Lösung für KJ um 4,64% und für KBr um 7,06% bei $v=512$ erniedrigt. Bei wässrigen Lösungen dieser Salze ist die durch Zusatz von 2 Vol. % Methylalkohol hervorgerufene Verminderung der Leitfähigkeit etwas geringer und zwar 1,67% resp. 4,56% ($v=512$).

Bei CdJ₂ wächst in methylalkoholischer Lösung das Verhältniss $\frac{\mu_{v1}}{\mu_v}$, während das Verhältniss desselben in wässriger Lösung umgekehrt ist.

1) Hagenbach, Drude's Ann. **5**, 276, 1901.

2) P. Walden, Ber. **35**, 2018, 1902.

3) N. Zelinsky u. S. Krapiwins, Zeitschr. physik. Ch. **21**, 34, 1896; vgl. hierzu G. Carrara, *ibid.* **21**, 680, 1897, **26**, 571, 1898, **27**, 422, 1898.

Die Haloidsalze der tetrasubstituirten Ammoniakverbindungen leiten in Methylalkohol annähernd gleich gut wie in Wasser.

Im allgemeinen stimmt die Reihenfolge der Stoffe nach der Leitfähigkeit in wässerigen und methylalkoholischen Lösungen nicht überein. Es kommt also bei der dissociirenden Kraft nicht eine physikalische Konstante allein in Betracht.

Wasser erscheint in Methylalkohol stärker dissociirt als in Aethylalkohol¹⁾.

Alkohol-Wassergemische. Ueber die Anwendung der Leitfähigkeit einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters haben Arrhenius²⁾, R. J. Holland³⁾, Nils Strindberg⁴⁾ gearbeitet. Arrhenius giebt für die Berechnung die Formel

$$l = l_0 \left(1 - \frac{\alpha x}{2}\right)^2$$

wobei l die Leitfähigkeit nach, l_0 vor dem Zusatz bedeuten, x ist Volumprocent und α ein Faktor, der sich aus dem Versuch ergibt. Er kommt zu dem Schlusse, dass die Leitfähigkeit durch Zusatz von Nichtleiter vermindert wird, ebenso die Fluidität. Dies gilt für geringe Zusätze von Alkohol zu wässerigen Lösungen.

Ausführliche Untersuchungen von E. Cohen⁵⁾ hatten folgendes Resultat:

„Wird in einer äthylalkoholischen Lösung von Jodkalium ein Theil des Alkohols durch Wasser ersetzt, so kann hierdurch die molekulare Leitfähigkeit der Lösung erhöht oder erniedrigt werden; es ist dies abhängig von der Konzentration der Salze und des Alkohols in der ursprünglichen Lösung. In verdünnten alkoholisch-wässerigen Lösungen ist der Einfluss des Alkoholgehaltes auf die molekulare Leitfähigkeit unabhängig von der Konzentration der Lösung. Die Grenzwerte der molekularen Leitfähigkeiten in alkoholisch-wässerigen Lösungen lassen sich aus dem Grenzwert der molekularen Leitfähigkeiten der betreffenden wässerigen Lösungen herleiten durch Multiplikation mit einem Faktor, der für jeden Alkoholgehalt einen bestimmten Werth hat. Eine weitere Diskussion der erhaltenen Resultate führt zu dem Schlusse, dass in Lösungen in Alkohol-Wassergemisch die elektrische Leitfähigkeit kein ganz richtiges Maass für den Dissociationsgrad ist.“

Bestätigende Resultate erhielten auch Walker und Hambly⁶⁾ bei

1) Vgl. hierzu R. Löwenherz, Zeitschr. physik. Ch. **20**, 283, 1896; H. C. Jones, *ibid.* **31**, 114, 1899.

2) Sv. Arrhenius, Zeitschr. physik. Ch. **9**, 487, 1892.

3) R. J. Holland, Wied. Ann. **50**, 261, 1893.

4) Nils Strindberg, Zeitschr. physik. Ch. **14**, 161, 1894.

5) E. Cohen, *ibid.* **25**, 1, 1898.

6) Walker u. Hambly, Trans. Chem. Soc. **1897**, 61.

der Untersuchung der Leitfähigkeit des Diäthylammoniumchlorids in Alkohol-Wassergemisch.

Völlmer¹⁾ und nach ihm Schlamp²⁾ untersuchten das Verhältniss der für i aus der Gefrierpunkts- bezw. Siedepunktmethode bestimmten Werthe gegenüber den für Leitfähigkeit ermittelten. Nachfolgende Resultate der Versuche von Schlamp zeigen nur geringe Uebereinstimmung.

	i (Leitfähigkeit).	i (Siedemethode).
LiCl	1,44 (n_{36} Lösung)	1,18
NaJ	1,34 (n_6 „)	1,04
CaCl ₂	1,33 (n_{51} „)	—
C ₆ H ₄ (1) OH	1,17 (n_8 „)	0,55
C ₆ H ₄ (2) COOLi		
C ₆ H ₄ (1) OH	1,00 (n_6 „)	1,05.
C ₆ H ₄ (2) COOH		

Die Versuche wurden in normalem Propylalkohol ausgeführt. Der

Theorie entsprechend verhalten sich nur C₆H₄ $\begin{cases} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{cases}$ und LiCl. Bei

NaJ und besonders C₆H₄ $\begin{cases} \text{OH} \\ \text{COOLi} \end{cases}$ ist der Unterschied bedeutend. Das

salicylsäure Lithium zeigte ein ähnliches Verhalten wie CdJ₂ und CdSO₄, bei denen Arrhenius³⁾ Molekularverbindung annimmt.

Wie W. Kistiakowsky⁴⁾ bezüglich des Reaktionsverlaufs der Esterificirung in Gemischen von Alkohol und Wasser gefunden hat, nehmen die specifischen Reaktionsgeschwindigkeiten mit wachsendem Procentgehalt an Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure zuerst ein wenig ab, um bei stark alkoholischen Lösungen beträchtlich zu steigen. Dagegen nehmen ohne Salzsäure die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten mit zunehmendem Gehalt an Alkohol stets ab.

E. Cohen⁵⁾ bearbeitete die Inversionsgeschwindigkeit in Alkohol-Wassergemischen.

1) R. Völlmer, Inaug.-Diss. Halle 1892; Wied. Ann. **59**, 328, 1894.

2) A. Schlamp, Zeitschr. physik. Ch. **14**, 272, 1894; vgl. auch H. C. Jones, *ibid.* **14**, 354, 1894; W. Kawalki, Wied. Ann. **52**, 166, u. 300, 1894; L. V. Andrews u. C. Ende, Zeitschr. physik. Ch. **17**, 136, 1895.

3) Sv. Arrhenius, *ibid.* **1**, 638, 1887.

4) W. Kistiakowsky, *ibid.* **27**, 250, 1898; vgl. hierzu O. Knoblauch, **22**, 2, 1897; H. Goldschmidt, Ber. **28**, 3218, 1895, **29**, 2208, 1892.

5) E. Cohen, Zeitschr. physik. Ch. **28**, 145, 1899.

Glycerin. Untersuchungen der Leitfähigkeit von NaOH und KOH in Glycerin stellte G. di Ciommo¹⁾ an. Er benutzte 96 % Glycerin. Die Leitfähigkeiten dieser beiden Basen sind im Glycerin annähernd gleich und erreichen Maxima und zwar für NaOH bei einer geringeren Konzentration wie bei KOH. Die entsprechenden Konzentrationen stehen im Verhältniss der Molekulargewichte, nämlich

$$\begin{aligned} 5 \% : 7,03 \% &= 0,713 \\ 40 : 56 &= 0,714. \end{aligned}$$

Die Leitfähigkeit ist 10,6 mal geringer als bei den gleichen Konzentrationen in H₂O. Der Temperaturkoeffizient ist wesentlich höher.

Aceton. St. v. Laszcynski²⁾ hat die Leitfähigkeit einiger Salze in Acetonlösung untersucht. Beim Jodkalium geht der Grenzwert über den beim Wasser gefundenen Werth hinaus; auch zeigen die Zahlen eine viel grössere Mannigfaltigkeit als in wässrigen Lösungen. G. Carrara³⁾ fand, dass die meisten Lösungen eine bis in die höchsten Verdünnungen theilweise beschleunigt zunehmende Leitfähigkeit, also ohne eine Konvergenz, zu einem Grenzwert besitzt. Besonders auffallend ist die geringe Leitfähigkeit der Säuren HCl und CCl₃COOH und die zwar etwas grössere des LiCl, die jedoch weit unter der der anderen Salze liegt.

Die in Acetonlösung erreichten grössten molekularen Leitfähigkeiten übertreffen die in wässriger und methylalkoholischer Lösung, auch bei unvollständiger Dissociation. Somit ist wohl die elektrolytische Reibung im Gegensatz zur inneren Reibung des Acetons geringer als z. B. im Wasser; es besitzen also die Ionen in Acetonlösung eine grössere Wanderungsgeschwindigkeit. „Dagegen ist offenbar die dissociirende Kraft des Acetons erheblich geringer als von Wasser und ordnet sich nach folgender Tabelle etwa dem Aethylalkohol gleich, der jedoch, wie Ostwald⁴⁾ bereits bemerkte, eine etwa dreifach so grosse elektrolytische Reibung als Wasser besitzt.“

I. S(C₂ H₅)₃J⁵⁾.

α	H ₂ O	Methyl- alkohol.	Aethyl- alkohol.	n-Propyl- alkohol.	i-Propyl- alkohol.	Allyl- alkohol.	Aceton.
0,276	—	—	—	26	35	—	16
0,355	—	—	23	59	69	—	32
0,44	—	14	51	123	175	—	64
0,55	—	45	114	270	349	27	128

1) G. di Ciommo, Il nuovo Cimento (5), 2 81, 1901.

2) St. v. Laszcynski, Zeitschr. f. Elektroch. 2, 55, 1895.

3) G. Carrara, Gazz. chim. ital. 27, I, 207, 1897; ref. Zeitschr. physik. Ch. 27, 184, 1898.

4) W. Ostwald, Zeitschr. physik. Ch. 10, 668, 1895.

5) Zeitschr. physik. Ch. 16, 745, 1895.

α	H ₂ O	Methyl- alkohol.	Aethyl- alkohol.	n-Propyl- alkohol.	i-Propyl- alkohol.	Allyl- alkohol.	Aceton.
0,65	—	119	241	511	—	50	256
0,76	8	396	504	1015	—	89	498
0,79	16	491	619	—	—	68(?)	—
0,87	64	882	992	—	—	203	—

II.

α	KJ			NaJ			NH ₄ J		
	H ₂ O	CH ₃ OH	Aceton	H ₂ O	CH ₃ OH	Aceton	H ₂ O	CH ₃ OH	Aceton
0,76	—	29	128	—	29	—	—	32	499
0,85	—	90	256	—	124	282	—	138	868
0,92	—	436	512	76	634	—	—	531	1316

Hierbei bedeutet α den Dissociationsgrad, der durch die Anzahl Liter erreicht wird, die unter den betreffenden Lösungsmitteln angeführt sind.

Ameisensäure. Die Leitfähigkeit wasserfreier Ameisensäure ist nach Hartwig¹⁾ folgende:

$$0^{\circ} = 0,469,$$

$$18^{\circ} = 0,6473,$$

$$30^{\circ} = 0,7992.$$

Nach den Untersuchungen von A. Zanninovich-Tessarini²⁾ ist die Ameisensäure ein Lösungsmittel, dass die Salze elektrolytisch sehr stark dissociirt, und dies würde mit ihrer bedeutenden Dielektricitätskonstante übereinstimmen, während die Säuren, auch die, welche sich im Wasser fast gänzlich dissociiren, es in der Ameisensäure gar nicht thun, sondern sogar associirt erscheinen.

Diese Eigenschaft findet sich auch bei der Essigsäure, bei der auch das Chlorlithium associirt erscheint.

Nitrile. Nach den Untersuchungen von Dutoit bzw. Friedrich und Aston³⁾ sind dieselben vorzügliche Dissociationsmittel. Dies wurde festgestellt für Aceto-, Propio- und Butyronitril (auch für Nitroäthan). Sie sind jedoch auch zugleich sehr vollkommene Dielektrika.⁴⁾

Pyridin. Die Arbeiten von St. v. Laszynski und St. v. Gorski⁵⁾ hierüber enthalten nichts hervorragend Ungewöhnliches. Lösungen von MgCl₂, CaCl₂, CoCl₂, AgCl leiten nicht. LiCl leitet schlechter als die eigentlichen Alkalichloride.

1) Hartwig, Wied. Ann. **33**, 58, 1888, **43**, 828, 1891.

2) H. Zanninovich-Tessarini, Zeitschr. physik. Ch. **19**, 251, 1895.

3) Dutoit u. Aston, Compt. rend. **225**, 240, 1897; Friedrich u. Aston, Bull. soc. chim. **197**, 321, 1898.

4) Thwing, Zeitschr. physik. Ch. **14**, 293, 1894; P. Drude, ibid. **23**, 309, 1897.

5) St. v. Laszynski u. St. v. Gorski, Zeitschr. f. Elektroch. **4**, 290, 1897.

6. Ursachen der dissociirenden Kraft.

Von allgemeineren Beziehungen¹⁾ seien erwähnt, dass Lösungen in Kohlenwasserstoffen oder ihren Halogensubstitutionsprodukten nicht leiten, dass alkoholische Lösungen verhältnissmässig gut leiten, wobei mit wachsendem Kohlenstoffgehalt die dissociirende Kraft abnimmt. Phenole leiten schlechter als Alkohole, Aether und Säureanhydride leiten schlecht oder gar nicht. Nitrile und Stickstoffverbindungen, in denen Sauerstoff am Stickstoff haftet, geben leitende Lösungen, während Amidverbindungen der aromatischen Reihe nichtleitende Lösungen liefern.

J. W. Brühl²⁾ ging von der Annahme aus, dass die ionisirende Kraft wesentlich von dem Gehalte des Lösungsmittels an Sauerstoff abhängt. Diese Annahme hat sich, wie die Erfahrung lehrte, nicht bestätigt, da z. B. NH_3 ein stark dissociirendes Mittel ist. Demgemäss erweiterte Brühl seine Theorie und nimmt an, dass speciell polymerisirebare Substanzen, also solche mit noch freien Nebenvalenzen, eine erhöhte dissociirende Wirkung besitzen. So zeigen Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff diese Wirkung in sehr geringem Maasse, weil ihnen die Fähigkeit der Polymerisation in grösserem oder geringerem Grade abgeht. Hiermit in Verbindung steht auch die Abnahme der Dielektricitätskonstante bei diesen Verbindungen.

Jedoch sind trotz ihrer Polymerisirbarkeit die Olefine nur sehr wenig dissociirend und besitzen eine geringe Dielektricitätskonstante.³⁾

Die bisher bekannten Lösungsmittel, welche gut leitende Lösungen geben, sind nach P. Dutoit und E. Aston⁴⁾ alle polymerisirt. Bestätigende Resultate wurden erhalten bei der Untersuchung von Lösungen in Propionitril, Aceton, Methyläthylketon, Methylpropylketon, Nitroäthan, die nach den Untersuchungen von Ramsay und Shields alle polymerisirt sind. Dagegen zeigte eine Anzahl nicht polymerisirter Flüssigkeiten, wie die von Kablukow untersuchten Kohlenwasserstoffe, ferner Chlorbenzol, Jod- und Bromäthyl, sowie Amylacetat mit verschiedenen Elektrolyten keine Leitfähigkeit.

Nach den Untersuchungen von C. Cattaneo⁵⁾ sind die Ueberführungszahlen des Chlors in Salzsäure, in Wasser, Methyl-, Aethyl-, Amyl-Alkohol, Glycerin, Aethyläther und Chloroform nahezu gleich 0,24 bis 0,21. Für Wasser waren sie ziemlich schwankend zwischen 0,182 und 0,248.

1) Vgl. A. Kahlenberg u. L. F. Lincoln, Journ. Phys. Ch. **3**, 12, 1899.

2) J. W. Brühl, Zeitschr. physik. Ch. **18**, 514, 1895, **27**, 319, 1898.

3) Vgl. hierzu H. Euler, Zeitschr. physik. Ch. **28**, 619, 1899.

4) P. Dutoit u. E. Aston, Compt rend, **125**, 240, 1897.

5) C. Cattaneo, Rend. Acc. Linc. 1897; Nuov. Ciment. (4) **6**, 140, 1897.

Ueber die sogen. dissociirende Kraft der Lösungsmittel handelt eine Notiz von W. Nernst¹⁾. „Offenbar spielen die elektrostatischen Anziehungskräfte der entgegengesetzt geladenen Ionen eines Elektrolyten eine entscheidende Rolle bei der elektrolytischen Dissociation überhaupt; es wirken diese Kräfte natürlich dahin, dass eine Vereinigung zur elektrisch neutralen Molekel stattfindet. Man muss annehmen, dass anderweitige Kräfte, deren Natur uns noch unbekannt ist, auf Trennung hinarbeiten, und dass aus der Konkurrenz dieser nach entgegengesetzten Richtung wirkenden Kräfte das Dissociationsgleichgewicht entsteht. Schwächt man also die elektrostatischen Kräfte, so muss die elektrolytische Dissociation zunehmen; nun lehrt bekanntlich die Elektrostatik, dass zwei entgegengesetzt geladene Punkte sich um so schwächer anziehen, je grösser die Dielektricitätskonstante des Mediums ist, in dem sie sich befinden, und daraus folgt, dass ceteris paribus die elektrolytische Dissociation um so stärker sein muss, je grösser die Dielektricitätskonstante des Mediums ist, in dem die Ionen gelöst sind. Folgende Zusammenstellung zeigt die Bestätigung obiger Vermuthung:

Medium.	Dielektricitätskonstante.	Elektrolytische Dissociation.
Gasraum . .	1,0	Nicht nachweisbar bei gew. Temperatur.
Benzol . .	2,3	Aeusserst geringes, aber sicher nachweisbares Leitvermögen weist auf spurenweise Dissociation hin.
Aether . .	4,1	Wirkliches Leitvermögen gelöster Elektrolyte.
Alkohol . .	25	Ziemlich starke Dissociation.
Wasser . .	80	Sehr starke Dissociation.

Diese und eine Reihe weiterer Beispiele setzen einen deutlichen Parallelismus zwischen elektrolytischer Dissociation gelöster Stoffe und der Dielektricitätskonstante des Lösungsmittels ausser Zweifel; doch betont Nernst, dass ein absoluter Parallelismus nicht zu erwarten ist, weil noch andere Einflüsse sich sicher vorherrsehen lassen.

Die Grösse der Dielektricitätskonstante ist für Wasser 75,5 bis 78,0, für Methylalkohol 32,6 bis 34,05, für Aethylalkohol 25,7 bis 26,0. Die Grösse der Dissociation ist nach H. C. Jones²⁾ für eine Reihe von Salzen:

n_{10} Lösung von:	Dissociation in:		
	Wasser.	Methylalkohol.	Aethylalkohol.
KI	88 0/0	52 0/0	25 0/0
NaI	84	60	33

1) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Ch. **13**, 531; Jahrbuch. d. Ch. 1894, 53.

2) H. C. Jones, Zeitsch. physik. Ch. **31**, 140, 1899.

$n_{/10}$ Lösung von:	Dissociation in:		
	Wasser.	Methylalkohol.	Aethylalkohol.
NH_4I	—	50	—
KBr	86	50	—
NaBr	86	60	24
NH_4Br	—	49	21
CH_3COOK	83	36	16
CH_3COONa	—	38	14
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	—	15	5

Es ergibt sich also keine Proportionalität zwischen Dielektricitätskonstante und dissociirender Kraft.

Meiner Ansicht nach können sehr wohl beide Einflüsse Polymerisierbarkeit, sowie Grösse der Dielektricitätskonstante auf die elektrolytische Dissociation der gelösten Körper wirken. Die Möglichkeit der Polymerisation beweist, dass Nebenvalenzen vorhanden sind, dass also eine Anlagerung des Anions oder Kations stattfinden kann, wie ich sie z. B. für die wässerigen Lösungen annehme. Hierbei liegt allem Anscheine nach folgende Anlagerung vor (vgl. Fig. 14 S. 127): Anion, $5\text{H}_2\text{O} +$ Kation, wobei dann eine entsprechende Beeinflussung von Anion und Kation, sowie Elektron stattfinden kann.

Die durch die Grösse der Dielektricitätskonstante gegebenen Beziehungen zeigen, dass die Anlagerung der elektrisch neutralen Moleküle des Lösungsmittels den sauren bzw. basischen Charakter des Anions bzw. Kations erhöht und dementsprechend die elektrolytische Dissociation bewirkt und vergrössert. Wir haben ja dieselbe Erscheinung, wenn auch in etwas anderer Form bei den Komplexen, z. B. bei H_2PtCl_6 , $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ u. s. w., bei denen die Einlagerung von PtCl_4 bzw. $\text{Fe}(\text{CN})_2$ und $\text{Fe}(\text{CN})_3$ an die schwach sauren Verbindungen von H_2O und HCN die Dissociationsfähigkeit um ein Bedeutendes erhöht.

Ausser den beiden Eigenschaften, Polymerisierbarkeit und Dielektricität, sind noch räumliche und dynamische Beziehungen von wesentlichem Einfluss und sind mit unter die Ursachen der dissociirenden Kraft zu rechnen.

3. Kolloidale Lösungen.

Allgemeines.

Man unterscheidet bekanntlich zwei Arten von Lösungen je nach ihrem Verhalten gegen thierische Membran. Die einen, die Krystalloide, gehen durch die thierische Membran hindurch, sie lassen sich nicht durch Osmose von Lösungsmitteln trennen. Die anderen Substanzen, die Kolloide, gehen nicht oder nur äusserst langsam durch die thierische Membran. Eine Trennung bzw. Konzentrierung ist durch Osmose möglich.

Zu den Kolloiden gehören meist Substanzen, die sich durch ein hervorragend grosses Molekulargewicht auszeichnen, wie Eiweisskörper, Kohlehydrate, gallertige Kieselsäure. Man braucht also nicht an eine besondere Eigenschaft dieser Körper zu denken, um ihr eigenartiges Verhalten zu erklären. Die Grösse des Molekulargewichtes genügt vollständig zur Erklärung dieser Thatsache. Dass sich in der That die Eiweisskörper und auch andere nicht wesentlich von den Krystalloiden unterscheiden, zeigt die Möglichkeit der Molekulargewichtsbestimmung mit Hilfe der Gefrierpunktmethode, die bei einwandfreier Ausführung zu Resultaten geführt hat, die durchaus mit den auf andere Weise erhaltenen Werthen übereinstimmt, soweit dies überhaupt hierbei möglich ist. Dagegen giebt es in der That Verbindungen, die anscheinend einen rein kolloiden Charakter in der Lösung besitzen, d. h. nur in der Form einer feinen Suspension in der Lösung existiren können, wie z. B. die Hydroxyde von Eisen, Aluminium und Chrom.

Im allgemeinen kommen die Kolloide in drei Zuständen vor ¹⁾:

1. Kolloidale Lösung, von Graham Sole genannt.
2. Als feste Mischungen von flüssigen und festen Stoffen, sog. Gelen.
3. Als feste Stoffe, wie z. B. trockene Kieselsäure und trockenes Glas.

Hardy ²⁾, der den Mechanismus der Erstarrung in umkehrbaren Kolloidsubstanzen behandelte, betrachtet hierbei das ternäre System Gelatine-Wasser-Alkohol, sowie das binäre Gemisch Agar-Wasser. In einer zweiten Arbeit behandelt er die Stabilität von nicht umkehrbaren Hydrosolen.

Beim Durchgang des elektrischen Stromes durch kolloidale Lösungen können sowohl Wanderungen nach der Anode wie nach der Kathode stattfinden ²⁾. Dies hängt einigermassen von dem chemischen Charakter der Stoffe ab, indem basische Stoffe von der positiven, saure von der negativen Elektrode abgestossen werden. Doch sind auch andere Unterschiede massgebend.

Bei Gold, Platin, Kupfer, Eisen, Graphit, Asbest, Porzellanerde, Schwefel, Schellack, Seide etc. gehen die sehr feinen Suspensionen in wässriger Lösung in der Richtung des negativen Stromes zum positiven Pol. Im Terpentinöl gehen sie mit Ausnahme des Schwefels in umgekehrter Richtung.

Diese Erscheinung soll daher rühren, dass die Theilchen beim Wasser, dem positivsten aller Körper, durch Reibung elektronegativer werden und zum positiven Pol gehen. Im Terpentinöl ist es mit Ausnahme des Schwefels umgekehrt ³⁾.

¹⁾ W. R. Hardy, Zeitschr. physik. Ch. **33**, 326, 1900, 885.

²⁾ Vgl. hierzu Coehn, Zeitschr. f. Elektroch. **4**, 63, 1897; H. Picton und E. Lindner, Journ. Chem. Soc. **1897**, 568.

³⁾ Vgl. hierzu K. Stoeckl u. L. Vanino, Zeitschr. physik. Ch. **30**, 110, 1899.

F. Krafft und H. Wiglow¹⁾ haben beobachtet, dass fettsaure Salze derart durch Wasser hydrolytisch zerlegt werden, dass ihnen die Fettsäuren durch indifferente Lösungsmittel entzogen werden können. Mit Zunahme der Temperatur findet auch eine Zunahme der hydrolytischen Spaltung statt.

Weiterhin verhält sich Eisenchlorid nach F. Krafft²⁾ soweit hydrolytisch gespalten, dass z. B. 10⁰/₀ Lösung in einem Schlauchdialysator aus Pergamentpapier in fließendem Wasser nach vier Wochen fast nur noch Eisenhydroxyd in kolloidal gelöstem Zustande (3,38 g Fe₂(OH)₆ auf 0,098 g Fe₂Cl₆) zurückbleibt. Die Lösung zeigt dunkelrothbraune Farbe und starke Opalescenz. Die Untersuchung der Gefrierpunktserniedrigung ergab bis auf die Tausenstel genau den Gefrierpunkt des destillirten Wassers, während eine krystalloide Lösung derselben Substanzmenge um mehrere Zehntelgrade erniedrigen müsste. So lange noch Salzsäure durch die Membran diffundirt, geht auch Eisenhydroxyd mit.

Aluminiumchlorid diffundirt fast ganz durch eine Membran von Pergamentpapier hindurch. Löst man Aluminiumhydroxyd in Chlorid auf, so lässt sich durch Dialyse dieser Lösung und vorsichtige Concentration der chlorfreien Lösung unter einem Drucke von 12 mm bei 20⁰ leicht eine 0,5⁰/₀ige Lösung von Al₂(OH)₆ erhalten. In ähnlicher Weise kann fast vollständig chlorfreies Chromoxydhydrat erhalten werden.

Alle diese Körper vermögen sich, wie schon Graham hervorhob, mit Farbstoffen zu Lacken zu verbinden. Hierauf basirt die von Krafft vertretene Anschauung über das Färben.

M. G. Levi³⁾ findet, dass die Dissociation von Jodkalium in kolloidalen Lösungen wie Agar, Gelatine, Kieselsäure in derselben Weise und in demselben Grade von statten geht wie in wässrigen Lösungen.

Das Gleiche hat F. Krafft⁴⁾ für die Seifenlösungen unter Verwendung von Chlornatrium, Bromkalium beobachtet. Jedoch muss man sich zur Erzielung richtiger Siedepunktserhöhungen an mässige Concentrationen der kolloidalen Lösung halten. Jedenfalls haben auch diese Versuche dargethan, dass die Ansicht von Kahlenberg und Schreiner⁵⁾, man könne Seifenlösung nur zu einem unvollkommenen Siedepunkt bringen, unrichtig ist.

J. M. van Bemmelen⁶⁾ untersuchte die Absorptionstähigkeit von kolloidem Zinnoxyd für HCl und KCl u. s. w. Auch behandelt er

1) F. Krafft, u. H. Wiglow, Ber. **28**, 2566, 1895.

2) F. Krafft, Ber. **32**, 1614, 1899.

3) M. G. Levi, Il nuovo Cimento (ser. 4) **12**, 293, 1900.

4) F. Krafft, Ber. **32**, 1584, 1899.

5) L. Kahlenberg u. O. Schreiner, Zeitschr. physik. Ch. **27**, 558, 1898.

6) J. M. van Bemmelen, Zeitschr. anorg. Ch. **23**, 111, 321, 1900.

den Vertheilungskoeffizienten anderer Stoffe zwischen Wasser und bestimmten Gelen.

Weiterhin sei erwähnt die auf dem Färbeprocess begründete Theorie von P. D. Zacharias¹⁾.

1. Natur der kolloidalen Lösung.

Ueber die Natur der kolloidalen Lösungen sind zwei Ansichten möglich. Nach der einen sind die kolloidalen Lösungen wirkliche Lösungen, die sich von den gewöhnlichen durch die aussergewöhnliche Steigerung des Molekulargewichtes des gelösten Körpers unterscheiden, wodurch ihr sehr geringer osmotischer Druck, die sehr kleinen Gefrierpunktserniedrigungen bezw. Siedepunktserhöhungen, sowie die langsame Diffusion bedingt wird.

Nach der anderen Ansicht sind kolloidale Lösungen nur Suspensionen, die auch keine Gefrierpunktserniedrigung bezw. Siedepunktserhöhung zeigen, wie Krafft²⁾ dies letztere z. B. bei konzentrirten Seifenlösungen beobachtet hat, welche genau den gleichen Siedepunkt zeigen, wie das reine Wasser. Die von L. Kahlenberg und O. Schreiner³⁾ gemachten entgegengesetzten Beobachtungen sollen nicht zutreffend sein.

G. Bruni und N. Pappadá⁴⁾, welche nach Zwischengliedern zwischen den Krystalloiden und Kolloiden suchten, glaubten solche im Dextrin und der Molybdänsäure gefunden zu haben. Für das Dextrin wurde die Molekulargrösse $(C_6H_{10}O_5)_7 = 1134$ erhalten. Die Verfasser schliessen hieraus, dass der Unterschied zwischen diesen Körpern und den Lösungen der wahren Kolloide kein gradueller, sondern ein substantieller ist, dass aber ausserdem die kolloidalen Lösungen als aus zwei Phasen, einer flüssigen und einer festen bestehend, angesehen werden müssten. Zu dem gleichen Resultat gelangte auch Stoeckl und Vanino (l. c.), welche die optischen Eigenschaften der kolloidalen Lösungen von Metallen untersuchten. Dieselben glaubten, dass kein Grund vorliegt, den Suspensionszustand der in Rede stehenden Media noch fernerhin zu bestreiten.

R. Zsigmondy⁵⁾ bestreitet die Beweiskraft der von Stoeckl und Vanino vorgebrachten Gründe und spricht sich für den Lösungszustand der Kolloide aus. Auch Lindner und Picton⁶⁾ waren bezüglich der

1) P. D. Zacharias, Zeitschr. physik. Ch. **39**, 468, 1901; vgl. auch Georgievicz.

2) F. Krafft, l. c.

3) L. Kahlenberg u. O. Schreiner, Zeitschr. physik. Ch. **27**, 551, 1898; vgl. ferner F. G. Daman. *ibid.* **31**, 42, 1899.

4) G. Bruni u. N. Pappadá, Rendiconti, Reale Accademia dei Lincei **9**, (5), 354, 1900.

5) R. Zsigmondy, Zeitschr. physik. Ch. **33**, 63, 1900.

6) Lindner u. Picton, Journ. chem. Soc. **61**, 137, 148, 1892, **67**, 63, 1895; Zeitschr. physik. Ch. **9**, 523, 1892, **17**, 184, 1895; vgl. hierzu G. Bredig u. A. Coehn, *ibid.* **32**, 129, 1900.

Metallsulfide zu dem gleichen Resultat gekommen. Dieselben erhielten vier verschiedene Arten von Schwefelarsenlösungen: die Lösungen $\text{As}_2\text{S}_3\alpha$, β , γ und δ .

$\text{As}_2\text{S}_3\alpha$ ist eine Pseudolösung, d. h. sie besitzt das Aussehen einer stark getrübbten Lösung, in der die Theilchen des festen Körpers unter dem Mikroskop bei stärkster Vergrößerung noch eben wahrnehmbar sind.

$\text{As}_2\text{S}_3\beta$ bildet den Uebergang zu den folgenden und lässt keine festen Theilchen mehr erkennen.

$\text{As}_2\text{S}_3\gamma$ besitzt Diffusionsvermögen und osmotischen Druck, wird aber beim Filtriren durch eine Thonzelle in seine Bestandtheile zerlegt.

$\text{As}_2\text{S}_3\delta$ ist unzersetzt durch Thonzellen diffundirbar.

In allen vier Lösungen sind jedoch Theilchen enthalten, die gross genug sind, dass sie sich bei intensiver Beleuchtung durch Aussenden polarisirten Lichtes verrathen.

Im übrigen seien von Arbeiten über kolloidale Lösungen und Kolloide noch folgende wiedergegeben:

Auf Grund seiner Beobachtungen stellt Krafft¹⁾ folgende Sätze auf:

1. Kolloidale Flüssigkeiten oder Lösungen enthalten die verflüssigten Substanzen in molekularem Zustande.

2. Kolloidal verflüssigte Moleküle rotiren in sehr kleinen geschlossenen Bahnen oder Oberflächen.

Auch betrachtet er das Färben als eine Erscheinung, die in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle als eine Ausscheidung kolloidaler (klebender und widerstandsfähiger) Salze auf oder in der Faser anzusehen ist.

Unter Berücksichtigung all dieser Thatsachen kann man folgendermassen unterscheiden:

1. Kolloidal gelöste Körper wirken nicht erniedrigend auf den Gefrierpunkt bzw. erhöhend auf den Siedepunkt.

Als kolloidal gelöste Körper sind also anzusehen: $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$, $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$, dagegen nicht Eiweiss, Stärke.

2. Echt kolloidale Lösungen enthalten die betreffenden Körper in einer Verkettung, die es dem Lösungsmittel erschwert oder unmöglich macht, eine Trennung zu bewirken. Es sind also vorwiegend sterische Wirkungen, die hier ihren Einfluss ausüben.

Anscheinend sind bei den kolloidalen Lösungen graduelle Unterschiede vorhanden. In der einen Form folgen sie noch den gleichen Gesetzen wie die Krystalloide. Dies haben z. B. die Untersuchungen von St. v. Bugarszky und L. Liebermann über die Molekulargrösse der Eiweisskörper dargethan. Dieselben erhielten mit

1) F. Krafft, Ber. 27, 1747, 1894, 28, 2556, 1895, 29, 1328, 1896.

Hilfe der Gefrierpunktserniedrigungsmethode Resultate, die durchaus mit denen übereinstimmen, die man auch auf andere Weise für das Molekulargewicht der Eiweisskörper erhalten hat.¹⁾

Mit Zunahme der Koncentration nähern sich die Theilchen der Form des festen Zustandes, indem das Lösungsmittel nicht mehr genügend dissociirend zu wirken vermag. Das Gleiche gilt für die Anwendung gröberer Theilchen. Bei diesen wird der dissociirenden Kraft der Lösungsmittel ein natürliches Hinderniss gesetzt in der Unmöglichkeit, seinen Einfluss bis in das Innere der gröberen Theilchen auszudehnen. Wir erhalten Suspensionen.

Eigentlich darf man also nur die beiden letzten Möglichkeiten als echt kolloidale Lösungen anerkennen.

2. Kriterien für kolloidale Lösungen.

Hinsichtlich der kolloidalen Lösungen verschiedener Metallsulfide haben Spring und Winssinger festgestellt, dass dieselben theils mikroskopisch sichtbare Theilchen enthalten, theils, wo das Mikroskop keine Auskunft mehr giebt, die Gegenwart suspendirter Theilchen durch das „Tyndall'sche Experiment“ nachweisbar ist, d. h. durch die Polarisation des von diesen Theilchen reflektirten Lichtes, wenn ein intensiver Lichtbündel in die Flüssigkeit geleitet wird.

H. Picton und E. Lindner²⁾ untersuchten verschiedene kolloidale Lösungen mit Hilfe der Durchlässigkeit durch eine poröse Thonzelle und das Tyndall'sche Experiment; sie erhielten folgende Resultate:

	Filtration durch Thonzellen.	Tyndall'sches Experiment.
Kolloidales Ferrihydroxyd,	diffundirt nicht,	positiv,
Kieselsäure (salzsauer),	diffundirt,	negativ,
Molybdänsäure,	diffundirt,	negativ,
Cellulose,	diffundirt,	positiv,
Stärke,	diffundirt nicht,	positiv,
Kongoroth neutral,	diffundirt nicht,	positiv,
sauer,	diffundirt nicht,	positiv,
alkalisch,	diffundirt,	negativ,
Oxyhämoglobin,	diffundirt nicht,	positiv,
Kohlenoxydhämoglobin,	diffundirt nicht,	positiv.

¹⁾ Vgl. hierzu W. Vaubel, Die Molekular-Grösse der Eiweisskörper. Journ. pr. Ch. **60**, 55, 1899.

²⁾ H. Picton u. E. Lindner, Journ. Chem. Soc. 148, 1892; vgl. hierzu C. E. Linebarger, Sill. Amer. Journ. **43**, 218, 1892; K. Stoeckl u. L. Vanino, Zeitschr. physik. Ch. **30**, 111, 1899.

H. Picton und E. Lindner beobachteten auch beim Durchsenden eines Stromes von 8 Volt eine Abstossung von Schellack an der Kathode, von Eisenhydroxyd, Hämoglobin, Magdalaroth an der Anode.

3. Kolloidale Metall-Lösungen.

Kolloidale Silberlösungen sind als solche zuerst von Muthmann¹⁾ mit Bestimmtheit charakterisirt worden. Weiterhin wurde das kolloidale Silber untersucht von Carey Lea²⁾, von C. Barus und E. A. Schneider³⁾. Letztere glauben annehmen zu dürfen, dass das kolloidale Silber aus äusserst fein zertheilten Partikelchen normalen Silbers bestehe, welche infolge der Zähigkeit des Lösungsmittels dauernd schwebend erhalten werden. Durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wird es koagulirt. Dargestellt wird es durch Reduktion von salpetersaurem Silber mit einem Gemisch von Eisenvitriol und Natriumcitratlösung und dann dialysirt. Kolloidales Silber lässt sich in Alkohol erhalten, wenn man die wässrige Lösung in Alkohol dialysiren lässt. Die alkoholische Lösung ist grün⁴⁾. Inbezug auf die Leitfähigkeit hat A. Oberbeck gearbeitet.

Die kolloidalen Goldsulfide untersuchte E. A. Schneider⁵⁾. Frisch gefälltes Aurosulfid giebt beim Auswaschen mit Wasser eine kolloidale Lösung. Golddisulfid, Au_2S_2 , wird durch Kochen mit Cyankaliumlösung und nachher folgendes Auswaschen mit Wasser kolloidal.

Kolloidale Goldlösungen sind von Zsigmondy⁶⁾ sowie K. Stoeckl und L. Vanino⁷⁾ dargestellt worden. Ersterer benutzte Formaldehyd bei Gegenwart von Pottasche zur Darstellung derselben, die letzteren verwendeten Phosphor, das bereits von Faraday angewendet wurde.

Kolloidale Wismuthlösungen stellten Vanino und Treubert sowie Lottermoser dar.

Kolloidales Quecksilber und Kupfer wurde ebenfalls von letzterem dargestellt.

Zur Darstellung kolloidaler Metall-Lösungen verwendet

1) W. Muthmann, Ber. **20**, 983, 1887.

2) Carey Lea, Am. Journ. of Scienc. **37**, 476, 1889, **38**, 47, 129, 237, 241, 1889, **41**, 179, 1891.

3) C. Barus u. E. A. Schneider, Zeitschr. physik. Ch. **8**, 279, 1891; E. A. Schneider, Ber. **24**, 3370, 1891, **25**, 1164, 1892, **25**, 1281, 1892, **25**, 1440, 1892.

4) A. Oberbeck, Wied. Ann. **47**, 1892.

5) E. A. Schneider, Ber. **24**, 2241, 1891.

6) R. Zsigmondy, Liebigs Ann. **301**, 29; Zeitschr. physik. Ch. **33**, 62, 1900; vgl. auch dessen Vortrag bei dem Kongress der Deutsch. elektrochem. Ges. zu Würzburg, Mai 1902.

7) K. Stoeckl u. L. Vanino, Zeitschr. physik. Ch. **30**, 98, 1899, **34**, 378, 1900.

G. Bredig¹⁾ eine Methode, die er aus der von Hittorf und Faraday gemachten Beobachtung ableitete, dass Metallelektroden in Vakuumröhren und in elektrischen Lichtbogen eine Zerstäubung erleiden. Indem er den elektrischen Lichtbogen zwischen zwei Golddrähten unter Wasser unter Anwendung von 30—40 Volt und 6—10 Amp. erzeugt, erhielt er durch Zerstäubung der Kathode je nach Umständen prächtig purpurrothe oder dunkelblaue Flüssigkeiten, welche bei monatelangem Stehen sich nicht entfärbten, durch Papier oder Pukall'sche Thonzellen sich klar filtriren liessen und die sonstigen Eigenschaften einer kolloidalen Goldlösung zeigten.

Auch zwischen Silber- und Palladiumdrähten wurden filtrirbare, kolloidale, tiefbraune, metallhaltige Flüssigkeiten erhalten.

Die Zerstäubung von Metallen durch den Lichtbogen war bereits vorher Gegenstand der Untersuchung von Tichomiroff und Lidoff gewesen, ohne dass diese Forscher jedoch die entstehenden Pseudolösungen beschrieben hätten.

Mit Hilfe der Zerstäubungsmethode gelang es Bredig kolloidales Kadmium darzustellen.

4. Wirkliche Grösse der Kolloide.

Ueber die wirkliche Grösse der in kolloidalen oder Pseudolösungen befindlichen Theilchen hat C. A. Lobry de Bruyn²⁾ eine Beobachtung angestellt.

Optische Erwägungen lassen schliessen, dass die kleinsten Theilchen, welche die Eigenschaft haben, zurückgeworfenes Licht zu polarisiren und blauviolette Färbung auftreten zu lassen, 50—100 mal kleiner als die Wellenlänge des Lichtes sein müssen. Mehrere kolloidale Lösungen haben nun die Eigenschaft, gewöhnliches Licht bei seitlicher Reflexion zu polarisiren, und die Verschiedenheit der Färbungen, welche einige derselben zeigen, wird auf die Grössenverschiedenheit der in Lösung befindlichen Theilchen zurückgeführt. Ist die mittlere Wellenlänge des Lichtes $0,5 \mu$, so wäre der Durchmesser der Theilchen somit 5—10 $\mu\mu$. Da nach den Untersuchungen von Abbé und auch Helmholtz infolge der Beugung des Lichtes an den Rändern kleiner Körper mindestens $0,0002 \text{ mm} = 0,2 \mu\mu$ Durchmesser besitzen muss, so müssten also derartige grosse Moleküle noch als selbständige Körper beobachtbar sein.

Die für Stärke auf kryoskopischem Wege gefundene Molekulargrösse

¹⁾ G. Bredig, Zeitschr. angew. Ch. **1898**, Nr. 41; Zeitschr. physik. Ch. **32**, 128, 1900.

²⁾ C. A. Lobry de Bruyn, Rec. des travaux chimiques des Pays-Bas **19**, 251, 1900; Chem. Ctrbl. **1901**, I, 160.

beträgt 25000, für Albumin 13000—14000¹⁾, Gelatine 5000, Gummi 3000 bis 4000, Inulin 2200. Neuerdings ist nun auf rein chemischem Wege von Brown und Miller das Molekulargewicht der Stärke zu 32500 und dasjenige des Dextrins zu 6500, ferner von Rodewald und Kathein das Molekulargewicht der Stärke zu 32700 ermittelt worden. Nach den Berechnungen von van der Waals beträgt der Durchmesser eines Gasmoleküls 0,1—0,3 $\mu\mu$, nach Jäger der Durchmesser des Chlormoleküls 0,66 $\mu\mu$. Hiernach besitzt also das Stärkemolekül im Mittel die 1000 fache Grösse oder einen 10 fachen Durchmesser, also etwa 5 $\mu\mu$, ein Werth, der mit dem vorher erhaltenen gute Uebereinstimmung zeigt.

5. Quellungserscheinungen.

Hinsichtlich der Quellungserscheinungen kann man zwischen zwei Ansichten unterscheiden. Die eine, welche Chevreul (1821), Liebig (1848) und Ludwig (1849) vertreten haben, sieht die Substanz des quellbaren Körpers nicht als homogen, sondern als von einem System feinsten, mit Luft erfüllter Poren oder Porenkanälchen durchsetzt an, deren Erfüllung und gleichzeitige Erweiterung durch die eindringende Quellungsflüssigkeit die Volumvergrößerung beim Quellungs Vorgang hervorruft. Nach Nägeli dagegen sollte die Quellung ein analoger Vorgang, wie die Lösung fester Körper in Flüssigkeiten sein. Bei den Lösungen wird eine Anziehung zwischen den Molekülen des gelösten Körpers und des Lösungsmittels als Ursache angenommen. Ebenso glaubt auch Nägeli, dass bei der Quellung eines Körpers jedes Molekül oder jede Gruppe desselben (Micellen) mit einer Hülle von Wassermolekülen sich umgibt, welche durch die spezifische Anziehung dieser Micellen festgehalten wird.

Eine der ersterwähnten Annahme nahestehende entwickelte O. Bütschli¹⁾.

„Nach der Annahme desselben besitzen die quellbaren Körper eine mikroskopisch feine, schaumartige Wabenstruktur, deren Waben bei dem Quellungs Vorgang sich allmählig mit Flüssigkeit füllen, und durch deren hierbei stattfindende, fortschreitende Ausdehnung die beim Quellen zu beobachtende Volumzunahme bewirkt wird. In diesem Zustande ist dann in der That vielfach die Wabenstruktur nachzuweisen. Der Durchmesser ist nicht über 1 μ gross und die natürlich nicht direkt zu messende Dicke der sie trennenden Lamellen kann auf etwa 0,1 μ geschätzt werden. Beim Austrocknen eines gequollenen Körpers greift dann gewöhnlich eine mehr

1) Vgl. hierzu jedoch die Arbeit von Bugarszki und Liebermann l. c., welche fanden, dass dem Albumin die Molekulargrösse 6500 zukommt, was auch mit anderen Berechnungen übereinstimmt.

2) O. Bütschli, Abh. Ges. Wiss. Göttingen. **11**, 1896; Naturw. Rundsch. **11**, 624, 1896; vgl. auch H. Rodewald, Zeitschr. physik. Ch. **33**, 593, 1900.

oder weniger glasig-durchsichtige, scheinbare strukturlose Beschaffenheit Platz und eine Wahrnehmung des wabigen Baues ist in diesem Zustande meist unmöglich. Dies erklärt sich aus der Verdunstung der die feinen Maschen- und Wabenräume erfüllenden Flüssigkeit und dem dann erfolgenden Zusammenschrumpfen dieser Räume, die bei erneuter Quellung selbstverständlich sich genau wie früher wieder mit Flüssigkeit anfüllen. Da beim Austrocknen an Stelle des glasig-durchsichtigen Zustandes gelegentlich ein undurchsichtiger zu bemerken war, wobei die Substanz weiss erschien, ohne dass sie zusammenschrumpfte und an Volum verlor, so war anzunehmen, dass hier das Zusammensinken der Waben verhindert und für die verdunstende Flüssigkeit Luft in dieselbe eingedrungen sein müsse“.

„Bütschli versucht diese Vorstellung, die sich konsequent aus der Voraussetzung eines wabig-zelligen Baues für quellbare Substanzen ergibt, experimentell zu beweisen, um eventuell damit eine weitere Stütze für seine Wabentheorie zu erbringen. Da das Zusammenschrumpfen beim Eintrocknen wesentlich durch den Luftdruck verursacht wird, der in dem Maasse, wie die Flüssigkeit aus dem Inneren der Waben verdunstet, deren ausserordentlich dünne Wände zusammengepresst, so musste es, die Richtigkeit der Theorie vorausgesetzt, möglich sein, durch Aufheben oder Vermindern des Luftdruckes oder durch Bedingungen, welche die Wabenwände widerstandsfähiger machen, beim Eintrocknen solcher Körper Luft in die Waben einzuführen und sie undurchsichtig weiss zu machen. Dieser Zustand liess sich in der That experimentell an Hühnereiweiss, vornehmlich aber an Gelatine- oder Agargallerte darstellen, schon wenn man diese Substanzen in Chloroform, Terpentinöl, besonders aber in Xylol überführte und sie dann in freier Luft austrocknen liess. Erfolgreicher liess sich experimentiren, und dann war auch Alkohol als Quellungsflüssigkeit verwendbar, wenn die Austrocknung unter der Luftpumpe oder im Wärmeschrank vor sich ging. Ein Versuch, welcher ermitteln sollte, ob der Luftdruck ebenso wie bei der Eintrocknung irgend welchen Einfluss ausübe, also vielleicht eine stärkere Quellung verursache, zeigte für letztere Vermittlung keine Bestätigung.“

„Bemerkenswerth ist noch, dass von quellbaren Körpern Flüssigkeiten imbibirt werden können, in denen dieselben eigentlich gar nicht quellbar sind. Trockene Gelatine und Agar sind in wasserfreiem Alkohol, Chloroform oder Xylol nicht quellbar, trotzdem aber nahmen sie ansehnliche Quantitäten dieser Flüssigkeiten bei geeigneten Manipulationen auf. Diese Thatsache lässt sich nur so erklären, dass es sich hier um das Anfüllen eines bei quellbaren Körpern vorhandenen Hohlraumes oder Waben-systems aus fester Substanz handeln muss.“

„Die Unsichtbarkeit der Waben während des Trockenzustandes quellbarer Körper ist durch das Zusammenschrumpfen und durch ihre Kleinheit

erklärlich, dass man sie aber im gequollenen Zustande selbst mit den stärksten Vergrößerungen nicht wahrnimmt, diese Thatsache ist in dem geringen Unterschiede in der Lichtbrechung zwischen Lamellensubstanz und der die Hohlräume erfüllenden Flüssigkeiten begründet.“

„Die Ursache, dass viele Substanzen mit wabigem Bau nicht quellbar sind, findet Bütschli hauptsächlich in der Verschiedenheit des sie zusammensetzenden Grundwerkes, welches bei quellbaren Körpern durch die Quellungsflüssigkeit dehnbar und biegsam wird, bei den erstgenannten dagegen nicht. Bei der Quellung wird wahrscheinlich ein Theil der Quellungsflüssigkeit von der Substanz des quellenden Körpers aufgenommen, und es wäre möglich, hierbei eine chemische Verbindung zwischen der Quellungsflüssigkeit und dem quellenden Körper, und speciell für die im Wasser quellenden Körper, eine Hydratbildung der Substanz anzunehmen.“

„Bei denjenigen quellbaren Körpern, welche sich im gequollenen Zustande beim Erwärmen verflüssigen (Gelatine, Agar-Agar u. a.) beruht diese Erscheinung wahrscheinlich darauf, dass die wasserhaltige Substanz der Wabenwände bei einer gewissen Temperatur schmilzt und in diesem flüssigen Zustande sich mit Wasser mischt. Somit entsteht bei höherer Temperatur eine völlig flüssige Lösung der Substanz. Bei der Abkühlung tritt zu einem gewissen Zeitpunkt wieder eine Entmischung ein, hierbei sondern sich zwei Lösungen von einander, eine aus viel Wasser und wenig Substanz, die zweite aus viel Substanz und wenig Wasser bestehend. Die letztere erstarrt hierauf, um als festes Gerüst die erstere, flüssig bleibende Lösung in seine Wabenräume einzuschliessen.“

4. Feste Lösungen.

1. Wesen der festen Lösungen.

Man kann nach van't Hoff¹⁾ eine feste Lösung auffassen als einen festen homogenen Komplex von mehreren Körpern, deren Verhältniss unter Beibehaltung der Homogenität wechseln kann. Die gegenseitige Löslichkeit fester Körper ist durchweg kleiner als bei flüssigen, jedoch sind auch bei festen Körpern zahllose Fälle gegenseitiger Löslichkeit bekannt.

Hierzu sind vor allem die isomorphen Mischungen zu rechnen, die sich nach O. Lehmann²⁾ erweitern zu den sog. Mischkrystallen, die, obwohl sie homogen sind, doch aus ganz verschiedenen krystallisirenden Bestandtheilen bestehen. „Solche Mischkrystalle bildet z. B. Chlorammonium mit den Chloriden von Eisen, Mangan, Nickel,

1) J. H. van't Hoff, Zeitschr. physik. Ch. 5, 322, 1890.

2) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 12, 391.

Kobalt und mit Roseokobaltchlorid ($\text{CoCl}_3, 5 \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$). Eisenchlorid wird aufgenommen von Ammonium-, Caesium-, Thallium-, Lithium- und Kupferammoniumchlorid; im ersteren Falle bilden sich bei genügendem Eisenchloridgehalt auch Doppelsalzkrystalle, die jedoch von den Mischkrystallen scharf zu unterscheiden sind. Die Mischbarkeit von Tetramethyl- und -äthylammoniumjodid mit Chrysoidinchlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NNC}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$, HCl, würde man auch nicht von vornherein vermuthen, und dass Chiondihydroparadikarbon-, Succinylloberstein-, Dioxychinondikarbon- und Tetraoxybenzolparadikarbonsäureester dasselbe zu thun vermögen, liess sich ebenfalls weder aus Krystallform noch Konstitution schliessen.“

„An diese Mischkrystalle, worin schon ganz Verschiedenes zusammen fest und homogen, als feste Lösung also, auftritt, schliesst sich eine dritte Gruppe an, worin vom Mitkrystallisiren überhaupt, auch ohne Isomorphie, kaum noch die Rede sein kann. Es handelt sich um eine grosse Menge farbig krystallisirender Mineralien, wo die Grundmasse farblos ist, wie bei Quarzen u. s. w. und wo die optische Untersuchung völlige Homogenität beweist. Zahllose ähnliche Beispiele wären anzuführen¹⁾, wie die Gläser und hyalinen Mineralien.“

E. A. Schneider¹⁾ führt das Mitfällen von Substanzen durch dieselben sonst nicht fällenden Körper, das sogen. Mitreissen auf die Bildung fester Lösungen zurück, wie z. B. das Mitausfällen des Magnesiumhydroxyds beim Fällen von Aluminiumhydroxyd durch Ammoniak aus magnesiumsalzhaltiger Lösung, das Mitausfällen von Eisensalz beim Fällen von Schwefelsäure u. s. w.

2. Beispiele für feste Lösungen.

Bei der Bildung der festen Lösungen mag sowohl der Isomorphismus wie auch die chemische Konstitution in Frage kommen. Beide Ursachen sind etwas näher in Betracht gezogen in den Arbeiten von F. W. Küster²⁾ und G. Ciamician²⁾.

E. Beckmann³⁾ führte die zu hohen Molekulargewichte, welche man bei der Bestimmung des Jodes in Benzollösung enthält, auf die Bildung fester Lösungen zurück und wies das Entstehen derselben durch Analyse der abgeschiedenen Krystalle nach.

Weitere feste Lösungen hat G. Bruni⁴⁾ festgestellt zwischen Pyridin und Piperidin mit Benzol, dann zwischen Benzol und Phenol, wenn die

1) E. A. Schneider, Zeitschr. physik. Ch. **10**, 425, 1892.

2) F. W. Küster, Zeitschr. physik. Ch. **8**, 585, 1890; G. Ciamician **13**, 1, 1894; F. Garrelli u. G. Ciamician, *ibid.* **21**, 113, 1896.

3) E. Beckmann, Zeitschr. physik. Ch. **17**, 107, 1895, **21**, 239, 1897, **22**, 609, 1897.

4) G. Bruni, Gazz. chim. ital. **28**, I, 1, 1898.

erstgenannten Stoffe in den letzteren gelöst und dann die Gefrierpunkte bestimmt wurden.

In Betreff des Verhaltens von Nitrokörpern in Ameisensäure beobachteten G. Bruni und P. Berti¹⁾, dass bei aromatischen Nitrokörpern ein Wasserstoffatom in Benzolkern unsubstituiert sein muss, wenn sie in Ameisensäure dissociirt sein sollen. Die Untersuchung erstreckte sich auf Trinitromesitylen einerseits, anderseits Dinitromesitylen und Trinitro-p-xylo. Die beiden letztgenannten wurden nach der Siedepunktmethode untersucht, da sie bei niedriger Temperatur in Ameisensäure fast unlöslich sind. Zwischen dem stark dissociirten o-Nitrochlorbenzol und der Ameisensäure bildet sich, wie nachgewiesen wurde, keine Doppelverbindung.

Auch der Färbeprocess ist als feste Lösung angesehen worden und zwar von O. N. Witt²⁾, der sich dabei auf folgende Thatsachen stützt: Rhodaminlösungen fluoresciren, festes Rhodamin nicht, wohl aber fluorescirt mit Rhodamin gefärbte Seide. Weiterhin vergleicht er das Ausziehen der Flotte durch die Faser mit dem Ausschütteln gewisser Stoffe aus wässriger Lösung durch Aether. Diese Auslaugung wird auf das Färben der Beizenfarbstoffe übertragen.

G. v. Georgievicz³⁾ ist mit dieser Annahme nicht einverstanden; er bringt jedoch selbst einige Beweise dafür, denn er beobachtet, dass beim Färben von Seide mit Indigkarmin sich das Verhältniss zwischen der Concentration s in der Seide und w in der Farbstofflösung durch die Formel $\frac{\sqrt{w}}{s} = \text{konst.}$ darstellen lässt, wodurch aber auch bewiesen ist, dass die Molekulargrösse des Farbstoffes in Seide und Flotte eine verschiedene ist.

3. Kryohydrate.

Nach den Untersuchungen von Rudberg, Heintz und Schaffgotsch sind es speciell die Bearbeitungen von Guthrie⁴⁾, von Pfaundler⁵⁾, Offer⁶⁾ und Roloff⁷⁾, welche über diese Verbindungen Klarheit geschaffen haben. Pfaundler war der erste, der die kryohydratischen

1) G. Bruni u. P. Berti, Rend. della R. Accad. dei Linc. Heft 12, 393, 1900; Ref. Zeitschr. physik. Ch. **38**, 382, 1901.

2) O. N. Witt, Färber-Ztg. **1**, 1890/91; vgl. auch G. C. Schmidt, Zeitschr. physik. Ch. **15**, 56, 1895.

3) G. v. Georgievicz, Wiener Akad. Ber. **103**, 1894, Chem. Ztg. **25**, 1902.

4) Guthrie, Wied. Ann. Beibl. **1**, 1, 1877.

5) Pfaundler, Ber. **10**, 2223, 1878.

6) Offer, Wien. Akad. Ber. (2) **81**, 1058, 1880.

7) M. Roloff, Zeitschr. physik. Ch. **17**, 325, 1895, in dessen Arbeit auch die Litteratur ausführlich wieder gegeben ist, und der ich nachstehend folge.

Verhältnisse aus einem Zusammentreffen von Erscheinungen der Gefrierpunktserniedrigung und der Löslichkeitsabnahme erklärte, und Offer führte den Nachweis, dass die Kryohydrate keine chemischen Verbindungen, sondern rein mechanische Gemenge von Salz und Eispartikelchen sind.

„Setzen wir zu einer Portion Wasser successive wachsende Mengen eines beliebigen Salzes, so sinkt der Erstarrungspunkt des Gemisches nach dem Blagden'schen Gesetze dem Salzgehalte nahezu proportional. Werden

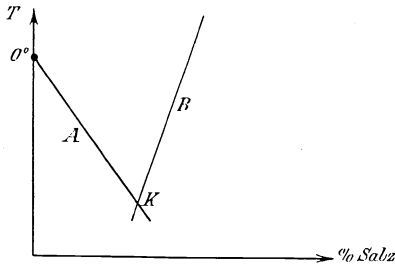


Fig. 28.

die Gefriertemperaturen als Ordinaten, die Procent-Salzgehalte als Abscissen aufgetragen, so erhalten wir also etwa die nebenstehend verzeichnete Gefrierpunktserniedrigungskurve A (Fig. 28). Fast allgemein nimmt aber nun die Löslichkeit des Salzes mit der Temperatur ab, wir werden daher nicht in infinitum weitere Salz-mengen eintragen können, um den Gefrierpunkt zu erniedrigen, sondern

es wird der Fall eintreten, dass die Lösung gerade durch die Salzmenge gesättigt wird, die ihren niedrigen Gefrierpunkt bedingt. Alle weiteren Versuche, durch Salzzusatz die Temperatur zu erniedrigen, bleiben erfolglos, weil das Salz nicht in Lösung geht. Wollen wir den Salzüberschuss zur Auflösung bringen, so müssen wir durch Erwärmen der Lösung ihre Fähigkeit, Salz aufzunehmen, erhöhen, um so mehr, je grösser die zu lösende Salzmenge ist. Wir erhalten so eine mit dem Salzgehalte ansteigende Kurve, die sogen. Löslichkeitskurve B. Der kryohydratische Punkt K stellt sich also als der Schnittpunkt der Gefrierpunktserniedrigungskurve und der Löslichkeitskurve dar. Den übersättigten Lösungen entspricht die Fortsetzung der Kurve A, den unterkühlten Lösungen die Fortsetzung der Kurve über den Schnittpunkt K hinaus. In einigen Fällen lassen sich diese instabilen Kurvenstücke experimentell verificiren, wodurch dann der kryohydratische Punkt besonders eklatant als Schnittpunkt gekennzeichnet wird.“

„Aus dem Doppelcharakter der beiden Kurven ergaben sich zwei Methoden zur experimentellen Fixirung derselben:

1. Wir können die Gefrierpunktserniedrigungen messen, welche durch die erste Komponente in der zweiten, und umgekehrt durch die zweite in der ersten hervorgebracht werden.

2. Wir können die Abhängigkeit beider Löslichkeiten von der Temperatur bestimmen.

Untersuchungen sind in dieser Richtung von Roloff, von Miolati¹⁾ ausgeführt worden für die Gemische:

Naphtalin + Phenanthren,
 „ + Diphenylmethan,
 „ + Anthracen,

und von Br. Pawlewski²⁾ für

Acenaphten + Benzil,
 Menthol + p-Toluidin,
 o-Nitrophenol + p-Toluidin,
 Thymol + Benzophenon,
 Kampher + Menthol,
 Kampher + Chloressigsäure,
 Menthol + Chloralhydrat.

Roloff³⁾ hat folgende Verhältnisse untersucht, bei denen die Zusammensetzung des Kryohydrats gleich angegeben ist.

5,1	0/0	Benzoësäure + Benzol,	bei Schmelzp. + 4,2 ⁰ ,
36,1	„	Essigsäure + Benzol,	„ „ — 8,8 ⁰ ,
—	„	Naphtalin + Thymol,	„ „ —
30,1	„	Naphtalin + Diphenylamin,	„ „ 32,45 ⁰ .

Hierbei zeigte sich die auffallende Erscheinung, dass eine grosse Anzahl der Kurven sich als gerade Linien darstellen, und zwar theils bei Berechnung der Konzentration nach Gewichtsprocenten (Kurven von Guthrie, Roloff), theils bei Berechnung nach Molekularprocenten (Miolati, Pawlewski). Besonders in einigen Fällen (Essigsäure + Benzol) ist die geradlinige Gestalt so ausgeprägt, dass sie wohl kaum auf reinem Zufall beruhen kann. Leider ist die Theorie der concentrirten Lösungen gegenwärtig noch zu wenig entwickelt, als dass eine theoretische Diskussion dieser Erscheinung Erfolg verspräche. Von der Gestalt der übrigen Kurven lässt sich nur aussagen, dass dieselben fast ausnahmslos so gekrümmt sind, dass die konkave Seite der Konzentrationsaxe zugewandt ist.“

Weitere Untersuchungen Roloff's betreffen den Einfluss des äusseren Druckes auf Kryohydrate, sowie den Einfluss fremder Zusätze auf die kryohydratischen Erscheinungen.

Unter Berücksichtigung der Arbeiten Schreinemakers⁴⁾ findet Bruni⁵⁾ bei der Untersuchung von Salzgemischen, dass ein Doppelsalz eine völlig andere kryohydratische Temperatur zeigt als die Komponenten, z. B.

K_2SO_4 , $ZnSO_4$ —1,0⁰, K_2SO_4 —1,55⁰, $ZnSO_4$ —6,4⁰.

1) A. Miolati, Zeitschr. physik. Ch. **9**, 649, 1892.

2) Br. Pawlewski, Anzeiger d. Akad. d. Wiss. zu Krakau, Mai 1893.

3) Vgl. hierzu auch A. Dahms, Wied. Ann. **54**, 486, 1895.

4) F. Schreinemakers, Zeitschr. physik. Ch. **9**, 57, 1892, **11**, 75, 1893.

5) G. Bruni, Gazz. chim. ital. **27**, I, 537, 1897.

Jeder Komponent erniedrigt also die Temperatur des Doppelsalz-kryohydrates.

Bei zwei völlig isomorphen Salzen variiert die kryohydratische Temperatur je nach dem Mischungsverhältniss kontinuierlich zwischen den kryohydratischen Temperaturen der Komponenten. Als Beispiel wird ZnSO_4 ($-6,4^\circ$) und MgSO_4 ($-5,2^\circ$) gewählt.

Bei Mischungen von drei nicht isomorphen und sich nicht zu Doppelsalzen vereinigenden Salzen liegt die kryohydratische Temperatur tiefer als die jedes der möglich binären Kryohydrate. Folgende Tabelle giebt hierfür den entsprechenden Beleg.

	Kryohydratische Temp.	Kryohydratische Conc. (gr Salz in 100 gr H_2O)		
		KCl	KNO_3	K_2SO_4
KCl	$-10,8^0$	24,9	—	—
KNO_3	$-2,85$	—	12,6	—
K_2SO_4	$-1,55$	—	—	7,4
KCl, KNO_3	$-11,5$	24,5	4,5	—
KCl, K_2SO_4	$-10,9$	24,2	—	1,4
KNO_3 , K_2SO_4	$-3,3$	—	9,1	5,2
KCl, KNO_3 , K_2SO_4	$-11,55$	24,5	4,5	1,3

4. Diffusion bei festen Lösungen.

In gleicher Weise wie bei den gasförmigen und flüssigen Körpern vermögen auch die festen Körper Diffusionserscheinungen zu zeigen. Nur sind diese Vorgänge dem Aggregatzustande entsprechend langsamer. Solche Erscheinungen sind z. B. das Eindringen von Kohlenstoff in Eisen bei der Darstellung des Cementstahls. Colson¹⁾, der diese Erscheinungen untersuchte, beobachtete gewisse Gesetzmässigkeiten in Bezug auf die Zeit und die Vertheilung des diffundirenden Stoffes, die mit den bei Flüssigkeiten beobachteten verglichen werden können. Wie Kohlenstoff verhält sich auch Calcium.

„Die schlagendsten Beweise liefern schliesslich Beobachtungen, wo nicht an chemische Wirkung als Ursache der Diffusion zu denken ist, wie beim Eindringen von Kohlenstoff in Porcellan. Niolle²⁾ beobachtete dasselbe bei Tiegeln, die in Graphit erhitzt wurden, während Sydney Marsden³⁾ dabei den Kohlenstoff die Schale gänzlich durchdringen sah und dessen Anwesenheit analytisch feststellte. Auch in der Galvanoplastik spielen derartige Erscheinungen eine für die Praxis wichtige Rolle⁴⁾. Nicht

1) Colson, Compt. rend. **93**, 1074, **94**, 26.

2) Niolle, Compt. rend. **94**, 28.

3) Sydney Marsden, Proc. Edinb. Soc. **10**, 712.

4) Vgl. Langbein, Vollst. Handbuch der galv. Metallniederschläge. 1889. S. 123, 124.

nur dringt während der Bekleidung der Niederschlag ins Grundmetall, wie es Gore z. B. beim Platin fand, das nach Fortnahme der angebrachten Kupferschicht bis ins Innere kupferhaltig geworden war, sondern auch nach der Operation schreitet das Eindringen weiter, und schwach verkupferte Zinkgegenstände werden dadurch allmählig weiss. Dass es sich dabei thatsächlich um Eindringen handelt, geht daraus hervor, dass Lackbekleidung dem Verblässen nicht vorbeugt, und die Analyse eine allmähliche Zunahme des Zinkgehaltes im Innern des Kupfers nachweist“.

„Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass die vereinte Wirkung von Löslichkeit und Diffusion den Transport durch feste Körper ermöglicht, nicht nur von Gasen, wie Wasserstoff durch Metalle, wobei dann noch immer an Porosität gedacht werden kann, sondern auch von festen Körpern. In dieser Beziehung fand z. B. Colson, dass Platin, allseitig von siliciumfreier Kohle umgeben, im Tiegel erhitzt, aus letzterem dennoch Silicium aufnimmt, das also durch die Kohle übergeführt worden ist“ (van't Hoff l. c.)

Dass bei der Einwirkung des elektrischen Stromes Wanderungen eintreten können, haben Helmholtz und Warburg für Glas dargethan. Besonderes Interesse verdienen noch die Beobachtungen O. Lehmann's¹⁾, wonach ein Stück Silber, das in Jodsilber befindlich ist, je nach der Richtung des durch zwei Silberelektroden vermittelten Stroms in dem einen oder anderen Sinne bewegt wird, indem sich auf der einen Seite Silber ansetzt und auf der anderen weggenommen wird.

5. Diffusion fester Metalle²⁾.

Bereits 1820 haben Faraday und Stodart gezeigt, dass Platin sich mit Stahl legirt bei einer Temperatur, bei welcher der Stahl selbst nicht geschmolzen ist. Hierbei wiesen sie auf die Wichtigkeit der Bildung der Legirungen durch Cementirung, d. h. durch die Vereinigung fester Metalle hin.

Im Jahre 1863 sprach Graham die Ansicht aus, dass die „drei Zustände der Materie, der flüssige, feste und gasförmige, wahrscheinlich in jeder flüssigen oder festen Substanz vorkommen, dass aber einer vorherrscht vor den anderen“.

Die Arbeit von Spring über die Blei-Zinnlegirungen zeigte, dass die Moleküle auch nach dem Festwerden einen bestimmten Grad von Beweglichkeit behalten haben, sowie dass Legirungen entstehen können entweder durch starke Pressung der fein vertheilten Metallbestandtheile bei gewöhnlicher Temperatur (1882) oder durch die Vereinigung harter Metall-

¹⁾ O. Lehmann, Wied. Ann. **38**, 396.

²⁾ Vgl. W. C. Roberts-Austen, Proc. Roy. Soc. **49**, 281, 1896; Naturw. Rundsch. **11**, 390, 1896.

massen, die aneinander gebracht werden bei Temperaturen, die von 180° bei Blei und Zink variiren; Zinn schmilzt bei 227° und Zink bei 415° .

„Die Versuche über die Diffusion der festen Metalle wurden von Roberts-Austen in derselben Weise ausgeführt wie die bei flüssigen Metallen, nur wurde das Gold, welches zur Prüfung gewählt worden war, auf dem Boden eines festen Bleicylinders angebracht anstatt eines flüssigen. In der ersten Reihe von Versuchen wurden die 70 mm langen Bleicylinder entweder mit Gold oder einer reichen Legirung von Gold mit Blei an ihrer Grundfläche bei einer Temperatur von 251° , welche 75° unter dem Schmelzpunkte des Bleis liegt, 31 Tage lang erhalten. Am Ende dieser Zeit wurde das feste Blei in Theile zerschnitten, und die Menge Gold, die in jeden derselben hineindiffundirt war, wurde in gewöhnlicher Weise bestimmt. Andere Versuche folgten, in denen das Blei bei 200° gehalten wurde und bei verschiedenen niedrigeren Temperaturen bis hinab zu der des Laboratoriums. Die Resultate waren folgende:

Diffusionsfähigkeit des Goldes

in flüssiges Blei bei 550°	3,19	<u>K₀</u>
„ festes „ „ 251°	0,03	„
„ „ „ „ 200°	0,03	„
„ „ „ „ 165°	0,004	„
„ „ „ „ 100°	0,00002	„

„Wenn reine Flächen von Blei und Gold im Vakuum bei einer Temperatur von nur 40° vier Tage lang zusammengehalten wurden, vereinigen sie sich fest und können nur getrennt werden durch Anwendung einer Belastung gleich einem Drittel der Bruchfestigkeit des Bleies selbst“.

Die Diffusionsfähigkeit des festen Goldes in festes Silber oder Kupfer bei 800° ist von derselben Ordnung wie die von Gold in festes Blei bei 100° .

Von Interesse ist die relativ lausame Diffusionsgeschwindigkeit des Platins im Vergleich zum Gold. Sie deutet darauf hin, dass ersteres ein complicirteres Molekül besitzt als letzteres.

Nebestehende Fig. 29 giebt die Resultate der Diffusion von Platin und Gold in flüssiges Blei während 24 Stunden wieder. Die Säulen A und B repräsentiren die Länge und Durchmesser der Säulen flüssigen Bleies, die Kugeln in demselben sind etwas kleiner als die Klümpchen Gold und Platin, die aus den von den horizontalen Linien begrenzten Abschnitten der Bleisäule gewonnen werden, nachdem das Metall erstarrt ist. Die Kurven stellen die Diffusionsfähigkeit von Gold bezw. Platin dar, wobei die Ordinaten die Abstände in der Richtung des Diffusionsstromes, die Abscissen die Konzentrationen darstellen. Dem Gold und dem Platin entsprach in Gestalt von Bleilegirungen die Länge a d und die Anfangs-

konzentration entsprach $a c$, so dass die Fläche $a c e d$ die gesammte Menge angewendeten Goldes oder Platins darstellt, die ursprünglich unter der Linie $d e$ sich befand. Die vollständig beendete Diffusion würde durch die Fläche $a b g f$ dargestellt sein, die $a c e d$ gleich ist. Nach dem Ende des Versuchs stellt $a y x f$ die Vertheilung des Goldes und die andere Kurve die Vertheilung des Platins dar. Die Diffusion ist umso schneller, je mehr sich die Kurve in einer gegebenen Zeit der Linie $b g$ nähert.

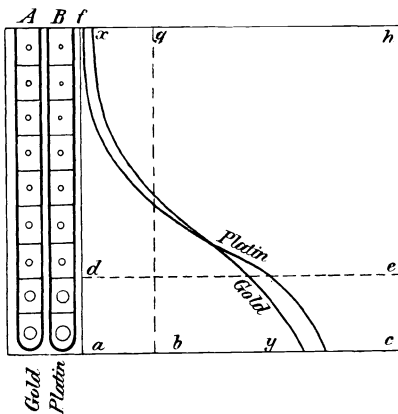


Fig. 29.

E. D. Campbell¹⁾ untersuchte die Diffusion von Eisenoxysulfid durch Stahl. Ersteres erhielt er durch Zusammenschmelzen von Eisensulfid mit magnetischem Eisenoxyd. Die Versuche waren in der Weise angestellt, dass in Stäben aus genau analysirtem Stahl kleine Löcher eingebohrt wurden, in welche eine bestimmte Menge von Eisenoxysulfid hineingebracht wurde; die Öffnungen wurden entweder durch einen Stahlpfropf verschlossen oder offen gelassen und der Vorgang von aussen her beobachtet, während der Stahlstab in einem Muffelofen auf helle Weissgluth erhitzt wurde. Das geschmolzene Eisenoxysulfid verschwand in kurzer Zeit aus dem Loch im Stahl und konnte in dem ganzen Stabe nachgewiesen werden. Dagegen diffundirten reines Eisensulfid, Kupfersulfid und Nickelsulfid nicht, dies war erst der Fall, wenn sie mit dem schnell diffundirenden Eisenoxysulfid gemischt wurden.

Eine interessante Untersuchung über die Lösung und Diffusion einiger Metalle in Quecksilber ist von W. J. Humphreys¹⁾ angestellt worden. Untersucht wurden Blei, Zinn, Zink, Wismuth, Kupfer und Silber. Die frisch amalgamirten Stücke des Metalls wurden auf die Oberfläche des Quecksilbers gelegt; nachdem man die Vorrichtung eine bestimmte Zeit lang gegen innere Erschütterungen geschützt bei konstanter Temperatur hatte stehen lassen, wurden Proben des Amalgams aus bekannten Tiefen unterhalb der Oberfläche entnommen und analysirt.

Besonders auffallend war das Verhalten von Kupfer und Silber, die sich in geringerem Grade lösten, als eines der untersuchten Metalle, die aber schneller diffundirten. Bei 28° löste sich das Silber nur im Ver-

¹⁾ G. D. Campbell, Americ. Chem. Journ. **18**, 707, 1896.

²⁾ W. J. Humphreys, Philos. Magaz. (5) **41**, 384, 1896; Naturw. Rundsch. **11**, 359, 1896.

hältniss von etwa 1 Theil auf 2000 und das Kupfer in noch geringerem Grade (etwa 3 Theile in 100 000); hingegen war die Diffusionsgeschwindigkeit des Silbers, etwa 20 mm in der Minute, etwa 60 mal so gross wie die des Kupfers und 600 mal grösser als die des Zinks.

Ueber die Diffusion der Metalle in geschmolzenes Blei u. s. w. hat W. C. Roberts-Austen²⁾ Versuche angeführt. Die Werthe der Diffusionsfähigkeit in Blei betragen: Für Gold in Blei 3,12 bei 500° C., in Wismuth 4,52, in Zinn 4,65; für Silber in Zinn 4,14; für Blei in Zinn 3,88, für Rhodium in Blei 3,04, für Platin in Blei 1,69 bei 490°, für Gold in Blei 3,03, für Gold in Quecksilber 0,72 bei 11°. Um einen Vergleichswerth zu erhalten, sei erwähnt, dass die Diffusionsfähigkeit des Natriums in Wasser bei 18° 1,04 beträgt.

Die lineare Diffusionsbewegung wird nach dem Fick'schen Gesetze ausgedrückt durch die Differentialgleichung

$$\frac{dv}{dt} = k \frac{d^2v}{d^2x}.$$

Hierin bedeutet x = Abstand in der Richtung, in welcher die Diffusion stattfindet, v ist der Konzentrationsgrad des diffundirenden Metalles, t ist die Zeit, k die Diffusionskonstante, d. h. die Zahl, welche die Menge des Metalls in Grammen bezeichnet, die durch die Flächeneinheit (1 cm²) in in der Zeiteinheit (1 Tag) diffundirt, wenn die Einheit des Konzentrationsunterschiedes (in g pro cm³) zwischen den beiden Seiten einer 1 cm dicken Schicht aufrecht erhalten wird.

Die Metalle diffundiren gegen einander, wie die Salze in Wasser, und die Resultate wurden schliesslich mittels Tabelle berechnet, welche Stefan für die Berechnung von Graham's Experimenten über die Diffusion von Salzen hergestellt hat.

6. Metall-Legierungen²⁾.

Unter Metalllegierungen versteht man Gemische von Metallen, die zum Theil aus Verbindungen der Metalle, zum Theil aus festen Lösungen bestehen und häufig charakteristische Unterschiede gegenüber den Bestandtheilen in Bezug auf Härte, Elasticität, Schmelzpunkt u. s. w. zeigen. Zu den Metalllegierungen sind auch die Amalgame zu rechnen, d. h. Legierungen, deren einer Bestandtheil Quecksilber ist.

Die Farbe der Legierungen ist gewöhnlich die der Metalle, aus denen sie entstehen. Eine Ausnahme bilden die reiche purpurfarbige Legierung aus Gold und Aluminium, die von Roberts-Austen untersucht worden ist, und die Legierung von Zink und Silber, welche von

1) W. Roberts-Austen, Proc. **49**, 281, 1896; Naturw. Rundsch. **11**, 390, 1896.

2) Vgl. hierzu F. H. Neville, Rep. Br. A. Assoc. 1900.

Matthiesen entdeckt wurde und von Neville und Heycock näher untersucht wurde. Dieselbe hat die Eigenschaft beim Erwärmen und plötzlichen Abkühlen eine oberflächliche, rothe Färbung anzunehmen.

Weiterhin haben die Untersuchungen von Le Chatelier, Roberts-Austen, Neville und Heycock¹⁾ ergeben, dass den Legirungen von bestimmtem Gehalt auch bestimmte Gefrier- oder Erstarrungspunkte zukommen. Die Lösungen von Metallen in einander gehorchen denselben Gesetzen, wie auch andere Lösungen. Wenn wir zu einer Menge geschmolzenen Natriums vom Gefrierpunkt 97° C. etwas Gold zugeben, so findet man, dass das Gold sich in derselben Weise löst, wie etwas Zucker in Wasser, und dass demgemäss der Gefrierpunkt der Legirung sich im direkten Verhältniss zum Gewicht des zugesetzten Goldes erniedrigt hat, trotzdem Gold bei 1060° C. schmilzt. Die niedrigste Erstarrungstemperatur (81,9°) wird erreicht, wenn die Legirung mehr als 20% Gold enthält. Wir haben dann die eutektische Temperatur erreicht.

Die Gefrierpunktserniedrigung ist aber auch umgekehrt proportional dem Molekulargewichte des ungelösten Stoffes. Wenn man 197 g Gold oder 112 g Kadmium oder 39 g Kalium in einer gleichbleibenden Menge von Natrium löst, wird der Gefrierpunkt des Natriums in jedem Falle um fast dieselbe Anzahl Grade erniedrigt. Diese Zahlen sind wahrscheinlich auch die Molekulargewichte der betreffenden Metalle.

Nachfolgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der wichtigsten Werthe:

Lösungsmittel:	Zinn.	Wismuth.	Kadmium.	Blei.	Zink.	
Erniedrigung nach van't Hoff	3,0	2,08 ⁰	4,5 ⁰	6,5 ⁰	5,11 ⁰	
Gelöstes Metall.	At.-Gew.					
Natrium	23	2,8	2,0	4,5	1,2	—
Kupfer	63	3,9	1,2	3,6	6,3	1,5
Silber	108	2,9	2,0	10,8	6,6	5,15
Platin	195	—	2,1	4,5	6,4	—
Gold	197	2,9	2,1	1,6	6,4	3,4
Wismuth	209	2,4	—	4,5	3,0	5,1

In keinem (?) Falle wird die Depression der Gefrierpunkte grösser als die aus der Theorie berechneten, aber in vielen Fällen sinken sie unter diese Grösse, was erklärlich ist.

Neville und Heycock konnten mit Hilfe der X-Strahlen nachweisen, dass bei der Erstarrung einer Gold-Natriumlegirung mit etwa 10% Gold zunächst das Lösungsmittel Natrium sich ausscheidet und dann erst das Gold in konzentrirten Mengen mit etwas Natrium. Ein Mit-

¹⁾ Vgl. Ch. Heycock, Nature 69, 212, 1898.

auskrystallisiren des gelösten Goldes findet also bei dem Gefrierpunkt der Lösung nicht statt.

Mit Hilfe der Bestimmung des specifischen Volums stellte E. Macy¹⁾ die Existenz folgender Verbindungen fest, die zum Theil schon früher nachgewiesen waren.

Frühere Beobachter:	
SnAg ₃ ,	Herschkowitzsch, SnAg ₄ ,
An ₂ Bi ₃ ,	
An ₂ Pb ₃ ,	
BiPb oder Bi ₂ Pb ₃ ,	
FeSb,	Laborde, Fe ₃ Sb ₄ ,
SnCu ₃ ,	Herschkowitzsch,
CuZn ₂ ,	{ Herschkowitzsch CuZn ₂ ,
	{ A. Galt. Cu ₂ Zn ₃ ,

Die Kalium- und Natriumamalgame bearbeitete N. S. Kurnakow²⁾ in einer ausführlichen Abhandlung.

G. Charpy³⁾ machte durch mikroskopische Untersuchung der Struktur der Legierungen von Kupfer und Zink das Vorhandensein zweier bestimmten Verbindungen wahrscheinlich, nämlich von CuZn₂ mit 67,3 % Zn und von Cu₂Zn mit 34,5 % Zn. Die Legierungen, welche 0 bis 34,5 % Zn enthalten, bestehen aus isomorphen Mischungen von Kupfer mit der Verbindung Cu₂Zn und sind ausgezeichnet durch beim langsamen Erstarren gebildete dendritische Formen; bei hoher Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes bilden sich sehr scharfe Oktaëder und nehmen die ganze Masse ein. Die Legierungen, welche 34,5 bis 67,3 % Zn enthalten, sind Mischungen des hämmerbaren Cu₂Zn und des harten und spröden CuZn₂. Hierbei besteht das gegossene Metall aus Krystalliten mit abgerundeten Rändern und ohne dendritische Verzweigungen. Diese Struktur entwickelt sich beim Ausglühen nicht weiter. Endlich die Legierungen mit mehr als 67,3 % Zn sind Mischungen von Zink mit CuZn₂.

Aehnliche Resultate erhielt Charpy bei der Untersuchung der Kupfer-Zinn (Cu₃Sn und SnCu₃) — sowie der Kupfer-Antimon (Cu₂Sb und SbCu₂) — Legierungen. Er glaubt für alle binären Legierungen zwei normale Konstitutionstypen aufstellen zu können. „Der erste zeigt Krystalle eines reinen Körpers (einfaches Metall oder bestimmte Verbindung von zwei Metallen) einem zweiten Bestandtheil einverleibt, der gewöhnlich eine eutektische Mischung ist, die ihrerseits gebildet ist durch Nebeneinanderlagerung zweier sehr fein vertheilter Elemente, von denen

1) E. Macy, Zeitschr. physik. Ch. **38**, 289, 1901.

2) N. S. Kurnakow, Zeitschr. anorg. Ch. **23**, 439, 1900.

3) G. Charpy, Compt. rend. **122**, 670, 1896, **124**, 957, 1897; Naturw. Rundsch. **12**, 422, 1897.

das eine das die Krystalle bildende ist; zu diesem Typus gehören auch die Grenzfälle, eine rein eutektische Mischung oder ein reines Metall oder eine bestimmte Verbindung. Den zweiten Typus bilden die isomorphen Mischungen, die aus einer einzigen Art von Krystallen gebildet sind und die ganze Masse ausmachen. Gewöhnlich variiren die Zusammensetzung und die Eigenschaften im Innern jedes Krystalls kontinuierlich. Dieser zweite Typus ist sehr häufig, denn wenn es auch nur eine kleine Zahl von Metallen giebt, die isomorphe Mischungen bilden können, scheint es mehrere Beispiele von bestimmten Verbindungen zweier Metalle zu geben, die dem einen von ihnen isomorph sind“.

7. Osmotischer Druck bei festen Lösungen.

In gleicher Weise wie bei den Lösungen der flüssigen Körper lassen sich auch die Erscheinungen des osmotischen Druckes bei den festen Körpern erwarten. Nur wird die Messung des osmotischen Druckes sich entsprechend schwieriger gestalten. Es ist anzunehmen, dass auch hier Proportionalität zwischen Diffusionsmenge und Konzentration vorhanden sein wird. Weiterhin muss hier dann auch das Boyle'sche bzw. Henry'sche Gesetz gelten, und die Gase müssen sich ihrem Druck proportional in festen Körpern lösen.

Diese Erscheinung der Aufnahme von Gasen durch feste Körper bezeichnet man nach Ostwald's Vorschlag mit dem Namen Adsorption. Sie ist ausserordentlich weit verbreitet. So wissen wir speciell von der porösen Kohle, Thierkohle u. s. w., dass sie nicht nur verschiedene Salze sowie Farbstoffe u. s. w. aus Lösungen aufzunehmen vermag und aus dem Grunde ein vorzügliches, in der Technik sehr verbreitetes Reinigungsmittel für Lösungen ist, sondern dass sie auch Gase in grosser Menge zu absorbiren im Stande ist.

Nach Beobachtungen von J. Stark¹⁾ enthält poröser Russ ca. 13,4 % seines Gewichtes absorbirte Luft. Das specifische Gewicht des kompakten Russes wurde nach der pyknometrischen Methode in Terpentinöl gemessen und zu 2,1 bei 18° gefunden, während das des Graphits zwischen 2,09 und 2,24 liegt. Das specifische Gewicht des porösen Russes ergab sich zu 0,055; zieht man hierbei die Luftabsorption in Betracht, so erhält man 0,048.

Weiterhin wissen wir von verschiedenen Metallen, dass sie Gase zu absorbiren vermögen, so Platin-Wasserstoff und Sauerstoff, Palladium besonders Wasserstoff. Von Interesse ist die Erscheinung, welche man bei geschmolzenem Silber beobachtet. Dasselbe nimmt nämlich bei höheren Temperaturen Sauerstoff aus der Luft auf und giebt ihn bei niederen

1) J. Stark, Wied. Ann. **62**, 353, 1897.

Temperaturen unter Fortschleudern kleiner Metalltheilchen wieder ab. Wenngleich diese Erscheinung mehr die des Lösens eines Gases im geschmolzenen Metall ist, so mag sie doch hier erwähnt sein.

Es lässt sich, wie schon erwähnt, erwarten, dass die Absorption der Gase dem Boyle'schen bezw. dem Henry'schen Gesetze entsprechend erfolgt. Solche Untersuchungen sind nun speciell für Palladium und Wasserstoff durchgeführt worden. Erwähnt sei hier noch eine Beobachtung über das Verhalten flüssiger Lösungen von Jod in Benzol zu den entsprechenden festen Lösungen, und stimmt diese mit der Theorie überein, wonach das Henry'sche Gesetz auch entsprechende Geltung für flüssige und feste Körper zeigen muss.

Wie E. Beckmann und A. Stock¹⁾ bei der Untersuchung der Lösungen von Jod in Benzol finden, ist bei dem Gefrierpunkt die Concentration der festen Lösung von Benzol und Jod dem Gehalte der flüssigen Lösung proportional.

8. Palladium und Wasserstoff.

Nach den Untersuchungen von J. H. van't Hoff²⁾ wird bei der Absorption von Wasserstoff durch Palladium zunächst Pd_2H gebildet. So lange stellte sich eine bestimmte Maximaltension (von 225 mm bei 100°) ein.

Weitere Aufnahme ist dann nur bei allmählig steigendem Drucke möglich. Folgende Tabelle giebt die entsprechenden Werthe für Druck P, Gesamtgehalt V und dem Quotienten P:V-600, wo V-600 das Volum nach Abzug des der Verbindung Pd_2H entsprechenden Theiles bedeutet:

Geschmolzenes Palladium.			Palladiumschwamm.		
V.	P.	P:V-600	V.	P.	P:V-600.
809	1428	6,8	775	715	4,1
743	909	6,4	743	493	3,5
700	598	6	718	361	3
672	454	3,6			
642	353	8,4	684	247	3

Die Konstanz der betreffenden Quotienten ist befriedigend.

Auf Anregung von Bakhuis Roozeboom sind von C. Hoitsema³⁾ Untersuchungen über Palladium und Wasserstoff ausgeführt worden, die unter Zugrundelegung der Gibbs'schen Phasenregel zu dem Resultate führte, dass die Annahme einer Verbindung Pd_2H , welche Troost und Hautefeuille bezw. auch van't Hoff nachgewiesen zu haben glaubten, wenig begründet sei. Zwischen 0° und 190° besteht die

1) E. Beckmann u. A. Stock, Zeitschr. physik. Ch. **17**, 107, 1895.

2) J. H. van't Hoff, Zeitschr. physik. Ch. **5**, 328, 1890.

3) C. Hoitsema, Zeitschr. physik. Ch. **17**, 1, 1895.

Druckkurve aus drei Theilen (Fig. 30). Zwei stark steigende Stücke sind verbunden durch ein wenig steigendes Mittelstück, das sogar bei niederen Temperaturen nahezu horizontal verläuft mit Blatt und Schwamm, weniger mit Mohr. Bei höheren Temperaturen verkleinert sich die Ausdehnung desselben sehr. Diese Resultate sprechen durchaus gegen das Vorhandensein irgend welcher chemischen Verbindung, dagegen aber machten sie die Annahme einer Bildung zweier nicht mischbaren festen Lösungen wahrscheinlich.

„Sie geben in ihrer Gesamtheit das Bild einer kontinuierlichen Absorption, welche jedoch von anderen Erscheinungen dieser Art sich unterscheidet durch eigenthümliche Form der Druckkurve. Ein Versuch zur Erklärung dieser Besonderheit wurde gemacht durch die Annahme einer

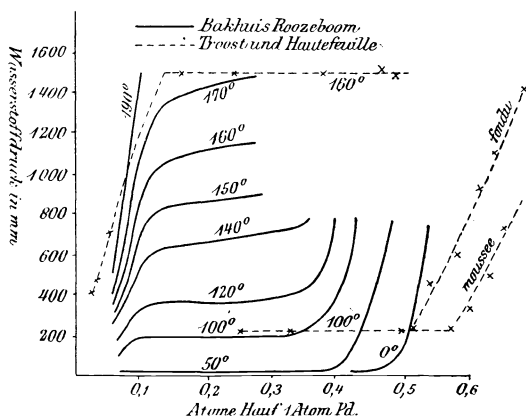


Fig. 30.

Art kritischer Erscheinungen beim in Pd verdichteten Wasserstoff, bei Temperaturen, welche viel höher gelegen sind als die kritische Temperatur des flüssigen Wasserstoffs. Bei Anwendung des van't Hoff'schen Gesetzes für feste Lösungen war herzuleiten, dass der Wasserstoff sich unter geringerem Druck als H, bei grösserem Druck auch als H₂ löst. Jedoch gilt dies nur für schwache Konzentrationen“.

A. Krakau¹⁾ findet demgegenüber, dass zur Bildung der bestimmten chemischen Verbindung Pd₂H die Anwesenheit einer solchen Quantität Wasserstoffs erforderlich ist, dass deren Volum dasjenige des Palladiums wenigstens 40 mal übersteigt, wobei der Einfluss der Temperatur bis auf 140° auf diese Verhältnisse nicht gross ist. Bis zur Occlusion von 40 Vol. Wasserstoff durch 1 Vol. Palladium geht eine gewöhnliche Lösung des Wasserstoffs im Palladium vor sich und ist die Spannkraft der Quantität des occludirten Wasserstoffs proportional; es gilt also das Henry'sche Ge-

¹⁾ A. Krakau, Zeitschr. phys. Ch. 17, 689, 1895.

setz. Je nachdem der Wasserstoff nun gelöst oder als chemische Verbindung Pd_2H vorhanden ist, erleidet der elektrische Widerstand des Palladiums verschiedenen Zuwachs.

Erwähnt sei hierbei, dass das Palladium das 936 fache seines Volums an Wasserstoff zu absorbieren vermag und sich dabei um das 4,91 fache seines Volums ausdehnt.

Die Untersuchungen von J. Shields¹⁾ über die mit Palladium-Wasserstoff gebildeten Konzentrationsketten ergeben ebenfalls die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins einer Palladium-Wasserstoffverbindung.

9. Verminderung der Maximaltension und Steigerung des Schmelzpunktes bei festen Lösungen.

In entsprechender Weise wie bei den Flüssigkeiten der Siedepunkt erhöht bzw. der Dampfdruck vermindert wird durch Auflösen eines Körpers, so geschieht dies bei den festen Lösungen. Nach den Ausführungen van't Hoff's (l. c.) zeigen die Beobachtungen von Hauer an unterschwefelsaurem Bleioxyd, dass dessen ziemlich bedeutende Maximaltension herabgedrückt wird durch isomorphe Mischung mit kleinen Mengen Kalk- oder Strontiansalz. Dasselbe wurde beobachtet für Eisenalaun bei isomorpher Hinzufügung von Thonerdealaun, und für Kupferformiat bei Aufnahme der entsprechenden Baryt- und Strontiansalze.

„Wie die Erstarrungstemperatur sinkt, falls die flüssige Substanz etwas in Lösung erhält, muss dieselbe steigen, falls eine Lösung in Berührung mit rein flüssiger Substanz vorliegt. Beides folgt aus demselben Satze, dass der Schmelzpunkt die Temperatur ist, wobei die Maximaltensionen von fest und flüssig einander gleich kommen. Wo die einfache Erscheinung kaum realisierbar ist, da steht jedoch eine Reihe von Schmelzpunkterhöhungen zur Verfügung, welche sich ganz der entwickelten Voraussetzung anschließen, nur dass es sich da um wasserreiche Hydrate und nicht um feste Lösungen handelt. Die einfachsten darunter sind dann wohl die, welche zu reinem Wasser schmelzen, weil der als Hydrat vorhandene Körper nicht wasserlöslich ist; die oberhalb 0° , bei resp. 15° und 2° liegenden Schmelzpunkte von Brommethyl und Chloroformhydrat, (BrCH_3 , $20 \text{ H}_2\text{O}$ und CHCl_3 , $18 \text{ H}_2\text{O}$) sind in dieser Beziehung beachtenswerth. Handelt es sich um Hydrate von wasserlöslichen Körpern, so liegt die Sache weniger einfach, aber dennoch vollkommen den Erwartungen entsprechend: der Schmelzpunkt, z. B. von Na_2HPO_4 , $12 \text{ H}_2\text{O}$, bei 30° liegend, ist jetzt nicht zu vergleichen mit demjenigen von Eis, sondern mit der bedeutend niedriger liegenden Temperatur, wobei Eis in Berührung mit einer Lösung von der Zusammensetzung Na_2HPO_4 , $12 \text{ H}_2\text{O}$ schmelzen

¹⁾ J. Shields, Proc. Roy. Soc. Edinburgh 1898, 169.

würde. Dementsprechend lässt sich im allgemeinen das Krystallwasser der Hydrate entfernt vergleichen mit Eis, dessen Schmelzpunkt durch Anwesenheit von darin gelösten Körpern bedeutend oberhalb 0° gelegen ist“.

Hierher gehörig sind auch die Fälle des Auskrystallisirens von gelösten Körpern mit Lösungsmittel zugleich, wie sie z. B. für m-Kresol in Phenol, Aldoxim in Acetoxim, Urethylan in Urethan, Thiophen, Pyridin und Piperidin in Benzol nachgewiesen worden sind. Hier ist alsdann in gleicher Weise, wie bei dem vorher erwähnten Falle von Jod in Benzol, feste Lösung neben der flüssigen Lösung vorhanden, und die Konzentrationen beider müssen in bestimmter Beziehung zu einer stehen.

In einigen Fällen ist die zu erwartende Gefrierpunktssteigerung ziemlich sicher als Differenz zwischen gefundener Depression und theoretisch bestimmbarern Werth zu ermitteln. Folgende Beispiele zeigen dies:

Thiophen in Benzol:

% p.	Depression.	Normalwerth $\left(\frac{53}{15} p\right)$.	Erhöhung (E).	E/p.
0,847 ⁰	0,34 ⁰	0,575 ⁰	0,195 ⁰	0,23
2,1	0,82 ⁰	1,325 ⁰	0,505 ⁰	0,24
2,84	1,085 ⁰	1,79 ⁰	0,705 ⁰	0,248
3,63	1,385 ⁰	2,29 ⁰	0,905 ⁰	0,249.

m-Kresol in Phenol.

0,912	0,403 ⁰	0,608 ⁰	0,205 ⁰	0,225
2,92	1,3 ⁰	1,947 ⁰	0,647 ⁰	0,222
10,96	4,9 ⁰	7,307	2,407 ⁰	0,22.

Es zeigt sich also der Procentgehalt so ziemlich proportional, wie die Konstanz des Werthes E/p beweist, und lassen sich somit diese Beobachtungen zu einer Methode der Molekulargewichtsbestimmung in festen Lösungen ausarbeiten.

Von F. W. Küster¹⁾ wurden Molekulargewichtsbestimmungen an festen Lösungen von Aether und Kautschuk ausgeführt, und haben dieselben ergeben, dass der Aether hierbei theils mit dem einfachen, theils auch mit dem doppelten Molekulargewicht aufgelöst wird. Dabei überwiegen die Doppelmoleküle um so mehr, je grösser die Konzentration des Aethers und je niedriger die Temperatur ist.

Weitere Untersuchungen dieses Forschers betreffen das Gleichgewicht zwischen Wasser, Naphthalin und β -Naphтол und hatten das Ergebniss, dass bei dem Behandeln eines zusammengeschmolzenen Gemisches

1) F. W. Küster, Zeitschr. physik. Ch. **13**, 445, 1894, **17**, 357, 1895.

von Naphtalin und Naphtol mit Wasser der Naphtolgehalt der wässrigen Lösung wächst zugleich mit dem Naphtolgehalt der isomorphen Mischung, ein Maximum erreicht und nun plötzlich zu einem kleineren Werthe abfällt, der bis an das Ende konstant bleibt, also der Löslichkeit des reinen Naphtols entspricht. Küster folgert aus diesen Erscheinungen, dass das Naphtol in der isomorphen Mischung mit einem doppelt so gross zusammengesetzten Molekül vorhanden ist, wie in der wässrigen Lösung. In verdünnten wässrigen Lösungen entspricht es dem $C_{10}H_7OH$; es könnte also in dem Mischkrystall aus $(2 C_{10}H_8 + 2 C_{10}H_8O)$ bestehen neben Molekülen $(C_{10}H_8, C_{10}H_8O)$. Zum Schluss ergibt sich, dass die Krystallmoleküle des Naphtalins und des Naphtols von der Grösse $2(C_{10}H_8)$ und $2 C_{10}H_8O$ sind, dagegen bilden sich in den isomorphen Gemischen beider Verbindungen die Moleküle $(C_{10}H_8, C_{10}H_8O)$.

VI.

Löslichkeit.

Allgemeines.

Mit dem Ausdrücke „Löslichkeit“ bezeichnet man die Fähigkeit einer Flüssigkeit, andere Körper in der Art aufzunehmen, dass sich eine homogene Masse bildet, in der auf so und so viele Theilchen des Lösungsmittels bei gesättigten Lösungen eine ganz bestimmte Zahl von Theilchen des gelösten Körpers kommen.

Es giebt Substanzen, die sich in jedem Verhältniss mischen und andere, die es nicht thun. Bei den nicht in jedem Verhältniss mischbaren Flüssigkeiten kommt jedem Lösungsmittel eine bestimmte Fähigkeit zu, andere Substanzen in grösserem oder geringerem Grade aufzulösen. Diese Fähigkeit des AuflöSENS in bestimmtem Grade ist bedingt zum Theile durch verwandtschaftliche Beziehungen, zum Theile durch bestimmte räumliche Lagerungen innerhalb der Moleküle, sowie durch die Möglichkeit der Bildung von Molekularverbindungen u. s. w. Sie ist in hohem Grade abhängig von der Temperatur. Man hat sogar die Behauptung aufgestellt, dass alle Flüssigkeiten vollkommen mischbar sind, sofern man nur geeignete Temperatur und geeigneten Druck anwendet.

Man unterscheidet solche Flüssigkeiten, die sich in allen Verhältnissen mischen lassen, wie Wasser mit Alkohol, Aceton, von solchen, die sich nur unter bestimmten Verhältnissen mischen und bei anderen Mengen Schichten von verschiedenartiger Zusammensetzung bilden. Hierher gehören: Wasser und Aether, Wasser und Schwefelkohlenstoff u. s. w.

Auch bei den geschmolzenen Metallen giebt es einige, z. B. Blei und Zinn, Kupfer und Zink, die sich in allen Verhältnissen mischen und sich nicht nach ihrem specifischen Gewicht trennen. Nicht vollständig mischbar sind Blei und Zink, Wismuth und Zink. Dieselben trennen sich theilweise, so bald man aufhört, die geschmolzene Mischung um-

zurühren. Wie W. Spring und L. Romanoff¹⁾ gefunden haben, gilt die von Alexejeff für Flüssigkeiten beobachtete Erscheinung der vollständigen Mischbarkeit oberhalb einer bestimmten Temperatur auch für Mischungen geschmolzener Metalle. Die betreffende Temperatur liegt z. B. für Wismuth-Zink bei ca. 850°.

Unter kritischem Lösungspunkt versteht man nach W. Gibbs²⁾ und W. Oswald³⁾ den dem kritischen Punkt entsprechenden Punkt, bei dem also der Unterschied zwischen koexistirenden Phasen verschwindet, bei Gemischen von Flüssigkeiten also die beiden flüssigen Schichten identisch werden. Eine ausführliche Arbeit über die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten und den kritischen Lösungspunkt hat V. Rothmund⁴⁾ ausgeführt.

Weitere Versuche in dieser Richtung wurden von J. P. Kuenen und W. G. Robson⁵⁾ an Phenolwassergemischen angestellt, und N. J. van der Lee⁶⁾ untersuchte den Einfluss des Druckes auf den kritischen Lösungspunkt dieses Gemisches.

Duclaux⁷⁾ beobachtete folgenden Fall von begrenzter Mischbarkeit. Wenn man 15 ccm Amylalkohol von 20° mit 40 ccm Aethylalkohol von 50° und 12,9 ccm Wasser vermischt, erhält man eine klare Lösung. Beim Sinken der Temperatur um nur 0,9° trübt sich die Flüssigkeit und bildet zwei Schichten von 28 und 40 ccm. Ebenso erfolgt diese Trennung auch ohne Temperaturerniedrigung beim Zusatz eines Tropfen Wasser oder Amylalkohol. Weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand hat H. Pfeiffer⁸⁾ ausgeführt und dieselben auf Salzzusätze sowie andere organische Verbindungen ausgedehnt.

Teilweise mischbare Lösungen von anorganischen Stoffen erhielt S. S. Procter bzw. G. S. Newth⁹⁾ beim Vermischen von einer gesättigten Pottaschelösung mit 33 % Ammoniak. Hierbei bilden sich zwei nicht mischbare Schichten, deren Zusammensetzung von der Temperatur abhängt. Bei 43° liegt der kritische Lösungspunkt, der beim Zusatz von Wasser sinkt.

Ueber dreifache Gemische d. h. zwei Flüssigkeiten, welche nicht einander lösen, aber löslich gemacht werden, indem man eine dritte hinzufügt, die mit den beiden ersten in allen Verhältnissen mischbar ist,

1) W. Spring u. L. Romanoff, Zeitschr. anorg. Ch. **13**, 29, 1896.

2) W. Gibbs, Thermodyn. Studien 154, Leipzig 1892.

3) W. Ostwald, Lehrbuch d. allg. Ch. II, 2, 341.

4) V. Rothmund, Zeitschr. physik. Ch. **26**, 433, 1898.

5) J. P. Kuenen u. W. G. Robson, *ibid.* **28**, 342, 1899.

6) N. J. van der Lee, *ibid.* **33**, 622, 1900.

7) Duclaux, Ann. de chim. phys. (5) **7**, 264, 1876.

8) H. Pfeiffer, Zeitschr. physik. Ch. **9**, 444, 1892.

9) G. S. Newth, Journ. Chem. Soc. **1900**, 775.

hat W. D. Bancroft¹⁾ gearbeitet. Er fand, dass die Verhältnisse, unter welchen vollkommene Mischbarkeit eintritt, durch die Formel $x^n y = C$ wiedergegeben werden, in der x und y die Mengen der nicht mischbaren Flüssigkeiten sind, die mit einer konstanten Menge des gemeinsamen Lösungsmittels in einander löslich sind, n und C sind hierbei Konstanten, die in Beziehung zur Natur der Flüssigkeiten und den gewählten Einheiten stehen. Weitere Einzelheiten dieser ausführlichen Abhandlung sind im Original zu finden. Sind die beiden ersten Flüssigkeiten in einander löslich, so wird die Formel entsprechend erweitert, und zwar sollen hier vier Reihen von Gleichgewichten möglich sein. Die betreffenden Angaben zeigen meist eine gute Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung. Folgende Gemische wurden in dieser Hinsicht untersucht²⁾:

Wasser,	Aether,	Aethylalkohol;
Wasser,	Aether,	Methylalkohol;
Wasser,	Aethylacetat,	Aethylalkohol;
Wasser,	Aethylacetat,	Methylalkohol;
Wasser,	Aethylacetat,	Aceton.

Für die Auflös ungsgeschwindigkeit eines festen Stoffes in seiner eigenen Lösung stellten A. A. Noyes und W. R. Whitney³⁾ fest, dass dieselbe proportional ist der Differenz zwischen der Konzentration derselben und derjenigen seiner gesättigten Lösung. Nach den Untersuchungen von L. Bruner und St. Tolloczko⁴⁾ hängt die Auflös ungsgeschwindigkeit fester Körper ausserdem von ihrer Diffusionsgeschwindigkeit ab.

Ueber das Lösungsvermögen von flüssigen und festen Körpern in Gasen hat P. Villard⁵⁾ Untersuchungen angestellt, welche der Voraussetzung gemäss entsprechende Resultate lieferten, indem sich feste und flüssige Körper (als solche?) in Gase auflösten.

Ueber die Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Löslichkeit hat G. A. Hulett⁶⁾ eine ausführliche Arbeit veröffentlicht. Er untersuchte speciell den Einfluss, den die Grösse der Oberfläche auf die Löslichkeit des Gypses bzw. Baryumsulfates in Wasser ausübte. Er glaubt folgende Beziehungen festgestellt zu haben:

a) Die Konzentration einer Lösung variirt mit der Grösse des festen Körpers, und diese Unterschiede sind messbar durch die Leitfähigkeit.

b) Eine normal gesättigte Lösung von Gyps hat bei 25° die Konzentration 15,33 Millimol., die Grösse der Theilchen, die mit dieser Lösung

1) W. D. Bancroft, Proc. Amer. Akad. **30**, 324, 1894; ref. Zeitschr. physik. Ch. **17**, 191, 1895.

2) Vgl. hierzu Pfeiffer, Zeitschr. physik. Ch. **9**, 469, 1891.

3) A. A. Noyes u. W. R. Whitney, Zeitschr. physik. Ch. **23**, 689, 1897.

4) L. Bruner u. St. Tolloczko, ibid. **35**, 283, 1900.

5) P. Villard, Journ. de Physique (3) **5**, 453, 1896.

6) G. A. Hulett, Zeitschr. physik. Ch. **37**, 385, 1901.

in Gleichgewicht sind, ist 2μ . Die Maximalkonzentration ist 18,2 Millimol., die Grösse der hierfür in Betracht kommenden Theilchen ist nur $0,3 \mu$. Diese letztere Lösung kehrt zur Konzentration der normal gesättigten Lösung zurück, und ihre Theilchen wachsen zur Grösse von 2μ . Beim Schütteln einer normal gesättigten Lösung mit groben Theilchen Gyps kann die Konzentration durch mechanische Zerkleinerung der Gypstheilchen um einige Procent erhöht werden ($5\frac{1}{2}\%$ beobachtet).

c) Eine normal gesättigte Lösung aus künstlich hergestelltem BaSO_4 zeigte die Konzentration 2,29 Millimol., die Grösse der Theilchen betrug $1,8 \mu$. Bei sehr fein geriebenem Pulver, dessen Theilchengrösse $0,1 \mu$ ist, ist die entsprechende Konzentration 4,15 mg pro Liter. Durch Zusammereiben mit Quarz hergestelltes, noch feineres Pulver erlaubte eine noch um 20% stärkere Konzentration. Aehnliche Resultate wurden erhalten mit natürlichem Baryt, und die Versuche sollen mit reinem BaSO_4 wiederholt werden.

d) Eine Lösung von HgO hat keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit. Die Konzentration wurde kolorimetrisch bestimmt. Die normal gesättigte Lösung des grobkörnigen rothen Oxyds enthielt 50 mg pro Liter = 0,231 Millimol. Sehr fein geriebenes Pulver ergibt eine Konzentration von 150 mg pro Liter = 0,694 Millimol.

e) Die Berechnung der gemeinsamen Oberflächenenergie zwischen Lösung und festem Körper ergab Werthe von der Grössenordnung 100 bis 150 absoluten Einheiten.

1. Löslichkeiten von Gasen in Flüssigkeiten.

Man unterscheidet bei den Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten zwei Fälle. Die eine Art der Gase lässt sich durch entsprechende Druckverminderung oder Temperaturerhöhung austreiben, die andere, bei der eine chemische Bindung zwischen Gas und Lösungsmittel eingetreten ist, thut dies nicht mehr. Zu den letzteren gehören theilweise die Lösungen der Halogenwasserstoffsäuren, der Salpetersäure u. s. w. in Wasser, zu den ersteren die von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, sowie von Kohlensäure und Ammoniak in Wasser.

Für die nicht chemisch an das Lösungsmittel gebundenen Gase gilt das Henry'sche Gesetz. Dasselbe lautet:

Ein Gas wird in solcher Menge von einer Flüssigkeit absorbiert, wie dem Druck des Gases entspricht.

Nach Dalton (1807) hat das Henry'sche Gesetz auch Geltung für Gasgemische, indem jedes Gas entsprechend dem von ihm ausgeübten Druck gelöst oder absorbiert wird.

Das Henry'sche Gesetz hat seine Bestätigung durch die Versuche von Bunsen gefunden.

Bei der Absorption der Gase nimmt das Volum des Wassers um folgende Grössen zu durch die Aufnahme der Volumeinheit:

Stickstoff	0,00145	Vol.
Sauerstoff	0,00115	„
Wasserstoff	0,00106	„
Kohlensäure	0,00129	„
Ammoniak	0,00077	„

Ein allgemeines Gesetz hat sich hierbei nicht ergeben.

Ausführlich wiedergegeben seien noch die Volumveränderungen¹⁾ bei Aufnahme von Ammoniak und Salzsäure durch Wasser, und zwar bestehen dieselben beim Ammoniak in Volumvergrößerung, bei der Salzsäure in Volumverminderungen, in Kontraktionen.

Wässrige Ammoniaklösung (14°).

Spec. Gewicht.	°/o NH ₃ .	Spec. Gewicht.	°/o NH ₃ .
1,000	0	0,9556	11
0,9959	1	0,9520	12
0,9915	2	0,9484	13
0,9873	3	0,9449	14
0,9831	4	0,9414	15
0,9790	5	0,9380	16
0,9749	6	0,9340	17
0,9709	7	0,9314	18
0,9670	8	0,9283	19
0,9631	9	0,9251	20
0,9593	10	0,9221	21.

Wässrige Salzsäurelösung (15°).

Spec. Gewicht.	°/o HCl.	Spec. Gewicht.	°/o HCl.
1,000	0,1	1,075	15,0
1,007	1,5	1,083	16,5
1,014	2,9	1,091	18,1
1,022	4,5	1,100	19,9
1,029	5,8	1,108	21,5
1,036	7,3	1,116	23,1
1,044	8,9	1,125	24,8
1,052	10,4	1,134	26,6
1,060	12,0	1,143	28,4
1,067	13,4	1,152	30,2.

¹⁾ Vgl. hierzu auch E. Tammann, Zeitschr. physik. Ch. **11**, 689, 1893, **21**, 529, 1897; Cinelli, Nuovo Cimento (3) **4**, 141, 1896.

Die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen einer festen flüssigen und gasförmigen Phase wurden von H. W. Bakhuis Roozeboom¹⁾ studirt an dem System H_2O und jedem der Körper: SO_2 , Cl_2 , Br_2 , HCl , HBr und ausserdem an dem aus NH_3 und NH_4Br gebildeten System. Dabei wurde die Existenz von Hydraten z. B. HBr , H_2O festgestellt. Weitere Einzelheiten müssen in der ausführlichen Abhandlung nachgesehen werden.

2. Löslichkeit der Gase in Wasser.

Der erste, der hierüber Untersuchungen anstellte, ist Bunsen gewesen. Seine Beobachtungen sind in den gasometrischen Methoden wiedergegeben. Später hat sich speciell L. W. Winkler²⁾ damit beschäftigt.

Bunsen legte seinen Berechnungen die Formel $C = A \frac{760}{B}$ zu Grunde, während L. W. Winkler zeigt, dass dieselbe richtiger Weise

$$C = A \frac{760 - f}{B - f}; \quad (C : 760 - f = A : B - f)$$

heissen muss. Hierin bedeuten A die Menge des in 1000 ccm Flüssigkeit gelösten Gases, B den auf 0° reducirten Barometerstand, f die der Temperatur entsprechende Dampftension des Wassers. Die so gewonnenen Zahlen bedeuten, wie viel Kubikcentimeter Gas (C) durch 1000 ccm Flüssigkeit bei 760 mm Barometerstand absorbirt werden.

Man unterscheidet ferner zwischen Löslichkeit β' und dem Absorptionskoeffizient β .

Mit Löslichkeit bezeichnet man jene Menge eines Gases, (red. auf 0° und 760 mm Druck), welche von der Volumeinheit einer Flüssigkeit beim Barometerstande 760 gelöst wird.

Den Absorptionskoeffizienten nennt man jene Menge eines Gases, welche von einer Flüssigkeit aufgenommen wird, wenn der Druck des Gases selbst ohne die Tension der Flüssigkeit 760 mm beträgt.

In beiden Definitionen ist eine Flüssigkeitssäule von der Höhe = 0 zu verstehen.

Aus β erhält man β' durch folgende Gleichung:

$$\beta' = \beta \frac{760 - f}{760}.$$

1) H. W. Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. physik. Ch. **2**, 449, 1888.

2) L. W. Winkler, Ber. **21**, 2843, 1889; Ber. **22**, 1764, 1889; Ber. **24**, 89 u. 3602, 1893; Ber. **34**, 1408, 1901; vgl. ferner: König u. Krauch, Zeitschr. analyt. Ch. **19**, 267, 1880; O. Pettersson u. Clas Sonden, Svensk kemisk Tidskrift I, S. 17; Roscoe u. Lemt, Ber. **22**, 2717, 1889; Timofejew, Zeitschr. physik. Ch. **6**, 141; G. Just, Löslichkeit der Gase in anorganischen Lösungsmitteln; ibid. **37**, 342, 1901.

„Man kann die Löslichkeit des Gases auf physikalischem oder chemischem Wege bestimmen. „Wenn eine gute analytische Methode zu Gebote steht, so ist das chemische Verfahren unbedingt das genauere, da aber die meisten Gase gegen chemische Reagentien sich indifferent verhalten, so kann man nur ausnahmsweise auf chemischem Wege die Löslichkeit bestimmen. Die physikalischen Methoden haben dagegen den Vorzug allgemeiner anwendbar zu sein“.

„Die physikalischen Methoden können in zwei Gruppen eingetheilt werden; man entfernt entweder das gelöste Gas auf geeignete Art aus der Flüssigkeit und misst es direkt, oder man bringt die gasfreie Flüssigkeit mit überschüssigem Gas in innige Berührung und folgert aus der zurückbleibenden Gasmenge auf die absorbirte“.

Auf dem letzteren Princip beruht der Bunsen'sche Apparat.

L. W. Winkler hat folgenden Apparat konstruirt. „Der wichtigste Theil desselben — das eigentliche Absorptiometer — ist ein grösserer Glasballon, an welchen eine längere gebogene Röhre b angeschmolzen ist.“ (Fig. 31.)

„Der innere Durchmesser der Röhre b ist ungefähr 15 mm und ihre Länge vom Punkte a bis zum Ende ungefähr 850 mm. Die b-Röhre wird vor dem Anschmelzen mit einer Millimeter-Eintheilung versehen und der kubische Inhalt der einzelnen Intervalle mittels Quecksilberkalibrirung bestimmt. Den Rauminhalt des ganzen Apparates ermittelt man dadurch, dass man den Apparat zuerst trocken und dann mit destillirtem Wasser bis gegen das Ende der Millimeter-Skala gefüllt auf geeigneter Waage genau wägt. Die Temperatur des Wassers, die Temperatur des Arbeitsraumes und den Luftdruck berücksichtigend, berechnet man den Inhalt des Apparates bis zum Nullpunkt der Skala. Bei anderen Temperaturen berechnet man den Rauminhalt unter Berücksichtigung des Ausdehnungskoeffizienten des Glases (0,000025).“

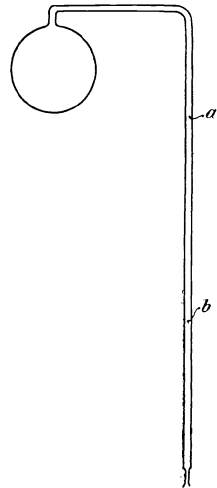


Fig. 31.

„Der Rauminhalt des Apparates variirt auch in dem Falle, wenn der innere und äussere Druck nicht gleich ist, und deshalb ist auch die durch den Druck verursachte Volumänderung zu bestimmen, was mit genügender Genauigkeit auf folgende Art geschehen kann.“

„Man füllt den Apparat vollständig mit warmem Wasser, verbindet ihn mittels Kautschukschlauch und Stöpsel mit einem mit Quecksilber gefüllten Trichter, darauf achtend, dass keine Luftblasen zurückbleiben. Nun lässt man das Wasser vollständig abkühlen, wobei in die Röhre b bis zu einer gewissen Höhe Quecksilber eindringt. Die durch den Druck verursachte Volumänderung kann man nun leicht bestimmen, indem man

den Trichter hebt oder senkt und dabei die Bewegung des Quecksilbers in der Röhre b an der Skala abliest und so auch die Aenderung des Druckes beobachtet. Der durch den Druck verursachte Unterschied im Volum des Wassers kann seiner Kleinheit halber vernachlässigt werden.“

„Alsdann füllt man den Glasballon mit sorgfältig destillirtem Wasser und kocht dasselbe, bis ungefähr $\frac{1}{5}$ desselben verdampft ist. Nun schliesst man mit einem Kautschukstöpsel von bekanntem Gewicht die Röhre und lässt den ganzen Apparat auf gewöhnliche Temperatur abkühlen. Nachdem der Apparat von neuem abgewogen worden ist, berechnet man das darin enthaltene Wasserquantum.“

„Den luftleeren Apparat versetzt man in das weiter unten abgebildete und beschriebene Wasserbad und öffnet den Stöpsel unter Quecksilber. Nach längerer Zeit kann man annehmen, dass die Temperatur ausgeglichen ist; dann bestimmt man die Höhe der Quecksilbersäule im Apparat: Die Höhe der Differenz der beiden muss die der Temperatur des Wasserbades entsprechende Tension des Wasserdampfes geben.“

„Bei den meisten Versuchen verblieb gar keine Luft im Apparat, manchmal betrug ihr Druck einige Zehntel Millimeter; in diesem Falle wurde das zurückgebliebene Luftvolum auf Normalvolum reducirt und die erhaltene Zahl bei den Berechnungen als Korrektion in Betracht gezogen. In diesen, sowie in allen Fällen wurde die Höhe der Quecksilbersäulen mittels Kathetometer gemessen und mit den durch Regnault bestimmten Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers auf 0^0 reducirt. Zur Temperaturbestimmung wurden aus Jenenser Glas gefertigte und ausprobierte Thermometer benutzt.“

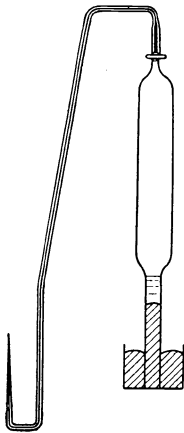


Fig. 32.

„Das auf seine Löslichkeit zu prüfende Gas wurde in dem in Fig. 32 abgebildeten Messrohre bei konstanter Zimmertemperatur abgemessen, das Volum des Gases an der Skala abgelesen und der Druck aus dem Barometerstand und der Höhe der Quecksilbersäule berechnet; die Temperatur zeigte ein daneben angebrachtes Thermometer an. Es wurde dafür gesorgt, dass in der Messröhre eine kleine Menge Wasser war, damit das Gas seiner Temperatur entsprechend sich mit Wasserdampf sättigte.“

„Das abgemessene Gas wurde nun ohne Verlust in das Absorptiometer gebracht. Dies kann man bewerkstelligen, indem man das Messrohr unter Quecksilber vermittelt eines Kautschukstöpsels schliesst, in dessen Bohrung ein Glasrohr sich befindet, welches durch einen Kautschukschlauch mit einem Quecksilber enthaltenden Gefässe in Verbindung steht.

Die lange kapillare Spitze des Messrohres schiebt man nun möglichst hoch unter Quecksilber in die Röhre des Absorptometers, öffnet den Hahn und lässt das Gas in kleinen Blasen in das Absorptometer eintreten.“

„Vor dem Einleiten des Gases muss man das ganze Absorptometer auf 70—80° erwärmen, da, wenn das Gas in den luftleeren Raum tritt, die ersten Bläschen sich so energisch ausdehnen, dass das hinauf geschleuderte Quecksilber den Apparat zertrümmern würde; das genügend erwärmte Wasser hat aber eine bedeutende Tension, so dass das Gas nicht in einen luftleeren, sondern mit Wasserdampf angefüllten Raum tritt und dementsprechend auch mit genügender Ruhe.“

„Nachdem das Gas in das Absorptometer gebracht ist, verschliesst man dessen Öffnung mittelst eines hermetisch schliessenden Kautschukstöpsels, in dessen Bohrung eine gebogene Glasröhre angebracht ist (siehe Fig. 33), welche mit einem Asphaltkautschukschlauch mit einer längeren Glasröhre *m* kommuniziert.“

„Es ist selbstverständlich, dass das Glas- und Kautschukrohr vorher mit Quecksilber vollständig angefüllt wird, so dass keine Luftblase zurückbleibt; nun wird dasselbe mittelst eines Quetschhahnes verschlossen, welchen man erst, nachdem die Röhren mit dem Absorptometer verbunden sind, öffnet.“

„In einem mit Gas erfüllten Raume ist die Tension kleiner als im luftleeren. Je grösser nun der Druck des Gases und je höher die Temperatur, um so grösser ist die absolute Differenz. Da bei diesen Messungen die Differenz zweier grösseren Gasvolumina die absorbirte Menge ergibt, so ist es unbedingt nothwendig, den Druck des Wasserdampfes genau zu kennen. Zu diesem Zwecke wurde im Wasserbade der Tensionsmessapparat *d* eingesetzt. Derselbe ist genau kalibriert und ist gleich dem Absorptometer an seiner herabgebogenen Röhre mit Millimeterskala versehen. Der Apparat wird luftleer gemacht und dann eine bestimmte Menge Wasser (1—2 ccm) hineingelassen; dann wird das auf dem Quecksilber befindliche Wasser so lange erwärmt, bis ungefähr die Hälfte in das Gefäss *d* hinauf destillirt ist. Darauf lässt man von demselben Gase,

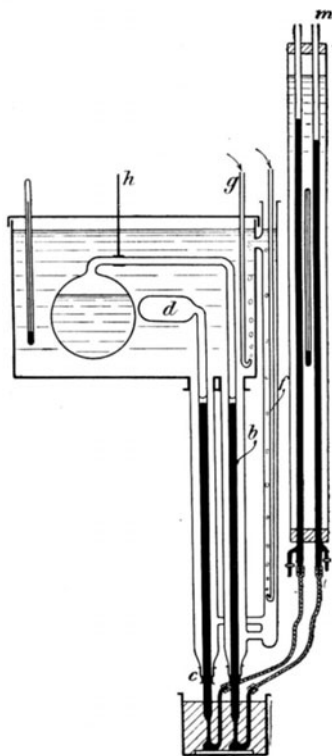


Fig. 33.

welches auf seine Löslichkeit geprüft werden soll, so viel in den Apparat eintreten, dass der Druck desselben ungefähr dem des im Absorptiometer enthaltenen Gases gleich ist. Endlich wird der Tensions-Messapparat in gleicher Weise wie das Absorptiometer mit einem Manometer-Rohr verbunden.“

„Das ungefähr 50 l Wasser enthaltende Bad ist aus starkem Zinkblech gearbeitet, in dessen Boden zwei weitere Glasröhren eingepasst sind, in welche das Rohr des Absorptiometers und des Tensions-Messapparates hinabreichen. Unten ist der Verschluss vermittelst darüber gezogener Kautschukröhren c hergestellt. Um in den Röhren die gleiche Temperatur mit dem Wasserbade herzustellen, wurden die breiteren Röhren mit einer dicken Röhre f unten verbunden, die oben wieder mit dem Bade in Verbindung stand. Am Boden der Röhre f wird Luft eingeleitet; die aufsteigenden Luftblasen versetzen das Wasser in genügend starke Cirkulation. In das Wasserbad reicht ebenfalls eine Röhre g, durch die ein kräftiger Luftstrom geleitet wird, wodurch gesichert ist, dass das Wasser überall dieselbe Temperatur hat. Die Manometerrohre werden ebenfalls mit Wasser umgeben, ein darin angebrachtes Thermometer zeigt die Temperatur des in der Röhre befindlichen Quecksilbers an.“

„Die Messungen selbst wurden folgendermassen ausgeführt: Zuerst wird das Volum des in dem Tensionsmesser enthaltenen Gases bestimmt, wobei die Temperatur des Wasserbades auf den Grad gebracht wird, bei welchem das in das Absorptiometer gefüllte gemessen wurde. Auch das Volum des in dem Tensionsmesser befindlichen Gases wurde so gewählt, dass dessen Druck annähernd so gross war, wie der des eingefüllten Gases. Bei der Abmessung des im Absorptiometer befindlichen Gases wurde die Tension des Wasserdampfes so in Rechnung gezogen, als ob der Raum luftleer gewesen wäre. Auch nun wird dieselbe Tension von dem ganzen beobachteten Drucke abgezogen, und indem die Temperatur auch noch in Betracht gezogen wurde, berechnete man das normale Volum des Gases. Wie evident, wird in beiden Fällen das Gas fehlerhaft gemessen; da aber der Fehler in beiden Fällen relativ gleich gross ist, geschah das Abmessen ganz richtig. Bei bei anderen Temperaturen vorgenommenen Messungen wird zu gleicher Zeit auch der gesammte Druck des im Tensionsmessapparat enthaltenen Gases und Dampfes bestimmt und berechnet, welchen Druck das trockene Gas bei der Versuchstemperatur haben würde. Wenn dieser Werth von dem Gesamtdruck abgezogen wird, bekommt man die Tension relativ richtig. Da aber im Tensionsmessapparat und im Absorptiometer der Gasdruck nur ausnahmsweise ganz gleich ist, so muss der erhaltene Werth noch in dem Sinne korrigirt werden, dass man annimmt, dass die absolute Abweichung von der Tension im letzteren Raume mit dem Druck proportional ist. Es muss ferner noch eine Korrektion angebracht werden, da auch das im Tensionsmess-

apparat befindliche Wasser Gas absorbirt. Bei Temperaturen unter dem Grade, bei welchem das Gas, welches sich im Tensions-Messapparat befindet, abgemessen wurde, wird die Tension scheinbar grösser, bei höherer Temperatur kleiner gefunden als sie im luftleeren Raume wäre. Bei höherer Temperatur beträgt die Differenz einige Millimeter, so dass wir bei Vernachlässigung dieses Faktors den Gasabsorptionskoeffizienten ganz falsch bekommen würden.“

„Gute Dienste leistet dieser Tensions-Messapparat auch darum, weil einige kleinere Fehler eliminirt werden, z. B. das Thermometer ist unrichtig und ungenügend empfindlich, der Ausdehnungskoeffizient ist bei verschiedenem Drucke nicht ganz gleich. Alle diese Faktoren würden kleinere Fehler verursachen, welche bei Benutzung des Tensionsmessapparates aber von selbst wegfallen.“

„Das zur Absorption kommende Gas und die Flüssigkeit bringt man dadurch in innige Berührung, dass man das Absorptiometer vermittelt einer Klemme *h* fasst und um die Röhre *b* als Achse in kleinen Kreissegmenten heftig hin und her bewegt. Den Druck des Gases vergrössert man bei Beginn des Versuches, indem man in die Manometerröhre Quecksilber aufgiesst; nun wird der Apparat so lange geschüttelt, bis man keine Volumveränderung mehr wahrnehmen kann. Darauf lässt man aus dem Manometer wieder Quecksilber ausfliessen, wodurch der Druck des Gases vermindert wird. Das Wasser ist nun mit Gas übersättigt. Nun schüttelt man, bis selbst nach einer halben Stunde keine Volumvergrösserung mehr konstatirbar ist. Jetzt liest man das Volum und den Druck des im Absorptiometer enthaltenen Gases, ferner die Temperatur, das Barometer und den Druck des Tensionsmessapparates ab; nachdem dies einige Male wiederholt wurde, ist eine Messung beendet. Trotzdem das Wasser in den beiden abwärts gehenden Röhren ziemlich rasch cirkulirt, ist die Temperatur doch unten nicht ganz dieselbe wie im Bade. Diese Differenz ist zwar nicht gross; trotzdem wurden alle Messungen so bewerkstelligt, dass in den absteigenden Röhren möglichst wenig Gas sich befand. Von dieser Regel wurde nur dann abgewichen, wenn die Temperatur des Bades nicht wesentlich von der Zimmertemperatur differirte.“

„Die Berechnung ist sehr einfach. Da man das Gewicht und die Temperatur des im Absorptiometer enthaltenen Wassers kennt, weiss man auch dessen Volum. Ebenso ist das Volum des Absorptiometers bis zu dem Theilstrich, bis zu welchem die Quecksilbersäule reicht, bekannt. Wenn man das Volum des Wassers von diesem Volum abzieht, bekommt man das Volum des Gases. Von dem abgelesenen Druck des Gases wird die durch den Tensionsmessapparat bestimmte Tension abgezogen, wodurch man den Druck des trockenen Gases erfährt. Indem man die Temperatur in Betracht zieht, wird dasselbe auf 0° und 760 mm Druck reducirt. Der so erhaltene Werth wird von der ursprünglichen Menge

des Gases abgezogen, und man bekommt die absorbirte Gasmenge. Zum Druck des trockenen Gases addirt man den halben Druck des absorbirenden Wassers und berechnet endlich den Absorptionskoeffizienten, d. h. wie viel 1 ccm bei 760 mm Druck absorbiren würde.“

Die von L. W. Winkler gefundenen Daten bringen in einzelnen Fällen entsprechende Korrekturen der von Bunsen ermittelten. Nachstehend seien die von ersterem Forscher beobachteten Werthe wiedergegeben:

Wasserstoff.

Giltig von	0—20°; $\beta = 0,2148$	— 0,0002215 t	+ 0,00000285 t ²
„	10—30°; $\beta = 0,01955$	— 0,000144 (t—10)	+ 0,0000008 (t—20) ²
„	20—40°; $\beta = 0,01819$	— 0,0001525 (t—20)	+ 0,00000325 (t—20) ²
„	30—50°; $\beta = 0,01699$	— 0,0000645 (t—30)	+ 0,00000095 (t—30) ²

Stickstoff.

Giltig von	0—20°; $\beta = 0,023481$	— 0,0005799 t	+ 0,00000885 t ²
„	10—30°; $\beta = 0,018567$	— 0,0003702 (t—10)	+ 0,00000558 (t—10) ²
„	20—40°; $\beta = 0,015423$	— 0,0002757 (t—20)	+ 0,00000229 (t—20) ²
„	30—50°; $\beta = 0,013395$	— 0,0001876 (t—30)	+ 0,00000306 (t—30) ²
„	40—60°; $\beta = 0,011825$	— 0,0001108 (t—40)	+ 0,00000153 (t—40) ²
„	50—70°; $\beta = 0,01087$	— 0,0000745 (t—50)	+ 0,00000095 (t—50) ²
„	60—80°; $\beta = 0,01022$	— 0,0000595 (t—60)	+ 0,00000135 (t—60) ²

Sauerstoff.

Giltig von	20—40°; $\beta = 0,03102$	— 0,000590 (t—20)	+ 0,0000096 (t—20) ²
„	30—50°; $\beta = 0,02608$	— 0,000345 (t—30)	+ 0,0000043 (t—30) ²
„	40—60°; $\beta = 0,02306$	— 0,000252 (t—40)	+ 0,0000036 (t—40) ²
„	50—70°; $\beta = 0,02090$	— 0,0001595 (t—50)	+ 0,00000155 (t—50) ²
„	60—80°; $\beta = 0,01946$	— 0,0001335 (t—60)	+ 0,00000205 (t—60) ²

Atmosphärische Luft.

L. B. Winkler berechnet auf Grund der Absorptionskoeffizienten des Sauerstoffs und atmosphärischen Stickstoffs, sowie auf Grund des Sauerstoffgehaltes der Luft (20,96 %), wie viel Sauerstoff und atmosphärischen Stickstoff 1000 ccm Wasser lösen, wenn der Barometerstand 760 mm beträgt, und dabei die Höhe der Wassersäule verschwindend klein ist:

t	atmosphärischer		Summe.
	Sauerstoff.	Stickstoff.	
	ccm	ccm	ccm
0°	10,19	18,45	28,64
5°	8,91	16,30	25,21
10°	7,87	14,50	22,37
15°	7,04	13,07	20,11

t	atmosphärischer		Summe.
	Sauerstoff.	Stickstoff.	
	ccm	ccm	ccm
20°	6,35	11,91	18,26
25°	5,75	10,96	16,71
30°	5,24	10,15	15,39
35°	4,83	9,37	14,20
40°	4,48	8,67	13,15
45°	4,15	8,09	12,24
50°	3,85	7,55	11,40
55°	3,56	7,03	10,59
60°	3,28	6,50	9,78
65°	2,98	5,94	89,2
70°	2,66	5,35	8,01
75°	2,33	4,72	7,05
80°	1,97	4,03	6,00
85°	1,57	3,24	4,81
90°	1,11	2,32	3,43
95°	0,60	1,25	1,85
100°	0,00	0,00	0,00.

Die Abnahme des Sauerstoffgehaltes (n) der gelösten Luft kann am einfachsten durch folgende lineare Gleichung ausgedrückt werden:

$$n = 35,47 - 0,0338 t.$$

Stickoxyd.

Gültig von	0-20°; $\beta = 0,07381$	-	0,0020065 t	+	0,00003345 t ²
" "	10-30°; $\beta = 0,05709$	-	0,0011535 (t-10)	+	0,00001505 (t-10) ²
" "	20-40°; $\beta = 0,04706$	-	0,0008045 (t-20)	+	0,00001025 (t-20) ²
" "	30-50°; $\beta = 0,04004$	-	0,0005680 (t-30)	+	0,00000710 (t-30) ²
" "	40-60°; $\beta = 0,03507$	-	0,0004335 (t-40)	+	0,00000785 (t-40) ²
" "	40-70°; $\beta = 0,03152$	-	0,0002250 (t-50)	+	0,00000270 (t-50) ²
" "	60-80°; $\beta = 0,02954$	-	0,0001610 (t-60)	+	0,00000170 (t-60) ²

Stickoxyd wirkt langsam chemisch auf Wasser ein, und sind die Werthe dementsprechend korrigirt.

Ueber die Absorption des Stickoxyduls in Wasser und Salzlösungen hat V. Gordon¹⁾ gearbeitet.

Kohlenoxyd.

Gültig von	0-20°; $\beta = 0,03537$	-	0,000833 t	+	0,0000112 t ²
" "	10-30°; $\beta = 0,02816$	-	0,000585 (t-10)	+	0,0000088 (t-10) ²
" "	20-40°; $\beta = 0,02319$	-	0,000370 (t-20)	+	0,0000049 (t-20) ²
" "	30-50°; $\beta = 0,01998$	-	0,000255 (t-30)	+	0,0000082 (t-30) ²
" "	40-60°; $\beta = 0,01775$	-	0,000177 (t-40)	+	0,0000017 (t-40) ²

1) V. Gordon, Zeitschr. physik. Ch. 18, 1, 1895.

Methan.

Giltig von	0—20°; $\beta = 0,05563$	— 0,0016445 t	+ 0,00002585 t ²
" "	10—30°; $\beta = 0,04177$	— 0,0010305 (t—10)	+ 0,00001615 (t—10) ²
" "	20—40°; $\beta = 0,03308$	— 0,0006225 (t—20)	+ 0,00000765 (t—20) ²
" "	30—50°; $\beta = 0,02762$	— 0,0004720 (t—30)	+ 0,00000790 (t—30) ²
" "	40—60°; $\beta = 0,02369$	— 0,0002625 (t—40)	+ 0,00000275 (t—40) ²
" "	50—70°; $\beta = 0,02134$	— 0,0002005 (t—50)	+ 0,00000255 (t—50) ²
" "	60—80°; $\beta = 0,01954$	— 0,0001660 (t—60)	+ 0,00000370 (t—60) ²

Aethan.

Giltig von	0—20°; $\beta = 0,09874$	— 0,0040510 t	+ 0,0000738 t ²
" "	10—30°; $\beta = 0,06561$	— 0,0022055 (t—10)	+ 0,00003685 (t—10) ²
" "	20—40°; $\beta = 0,04724$	— 0,0012955 (t—20)	+ 0,00001955 (t—20) ²
" "	30—50°; $\beta = 0,03624$	— 0,0008355 (t—30)	+ 0,00001265 (t—30) ²
" "	40—60°; $\beta = 0,02915$	— 0,0005430 (t—40)	+ 0,00000870 (t—40) ²
" "	50—70°; $\beta = 0,02459$	— 0,0003085 (t—50)	+ 0,00000265 (t—50) ²
" "	60—80°; $\beta = 0,02177$	— 0,0002825 (t—60)	+ 0,00000535 (t—60) ²

Ueber die Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser bei Temperaturen unter 0° haben Roscoe und Dittmar und späterhin J. W. Mallet¹⁾ berichtet. Mallet hat aus seinen Zahlen im Anschluss an die von Roscoe und Dittmar gefundenen Werthe eine Kurve der Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser von + 40° bis — 40° gezeichnet.

Man sieht an derselben eine schnelle Aenderung ihres Verlaufes unterhalb der Temperatur (— 3,9°), bei welcher das Verhältniss des Ammoniaks zum Wasser der Bildung von (NH₄)OH entspricht; die Menge des absorbirten Gases wird bedeutend grösser als der Feststellung der Zahlen von Roscoe und Dittmar entspricht. Bevor — 30° erreicht ist, wird die Abscisse konkav, wahrscheinlich weil bei den niederen Temperaturen ein Gasverlust bei der Entnahme der Proben unvermeidlich ist.

3. Die Löslichkeit anorganischer Verbindungen hauptsächlich in Wasser.

Ueber die Löslichkeit der Gase ist vorher schon das Nähere mitgeteilt worden. In diesem Kapitel beschäftigen wir uns mit den Lösungen von flüssigen und festen anorganischen Verbindungen speciell im Wasser.

Es giebt nicht viele Beispiele einer vollständigen Mischbarkeit anorganischer flüssigen Körper mit Wasser. Ein solches ist das System: H₂SO₄ — H₂O. Schwefelsäure und Wasser mischen sich in jedem Verhältniss mit einander. Dabei treten bestimmte Erscheinungen auf, die den Anlass zur Annahme von mehreren Hydraten der Schwefelsäure gegeben haben, ein absolut sicherer Nachweis ist jedoch nur für einzelne geführt worden²⁾.

1) J. W. Mallet, Amerik. chem. Journ. **19**, 804, 1897.

2) Vgl. C. H. Jones, Amer. Chem. J. **16**, 1, 1894; E. Biron, Journ. russ. ch. Ges. **31**, 515, 1899; W. Vaubel, Journ. pr. Ch. **62**, 141, 1900.

Ebenfalls in jedem Verhältniss mischbar sind die Systeme: $\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$. Hierbei treten aber auch bei gewöhnlicher Temperatur feste Phasen auf, die jedoch bei höherer Temperatur flüssig werden.

Es kann nicht der Zweck dieses Buches sein über alle die Lösungen von anorganischen Stoffen zu berichten, welche in Bezug auf spec. Gew., Löslichkeit u. s. w. untersucht worden sind. In Betreff des Zahlenmaterials muss auf den Chemiker-Kalender, auf Landolt-Börnstein's Tabellen sowie v. Buchka's Zusammenstellung verwiesen werden. Hier können nur einzelne interessante Punkte hervorgehoben und muss auf die neueren Arbeiten verwiesen werden.

Aus der physikalisch-technischen Reichsanstalt liegen Mittheilungen vor von R. Dietz¹⁾ über die Löslichkeit der Halogensalze von Zink und Kadmium, von R. Funk²⁾ über die Nitrate von Magnesium, Zink, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Kadmium, von F. Mylius und R. Funk³⁾ über die Natriumsalze und Calciumsalze der Chromsäure, nachdem Jaeger und Krüss⁴⁾ bereits die Kalium- und Ammoniumchromate untersucht hatten, dann von R. Funk⁵⁾ das Natriumselenat, -tellurat, -molybdat, -wolframat, welche dann von F. Mylius⁶⁾ mehr von der theoretischen Seite besprochen wurden. Ueber Nickel- und Kobaltjodat arbeitete A. Meusser⁷⁾.

Weiterhin sind ausführliche Experimentaluntersuchungen über gesättigte Lösungen von Etard⁸⁾ ausgeführt worden.

Die näheren Einzelheiten über diese Bestimmungen müssen daselbst nachgesehen werden.

Ueber die Löslichkeit der Salze in Methylalkohol und Aethylalkohol hat C. A. Lobry de Bruyn⁹⁾ Untersuchungen ausgeführt. Im allgemeinen ist das Lösungsvermögen des Methylalkohols bedeutend grösser als das des Aethylalkohols.

4. Löslichkeit krystallwasserhaltiger Salze.

H. W. Bakhuis Roozeboom¹⁰⁾ hat in seinen grundlegenden Arbeiten über die Gleichgewichtsbedingungen überzeugend dargethan, wie

1) R. Dietz, Ber. **32**, 90, 1899.

2) R. Funk, Ber. **32**, 96, 1899.

3) F. Mylius u. R. Funk, Ber. **33**, 3686, 1900; Ber. **33**, 3689, 1950.

4) Jaeger u. Krüss, Ber. **22**, 2028, 1882.

5) R. Funk, Ber. **33**, 3686, 1900.

6) F. Mylius, Ber. **34**, 2208, 1901.

7) A. Meusser, Ber. **34**, 2432, 1901.

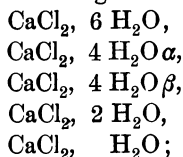
8) A. Etard, Ann. chim. phys. (7) **2**, 503, 1894.

9) C. A. Lobry de Bruyn, Zeitschr. physik. Ch. **10**, 782, 1892.

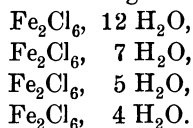
10) H. W. Bakhuis, Roozeboom, Zeitschr. physik. Ch. **2**, 449 u. 513, 1888, **4**, 31, 1889, **10**, 477, 1892.

sehr die Löslichkeit von den verschiedenen Hydratzuständen abhängig ist. Hierbei kommt noch in Betracht, dass es bei gewissen Salzen eine ganze Reihe von Hydraten giebt. Nachstehend seien die Untersuchungsergebnisse in Betreff der Hydrate des Chlorcalciums sowie des Eisenchlorids angeführt.

Das Chlorcalcium bildet folgende fünf Hydrate:



während man von Eisenchlorid folgende vier kennt:



In Betreff der Hydrate des Chlorcalciums und ihrer Löslichkeit giebt Bakhuis Roozeboom folgende Beschreibung:

„Nur das Hydrat mit 6 H₂O war bisher genauer bekannt. Lefèvre¹⁾ im Jahre 1870 und Hammerl²⁾ im Jahre 1875 entdeckten je ein Hydrat mit 4 H₂O, welche man für ein und dasselbe hielt, weil die Löslichkeit nicht bestimmt wurde. Bakhuis Roozeboom fand sie verschieden und benannte sie α und β . Jenes — das Hydrat von Hammerl — ist das beständigere. Weiter existirt CaCl₂, 2 H₂O, das von Ditte³⁾ durch Zusatz von HCl zur wässerigen Lösung erhalten war, nicht aber aus der reinen Lösung, und CaCl₂, H₂O, das bisher unbekannt war.“

„Die Löslichkeit aller dieser Hydrate wurde bestimmt bis zu ihren Schmelzpunkten, oder bis zu den Temperaturen, bei denen sie sich zu niedrigeren Hydraten umsetzen“.

CaCl₂, 6 H₂O. Die Löslichkeitskurve dieses Hydrats fängt an beim kryohydratischen Punkte, von Hammerl⁴⁾ bestimmt. Für Temperaturen unterhalb 20° war die Löslichkeit hinlänglich bekannt. Roozeboom bestimmte sie daher von 20° aufwärts bis zum Schmelzpunkt, der genau bei 30,2° gefunden wurde. Die Kurve BC Fig. 34 A, verzeichnet die Werthe von Hammerl und Roozeboom; Fig. 34 B ist eine Wiedergabe eines Theils der Fig. 34 A, in grösserem Massstabe. Indessen begrenzt der Schmelzpunkt die Löslichkeitskurve für CaCl₂, 6 H₂O nicht, da gesättigte Lösungen vorkommen, welche mehr CaCl₂ enthalten, als das Hydrat selbst“.

1) Lefèvre, Compt. rend. **70**, 684, 1870.

2) Hammerl, Wien. Sitz.-Ber. II. Abtheil. **72**, 667, 1875.

3) Ditte, Compt. rend. **82**, 242.

4) Hammerl, Wien. Sitz.-Ber. II. Abtheil. **78**, 59, 1881.

„Für das Calciumchlorid $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ist Roozeboom die Herstellung solcher Lösungen gelungen; ihre Zusammensetzung ist durch die Kurve CD in Fig. 34 A und B dargestellt. Für das Salz $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ hat demnach die Löslichkeitskurve zwei, beim Schmelzpunkte zusammentreffende, dort eine vertikale Tangente bildende Aeste. Indessen erstreckt sich der

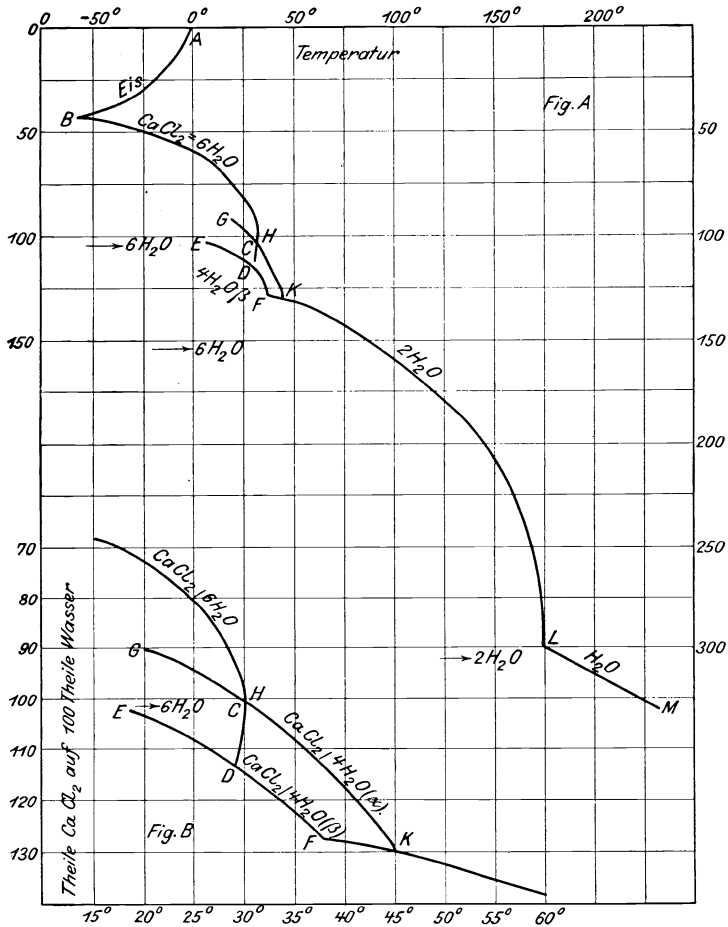


Fig. 34 A und B.

neue Ast nur auf ein Temperaturintervall von 1° . Lässt man die Temperatur unter dasselbe (also unter $29,2^\circ$) sinken, so erscheinen neue Krystalle und zwar mit $4 \text{H}_2\text{O}$, welche mit β bezeichnet sind. Die Zusammensetzung der Flüssigkeit bei $29,2^\circ$ entspricht der Formel $\text{CaCl}_2 \cdot 5,41 \text{H}_2\text{O}$. Sie

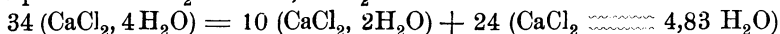
1) Das Zeichen \cdot wird für flüssige Molekülaggregate gebraucht.

wird unterhalb $29,2^{\circ}$ fest zu einem Gemenge der Salze mit 6 und mit 4 H_2O nach folgender Gleichung:



„ $\text{CaCl}_2, 4 \text{H}_2\text{O}\beta$. Man kann dieses Hydrat durch Abkühlen einer weniger als 6 H_2O enthaltenden Lösung erhalten; die Krystallisations-temperatur liegt für 127,5 bis 103% CaCl_2 bei 18° bis 38° . Das Salz bildet plattenförmige Krystallaggregate, wie dies auch Lefèbvre angibt. Die Konzentration der gesättigten Lösung ist durch Kurve EDF in Fig. 34 A u. B dargestellt, welche durch den Endpunkt D der Kurve CD geht, ein Umstand, welcher das Auftreten der Krystalle mit 4 $\text{H}_2\text{O}\beta$ in der gesättigten Lösung von $\text{CaCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ unterhalb 29° erklärt. Die Kurve CD kann nicht unter dem Schnittpunkt mit DF verlängert werden, weil die Abscheidung der Krystalle 4 $\text{H}_2\text{O}\beta$ keine Verzögerung erfährt. Vielmehr kann FD leicht über D ($29,2^{\circ}$) verlängert werden, weil die Krystalle mit 6 H_2O nie von selbst auftreten. Sobald aber ein Krystall mit 6 H_2O in eine gesättigte Lösung von $\text{CaCl}_2, 4 \text{H}_2\text{O}\beta$ bei einer Temperatur unter $29,2^{\circ}$ eingetragen wird, erstarrt die Flüssigkeit zu einem Gemenge von $\text{CaCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{CaCl}_2, 4 \text{H}_2\text{O}\beta$ “.

„Neben einer Lösung hält sich das Salz mit 4 $\text{H}_2\text{O}\beta$ nur bis $38,4^{\circ}$, bei dieser Temperatur wandeln sich die Lamellen inmitten der Lösung in sehr kleine Krystallfitter um, deren Zusammensetzung einer Analyse zufolge $\text{CaCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ entspricht. Die Lösung enthält alsdann 127,5% CaCl_2 , entsprechend $\text{CaCl}_2, 4,83 \text{H}_2\text{O}$. Es hat sich demnach nach



nur ein Theil der Krystalle mit 4 H_2O in solche mit 2 H_2O verwandelt, während ein anderer Theil mit den abgegebenen Wassermolekeln die Menge der Lösungen vermehrt.“

„Ebenso wenig wie über $38,4^{\circ}$ kann die Kurve unter ungefähr 18° verfolgt werden, weil eine gesättigte Lösung von $\text{CaCl}_2, 4 \text{H}_2\text{O}\beta$ unterhalb dieser Temperatur bald in eine andere stabilere Verbindung gleicher Zusammensetzung, $\text{CaCl}_2, 4 \text{H}_2\text{O}\alpha$, übergeht. Diese Umwandlung kann schon bei jeder Temperatur von 38° abwärts erfolgen, weil die Löslichkeit des neuen Körpers bei allen Temperaturen geringer ist, als die der β -Verbindung. Sie erfolgt freiwillig aber kaum oberhalb 20° . Dagegen wird durch Reiben mit einem spitzen Gegenstand die Umwandlung bald und bei jeder Temperatur bewirkt, durch einen eingebrachten Krystall des α -Hydrates sofort. Die β -Krystalle werden ausserhalb der Lösung in gleicher Weise umgewandelt.“

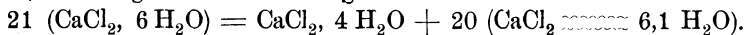
$\text{CaCl}_2, 4 \text{H}_2\text{O}\alpha$. „Die aus β -Hydrat bei Temperaturen unter 38° erhaltenen Krystalle sind körnig und setzen sich rasch ab, sie scheinen dem rhombischen System anzugehören. Dasselbe Hydrat ist von Hammerl zufällig bei nochmaligem Schmelzen von $\text{CaCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ erhalten worden; die Löslichkeit findet in der Kurve GHK ihren Ausdruck.“

„Letztere schneidet die Löslichkeitskurve für $\text{CaCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ bei H, also bei $29,8^\circ$. Bei niederen Temperaturen sind die gesättigten Lösungen von $4 \text{H}_2\text{O}\alpha$ salzreicher, als die von $\text{CaCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$; ein Krystall dieses Salzes bewirkt deshalb weitere Abscheidung des Salzes mit $6 \text{H}_2\text{O}$, während die Krystalle $4 \text{H}_2\text{O}\alpha$ in Lösung gehen, indem sie sich mit einem Theile der Lösung in $\text{CaCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ umwandeln. Von der Menge dieser Krystalle und von der Lösung wird es abhängen, ob das System

$\text{CaCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O} + \text{Lösung}$ oder $\text{CaCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2, 4 \text{H}_2\text{O}\alpha$ entsteht. Letzterer Fall tritt ein, wenn der Gesamtwassergehalt weniger als $6 \text{H}_2\text{O}$ beträgt.“

„Oberhalb H ($29,8^\circ$) haben bei gleichen Temperaturen, die der Kurve HCD entsprechenden Lösungen des Salzes mit $6 \text{H}_2\text{O}$ grössere Konzentration als solche der Kurve für das α -Hydrat mit $4 \text{H}_2\text{O}$. Es sind also erstere in Bezug auf das zweite Salz übersättigt, und die ganze Kurve HCD einschliesslich des Schmelzpunktes C und der neuen Löslichkeitskurve für das Salz mit $6 \text{H}_2\text{O}$ könnte nicht erhalten werden, wenn die Bildung der Krystalle mit $4 \text{H}_2\text{O}\alpha$ nicht eine Verzögerung erlitt.“

„Führt man die Bildung des α -Salzes bei H durch einen Krystall herbei, so erfolgt die Umwandlung nach:



Wegen des geringen Unterschiedes in der Zusammensetzung der Flüssigkeit und der des sechsfach gewässerten Salzes ähnelt dieser Vorgang sehr einer vollkommenen Schmelzung.“

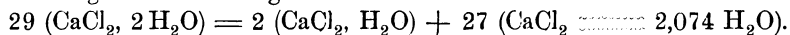
„Lösungen des α -Salzes sind stabil von $29,8$ bis $45,3^\circ$, bei dieser Temperatur erfolgt nach

$3,74 (\text{CaCl}_2, 4 \text{H}_2\text{O}) = \text{CaCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O} + 2,74 (\text{CaCl}_2, 4,73 \text{H}_2\text{O})$
 theilweise Umwandlung in eben das Salz mit $2 \text{H}_2\text{O}$, welches aus der β -Modifikation schon bei $38,4^\circ$ entsteht. Diese Lösung enthält bei $45,3^\circ$ $130,2 \frac{2}{10} \text{CaCl}_2$.“

$\text{CaCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$. „Während die beiden Hydrate mit $4 \text{H}_2\text{O}$ sich bei $38,4^\circ$ und $45,3^\circ$ immer in das Hydrat mit $2 \text{H}_2\text{O}$ umsetzen, kann dieses neben einer Lösung $\pm 35^\circ$ bestehen, bevor es sich zum Hydrat $4 \text{H}_2\text{O}\beta$ umsetzt. Hydrat α entsteht hierbei nie von selbst. Die Konzentration der gesättigten Lösungen giebt Kurve FKL an. Oberhalb 125° wurden die Schmelzpunkte der letzten Krystalle in einer Masse von bekannter Zusammensetzung bestimmt. Oberhalb 165° war dies nur möglich in zugeschmolzenen Kugelhöhren, weil die Spannung grösser als eine Atmosphäre war.“

„Die Krystalle wurden in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten durch Verdampfung der Lösung bei einer, etwas über 165° liegenden Temperatur, bei welcher in dem Apparate noch keine Dissociation der trockenen Krystalle eintreten konnte.“

„Die Löslichkeitskurve läuft bis nahe an den Schmelzpunkt. Bevor dieser erreicht wird, tritt jedoch eine neue Umsetzung ein bei 175,5°. Die Lösung hat dann einen Gehalt von 297 Theilen CaCl_2 ; die neu auftretenden Krystalle erwiesen sich als das Hydrat $\text{CaCl}_2, \text{H}_2\text{O}$; es findet daher folgende Umsetzung statt:



Infolge des geringen Unterschiedes zwischen der Zusammensetzung der Lösung und der des Hydrates mit $2\text{H}_2\text{O}$, schmilzt dieses beinahe ganz weg, und es entsteht nur eine geringe Menge des neuen Hydrats.“

„ $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dieses Hydrat setzt sich oberhalb 176° in Stäbchen ab. Seine Löslichkeit wurde bis 235° bestimmt (Kurve LM). Alle diese Lösungen sind nur unter hohem Druck möglich. Analysirt konnte es nur werden, nachdem die Spannung des trockenen zweiten Hydrates bestimmt war, indem dieses in offenem Gefäss etwas über die Temperatur erhitzt wurde, auf welcher seine Dampfspannung gleich einer Atmosphäre wird, und bei welcher es in $\text{CaCl}_2, \text{H}_2\text{O}$ übergeht.“

„ CaCl_2 . Bei 260° ungefähr scheidet sich wasserfreies Salz aus der Lösung ab; es wird dies aus der Beobachtung abgeleitet, dass trockene Krystalle von $\text{CaCl}_2, \text{H}_2\text{O}$ dann eine theilweise Schmelzung erleiden. Wegen der Grösse des Druckes konnten weiter keine Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt werden. Wenn nicht störende Einflüsse eintreten, sei es bei der kritischen Temperatur des Wassers, sei es durch zersetzende Wirkung des Wassers auf das Salz, wird die Löslichkeitskurve erst beim Schmelzpunkte $\text{CaCl}_2 (\pm 725^\circ)$ enden.“

„Eis. Wie beim Schmelzpunkte von CaCl_2 der Wassergehalt Null wird, wird bei 0° der Chlorcalciumgehalt der Lösung gleich Null, wenn man die Kurve der Gefrierpunktserniedrigungen, die sich von -55° bis 0° erstreckt, als die Löslichkeitskurve von Eis in Chlorcalciumlösungen betrachtet. So aufgefasst wird sie mit der Löslichkeitskurve von wasserfreiem Salz vergleichbar. Nur stellen sie beide je einen Zweig der allgemeinen Kurve dar, von welcher bei Hydraten die beiden Zweige vorkommen können, wie beim $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$.“

In Betreff der Dampfspannungen der Hydrate des Chlorcalciums muss auf Band II verwiesen werden.

Die Untersuchung der Hydrate des Eisenchlorids ergab folgende Resultate:

Es giebt vier Hydrate des Eisenchlorids mit 12, 7, 5 und 4 Molekülen Wasser. Die Hydrate haben folgende Schmelzpunkte: 37° , $32,5^\circ$, 56° , $73,5^\circ$. Unterhalb dieser Schmelzpunkte können sie alle im Gleichgewichte stehen, sowohl mit wasserärmeren als mit wasserreicheren Lösungen. Diese gesättigten Lösungen bilden zwei Aeste der Löslichkeitskurve, welche im Schmelzpunkte kontinuierlich in einander übergehen. Wie nebenstehende Fig. 35 zeigt, begegnen die Kurven für wasserreichere Lös-

ungen eines Hydrates bei bestimmten Temperaturen den Kurven für wasserärmere Lösungen des nächst höheren Hydrats. Bei diesen Temperaturen erstarren die Lösungen zu Gemischen beider Hydrate. In den äussersten Gemischen treten Eis und wasserfreies Eisenchlorid auf. Die Erstarrungstemperaturen sind -55° , $27,4^{\circ}$, 30° , 55° , 66° . Vielerlei

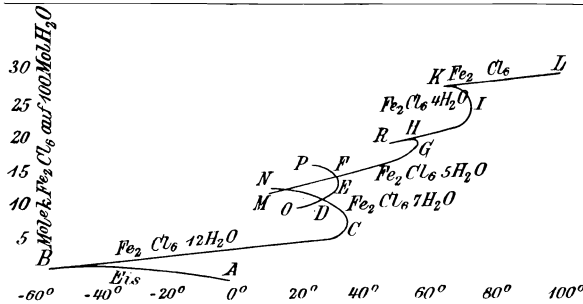


Fig. 35.

Übersättigungserscheinungen sind möglich, die im einzelnen aus der Betrachtung der verschiedenen, durch die Löslichkeitskurven umschlossenen Gebiete abgeleitet werden können.

Die Dampfdrucke der verschiedenen stabilen und labilen Systeme wurden bei 15° bestimmt.

	norm. Hg.
$\text{Fe}_2\text{Cl}_6, 12 \text{H}_2\text{O},$	6,0
$\text{Fe}_2\text{Cl}_6, 7 \text{H}_2\text{O},$	2,3
$\text{Fe}_2\text{Cl}_6, 7 \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{Cl}_6, 12 \text{H}_2\text{O},$	1,8
$\text{Fe}_2\text{Cl}_6, 12 \text{H}_2\text{O}$ mit wasserärmerer Lösung,	1,4
$\text{Fe}_2\text{Cl}_6, 5 \text{H}_2\text{O}$ mit wasserreicherer Lösung,	1,3.

Sie geben Rechenschaft vom Verhalten beim Austrocknen und an der Luft.

Die Lösungswärmen der Hydrate mit 12, 7 und 5 H_2O sind bei 15° folgende:

Eingebrachtes Hydrat.	Wassergehalt der Lösung.	Thermische Erscheinung.	Die gesättigte Lösung bei 15° enthält:
$\text{Fe}_2\text{Cl}_6, 12 \text{H}_2\text{O},$	{ 99 H_2O	gibt einige + Wärme,	21 H_2O
	{ 64 H_2O	„ „ — „	
$\text{Fe}_2\text{Cl}_6, 7 \text{H}_2\text{O},$	{ 14 „	„ „ + „	9 H_2O
	{ 12,2 „	„ „ — „	
$\text{Fe}_2\text{Cl}_6, 5 \text{H}_2\text{O},$	{ 15,5	„ „ + „	7,5 H_2O
	{ 10,1	ist thermisch neutral,	
	{ 8,4	gibt einige — Wärme.	

Sie gehen also mit zunehmender Konzentration der Lösung von positiven zu negativen Werthen über. Die Lösungswärmen in der gesättigten Lösung haben negative Werthe, und sind daher thermodynamisch in Uebereinstimmung mit dem Zuwachs der Löslichkeit bei Temperatursteigerung.

Ueber die Löslichkeit hydratisirter Mischkrystalle hat W. Stortenbeker¹⁾ gearbeitet. Er unterschied bei zwei Arten von Mischkrystallen solche, bei denen sich die Löslichkeitsisothermen nicht schneiden und solche, bei denen sie sich schneiden, welche letzteren dadurch differiren, dass bei der einen die Mischungsreihen Lücken aufweisen, bei den anderen nicht. Bei drei Arten werden die Verhältnisse complicirter.

Von weiteren Beispielen seien noch folgende erwähnt:

Man weiss schon lange vom Natriumsulfat, dass dessen Löslichkeitskurve bei 33° einen Knick zeigt. Es hat sich herausgestellt, dass das Gleichgewicht der gesättigten Natriumsulfatlösung sich unterhalb 33° auf das Salz $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ bezieht. Dieses Hydrat ist aber nur bis 33° beständig, von da an schmilzt es theilweise, indem sich eine gesättigte Lösung und das wasserfreie Sulfat, Na_2SO_4 , bildet. Bei dem Lösen tritt also von 33° an die Kurve des wasserfreien Salzes auf.

Besonders interessant ist das Beispiel des Thoriumsulfats, welches sich bekanntlich dadurch reinigen lässt, dass man es in entwässertem Zustande in Eiswasser löst und die Lösung auf 20° erwärmt. Alsdann scheidet sich ein sehr schwer lösliches Salz mit 2 Mol. Wasser, $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ aus. Wie Bakhuis Roozeboom²⁾ gefunden hat, bildet sich beim Erhitzen der mit Thoriumsulfat gesättigten Lösung auf höhere Temperaturen ein flockiges Salz, $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, in der Nähe von 100° krystallisirt ein Salz mit 2 H_2O aus. Zwischen 18 und 55° existiren zwei gesättigte Lösungen des Thoriumsulfats neben einander, von denen die eine mit dem Salz $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, die andere mit dem Salz $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ gesättigt ist. Zwischen 43 und 55° wandelt sich die letztere unter Ausscheidung des Salzes mit 4 H_2O in die Lösung des ersteren um; dagegen findet die Umwandlung der ersten in die zweite unter Ausscheidung von $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ zwischen 18 und 43° statt.

5. Löslichkeitsbeeinflussung bei zweiionigen Elektrolyten.

Eine Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung bei zweiionigen Elektrolyten mit lauter verschiedenen Ionen ist von A. A. Noyes³⁾ gegeben worden. Die betreffenden streng giltigen Formeln sind meistens ziem-

1) W. Stortenbeker Zeitschr. physik. Ch. **17**, 643, 1895.

2) H. W. Bakhuis Roozeboom Zeitschr. physik. Ch. **5**, 198, 1890.

3) A. A. Noyes Zeitschr. physik. Ch. **6**, 262, 1896, **27**, 266, 1898.

lich complicirt. Doch lassen sie sich für den Fall, dass eine oder mehrere der betreffenden Substanzen als vollständig dissociirt angesehen werden können, erheblich vereinfachen. Die einfachere Ableitung ist folgende:

„Eine Lösung des Salzes CD von der Koncentration n sei mit dem Salz AB bei der Koncentration m gesättigt. Die Löslichkeit des Salzes AB in reinem Wasser sei m_0 und der entsprechende Dissociationsgrad α_0 ; und das Produkt $m_0^2 a_0^2$ sei der Kürze wegen gleich k_a und die Grösse $m - m_0 (1 - \alpha_0)$ gleich x gesetzt. Weiter sei k_b die theoretische (Ostwald'sche) Dissociationskonstante der Substanz CD und k_c resp. k_d diejenige der durch die Wechselwirkung entstehenden Substanzen AD resp. CB. Dann gelten folgende Formeln:

$$1. m = m_0,$$

wenn AD und CB vollständig und CD beliebig dissociirt sind.

$$2. k_d x^3 + k_a x^2 - (k_a n + k_a k_d) x - k_a^2 = 0,$$

wenn CD und AD vollständig und CB theilweise dissociirt sind. Sind CD und CB vollständig und AD theilweise dissociirt, so ist natürlich in dieser Gleichung k_d durch k_c zu ersetzen.

$$3. k_d^2 x^5 + k_a k_d x^4 + k_a k_d (k_b - 2 k_d) x^3 + k_a^2 (k_b - 2 k_d) x^2 + k_a^2 (k_c^d - k_b k_d - n k_b) x + k_a^3 (k_d - k_b) = 0,$$

wenn AD vollständig, und CD und BC theilweise dissociirt sind. Ist CB vollständig und CD und AD theilweise dissociirt, dann ist in dieser Gleichung k_d durch k_c zu ersetzen.“

Eine experimentelle Bestätigung dieser Gleichungen brachten die Versuche von A. A. Noyes und D. Schwartz¹⁾ in Betreff der Löslichkeit von Silberbenzoat in Salpetersäure und in Chloressigsäure; sowie von A. A. Noyes und E. J. Chappin²⁾ über die Löslichkeit von Benzoëssäure in Natriumacetat- und Natriumformiatlösung.

6. Die Wasserlöslichkeit der organischen Verbindungen.

Bezüglich der allgemeinen Löslichkeitsverhältnisse³⁾ der organischen Verbindungen stellten Carnelley und A. Thomson⁴⁾ folgende Regeln auf:

α) „Für eine Gruppe isomerer organischen Verbindungen ist die Reihe der Löslichkeiten gleichzeitig die Reihe der Schmelzpunkte, d. h. der am leichtesten schmelzbare Stoff ist auch am löslichsten“ (Ostwald).

1) A. A. Noyes und D. Schwartz *ibid.* **27**, 279, 1898.

2) A. A. Noyes und E. J. Chappin **27**, 442, 1898.

3) Vgl. W. Vaubel, *Journ. pr. Ch.* **59**, 30, 1899.

4) Carnelley und A. Thomson, *Journ. Ch. Soc.* 1888, 782. Vgl. auch Ostwald, *Allg. Ch. I.* 1067, sowie Is. Schroeder, *Zeitschr. physik. Ch.* **11**, 449, 1893.

β) „Für eine Gruppe isomerer Säuren ist nicht nur die Reihe der Löslichkeiten der freien Säuren übereinstimmend mit der ihrer Schmelzpunkte, sondern auch die Salze dieser Säuren ordnen sich in dieselbe Reihe“.

γ) „Für eine Gruppe isomerer organischen Verbindungen ist die Reihe der Löslichkeiten dieselbe, unabhängig von der Natur des Lösungsmittels“.

δ) „Das Verhältniss der Löslichkeiten zweier Isomeren ist nahezu unabhängig von der Natur des Lösungsmittels“.

Die Berechtigung dieser Sätze suchten die oben erwähnten Forscher durch die Vergleichung einer grossen Anzahl in der Litteratur verstreuter Angaben zu erweisen und fanden dieselben in weitaus den meisten Fällen bestätigt. Auch eigene Untersuchungen speciell über die Löslichkeit von m- und p-Nitranilin in verschiedenen Lösungsmitteln bezeugten ihnen die Berechtigung besonders des unter γ) und δ) Gesagten. Obige Regeln dürfen jedoch Anspruch auf allgemeinere Geltung nicht machen, wie ich schon in meiner Arbeit über die Löslichkeitsverhältnisse der Benzolderivate ausführte¹⁾. Zu dem gleichen Ergebniss sind neuerdings auch J. Walker und J. Wood²⁾ gelangt.

Bezüglich der einzelnen Gruppen der organischen Verbindungen gestatte ich mir im folgenden einen kurzen Ueberblick zu geben, ohne jedoch hierin auf Vollständigkeit Anspruch zu machen.

a) Gase.

In Betreff der Wasserlöslichkeit der hierher gehörigen Körper liegt als besonders bemerkenswerth die Arbeit von Bunsen vor, der in seinen „Gasometrischen Methoden“ eine Zusammenstellung hierüber giebt. Folgende Tabelle zeigt die Löslichkeit der betreffenden Gase in Wasser:

1	Theil H ₂ O von 20° C.	löst	0,9014	Grm.	CO ₂ ,
1	„	„	0,02312	„	CO,
1	„	„	0,03499	„	CH ₄ ,
1	„	„	0,0447 — 0,0490	Grm.	C ₂ H ₆ ,
1	„	„	unlöslich		C ₄ H ₁₀ ,
1	„	„	0,1488	Grm.	C ₂ H ₄ ,
1	„	„	0,416	„	C ₃ H ₆ ,
1	„	„	1,16	„	C ₂ H ₂ .

Daraus berechnet sich:

1	Grm. Mol. = 44	Grm. CO ₂	bedürfen zur Lösung	48,8	Grm. H ₂ O,
1	„	= 28	„ CO	1221	„ H ₂ O,
1	„	= 16	„ CH ₄	457,3	„ H ₂ O,
1	„	= 30	„ C ₂ H ₆	641	„ H ₂ O,

1) W. Vaubel, Journ. pr. Ch. **51**, 444.

2) J. Walker und J. Wood, Journ. Chem. Soc **73**, 618.

1 Grm. Mol. =	28 Grm.	C_2H_4	bedürfen zur Lösung	188 Grm.	H_2O ,
1 " " =	42 "	C_3H_6	" " "	100 "	H_2O ,
1 " " =	26 "	C_2H_2	" " "	22,4 "	H_2O .

Aus letzterer Tabelle ersehen wir, dass die Löslichkeit der gesättigten Kohlenwasserstoffe mit steigendem Kohlenstoffgehalt abnimmt; dagegen scheint vorerst noch bei denen der Aethylenreihe eine kleine Zunahme stattzufinden, vorausgesetzt, dass die Absorptionsgleichung des Propylens richtig bestimmt ist.

Aus diesen Daten lässt sich nun der auch durch das Verhalten der übrigen Methanderivate bestätigte Satz ableiten.

Die Wasserlöslichkeit vergleichbarer Verbindungen der kettenförmig gebundenen Kohlenstoffderivate ist am grössten bei solchen mit dreifacher Bindung, am kleinsten bei solchen mit einfacher.

Bezüglich der grossen Wasserlöslichkeit des Acetylens ist noch zu bemerken, dass P. Villard¹⁾ nachgewiesen hat, dass dieser Körper in Wasser ein Hydrat von der Formel $C_2H_2, 6 H_2O$ bildet.

b) Flüssige und feste Körper.

Hier kommen fast nur die Sauerstoffverbindungen in Betracht; auch in diesem Falle sind die Angaben vielfach ungenau, so dass sich bezüglich der Alkohole, Aether, Aldehyde, Ketone und einbasischen Säuren nur Folgendes sagen lässt:

Die Wasserlöslichkeit nimmt im allgemeinen mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab, mit der Zunahme der Sauerstoffatome dagegen zu. Bei den einwerthigen Alkoholen und einbasischen Säuren ist die Wasserlöslichkeit bei dem fünften oder sechsten Gliede der betreffenden Reihe nur eine sehr geringe; es sind das also die Verbindungen, bei denen eine ringförmige Lagerung der Kohlenstoffatome angenommen werden kann, ohne dass eine bedeutendere Ablenkung aus der Normallage stattzufinden braucht. Die hier obwaltenden Verhältnisse sind jedoch zu wenig untersucht, als dass sich werthvollere Schlüsse aus den vorhandenen Angaben ableiten liessen.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der Aldehyde und Ketone. Bei diesen sind Acetaldehyd und Aceton noch vollkommen mischbar mit Wasser, eine Eigenschaft, die jedoch schon die nächst höheren Glieder einbüßen. So bedürfen Propionaldehyd 5 Vol. H_2O bei 20° , Butyraldehyd 27 Theile, Isobutyraldehyd 9 Vol. bei 20° ; Methylpropylketon ist nur sehr wenig löslich, Diäthylketon bedarf 24 Theile. Anscheinend wird also die Löslichkeit eine geringere, je mehr ein Verdecken

¹⁾ P. Villard, Compt. rend. **120**, 1262.

des Aldehyd- oder Ketonsauerstoffes durch Alkylgruppen möglich ist.

Bei der Ameisensäure zeigt sich diese Kontraktion nicht. Das Gleiche konnte ich konstatiren bei der Untersuchung von Monochloressigsäure, Trichloressigsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure und Essigäther, ebenso verhält sich Chloralhydrat.

Bei den zweibasischen Säuren zeigen die der Oxalsäurereihe nach L. Henry¹⁾ folgende Werthe hinsichtlich der Wasserlöslichkeit:

Name.	Formel.	Temperatur:	Löslichkeit:
Oxalsäure,	$C_2O_4H_2$,	10°	5,3
Malonsäure,	$C_3O_4H_4$,	15°	139
Bernsteinsäure,	$C_4O_4H_6$,	14,5°	5,14
Glutarsäure,	$C_5O_4H_8$,	14°	83
N. Adipinsäure,	$C_6O_4H_{10}$,	15°	1,44
Pimelinsäure,	$C_7O_4H_{12}$,	sehr leicht löslich	
Korksäure,	$C_8O_4H_{14}$,	sehr wenig löslich	
.....
Sebacinsäure,	$C_{10}O_4H_{18}$,	sehr wenig löslich.	

Somit ist nach Henry die Löslichkeit der Säuren mit paarer Anzahl von Kohlenstoffatomen gering, die der mit unpaarer Anzahl gross. In demselben Verhältnisse stehen auch, entsprechend den Regeln von Carnelley und Thomson, die Schmelzpunkte.

Der Wechsel in der Löslichkeit dieser Säuren lässt sich durch die Konfiguration erklären (siehe später).

Entsprechende Verhältnisse wie bei der Oxalsäuregruppe finden sich bei der Fumarsäure und der Maleinsäure. In Betreff der Löslichkeit derselben liegen folgende Angaben vor:

1 Theil Fumarsäure ist löslich in 148,7 Theilen H_2O bei 16,5°
 1 „ Maleinsäure „ „ „ 2 „ „ „ 11°.

Bei der Fumarsäure,
$$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$$
, sind die beiden Karboxylgruppen an den entgegengesetzten Enden des Systems thätig und heben sich deshalb in ihrer Wirkung mehr oder weniger auf. Bei der Maleinsäure,
$$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$$
, die bezüglich der Konfiguration mit der Malonsäure verglichen werden kann, ist dies nicht der Fall, und demgemäss ist die Löslichkeit grösser.

¹⁾ L. Henry, Compt. rend. **99**, 1157, **100**, 60. Vgl. auch **100**, 943; F. La-mouroux u. G. Massol, Compt. rend. **128**, 998 u. 1000, 1899.

Von besonderem Interesse ist noch das Verhalten der Acetylen- und Diacetylendikarbonsäure. Beide sind in Wasser löslich, die erstere sogar sehr leicht. Wir haben hier zum Theile dieselbe Gruppirung, wie beim Acetylen, also eine die Löslichkeit in Wasser befördernde. Ausserdem vermögen die Karboxylgruppen ihre Bewegungen nach derselben Seite hin auszuführen; sie werden sich also in ihrer Wirkung unterstützen und dadurch die Löslichkeit vermehren.

Anschliessend an das Verhalten dieser verschieden konfigurirten und dadurch verschieden löslichen, zweibasischen Säuren der Fettreihe habe ich bereits früher¹⁾ die diesen entsprechenden Säuren bezw. auch Diamido- und Dioxyderivate der Benzolreihe in Bezug auf ihre Löslichkeit in Rücksicht gezogen und dargethan, dass die gleichen Verhältnisse unter Zugrundelegung der von mir gegebenen Benzolconfiguration auch hier auftreten.

In Betreff der Wasserlöslichkeit dieser Körper sind folgende That-sachen bekannt:

100 Gew.-Thle. der Lösung enthalten bei	14°	0,54 Gew.-Thle. O-Phtalsäure.
100	" " " " " "	25° 0,013 " " I. "
100	" " " " " "	— fast unlöslich " T. "
100	" " " " " "	20° 31,1 Gew.-Thle. Brenzkatechin.
100	" " " " " "	20° 63,7 " " Resorcin.
100	" " " " " "	20° 6,7 " " Hydrochinon
100	" " " " " "	20° 23,8 " " M-Phenylendiamin.
100	" " " " " "	20° 3,7 " " P-Phenylendiamin.

Da sich das Orthophenylendiamin aller Wahrscheinlichkeit nach in gleicher Weise wie das Brenzkatechin verhalten wird, kann wohl der Satz gelten, dass bei den Diamido- und Dioxybenzolen die Metaverbindungen weitaus am löslichsten sind; dann folgen die Orthoderivate. Auffallend gering ist die Wasserlöslichkeit der Paraverbindung. Diese ist auch bei den Benzoldikarbonsäuren am wenigsten löslich; dagegen zeigt hier die Orthophtalsäure eine grössere Löslichkeit als die Metaphtalsäure.

Nach der von mir gegebenen Benzolconfiguration dürfte²⁾ ein Vergleich dieser Disubstitutionsprodukte mit einigen Methanderivaten von entsprechender Konfiguration wohl angebracht sein. Dazu eignen sich vor allem die folgenden Dikarbonsäuren: Fumarsäure, Maleinsäure und Acetylendikarbonsäure. In Betreff der Löslichkeit derselben finden wir:

1 Thl. Fumarsäure ist löslich in 148,7 Thln. H₂O bei 16,5°.

1 " " " " " " 2 " H₂O " 10°.

Acetylendikarbonsäure ist sehr leicht löslich.

1) W. Vaubel, Journ. prakt. Ch. [2], 57, 72; auch nachstehend in diesem Bande besprochen.

2) Vgl. W. Vaubel, Stereochem. Forsch. Bd. I. Heft 1. Der Benzolkern.

Nun entspricht die Fumarsäure, wie leicht aus Modellen ersehen werden kann, den Paradisubstitutionsprodukten, also hier etwa der Terephtalsäure. Bei beiden ist die „lösende Kraft“ der Karboxylgruppen an den entgegengesetzten Enden des Systems thätig. Indem nun sicherlich die beiden Gruppen dieselbe Bewegung ausführen, so wird, da jene sich in ihrer Wirkung beschränken oder fast vollständig aufheben, der Gesamteffekt, d. h. die Löslichkeit nahezu gleich Null sein.

Dagegen lassen sich die Metaderivate mit der Maleinsäure vergleichen. Bei dieser sowohl, wie etwa auch beim Resorcin oder Metaphenylendiamin sind die die Löslichkeit hervorrufenden Kräfte auf derselben Seite des Systems thätig, wir werden also hier den Gesamteffekt derselben beobachten, da sie ja nicht in entgegengesetzter Richtung wirksam sein können. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird die geringere Löslichkeit der Isophtalsäure gegenüber dem Orthoderivat durch den Raummangel verursacht sein, den die beiden Karboxylgruppen gegenseitig hervorrufen. Dadurch sind ihre Bewegungen behindert, und ist deshalb die Löslichkeit geringer. Auf diese beengende Wirkung durfte ich, meiner Benzolkonfiguration entsprechend, wohl mit Recht die Thatsache zurückführen, dass die Isophtalsäure kein Anhydrid zu bilden vermag.

Für die Orthoverbindungen lässt sich nun auch der Vergleich mit Acetylendikarbonsäure durchführen. Betrachten wir die orthoständigen Kohlenstoffatome für sich, so ist leicht ersichtlich, dass zwei an den an Wasserstoff gebundenen Ecken sich befindende Radikale eine ähnliche Lage einnehmen wie bei der Acetylendikarbonsäure, mit dem geringen Unterschiede, dass bei dem Benzolderivat die beiden Kohlenstoffatome auf der Fläche der dreifachen Bindung, also der Tetraëderfläche, etwas verschoben sind. Dies, sowie der Umstand, dass nach der einen Seite hin sich noch ein Theil des für die Löslichkeit kaum in Betracht kommenden Moleküls erstreckt, kann wohl nicht eine irgendwie bedeutende Wirkung ausüben. Es scheint mir deshalb der Vergleich der Acetylendikarbonsäure mit den Orthoderivaten nicht allzu gezwungen zu sein.

Zum Schlusse sei noch eine Zusammenstellung von W. Herz¹⁾ gegeben, über die Löslichkeit einiger in Wasser schwer löslichen Flüssigkeiten. Die Löslichkeiten wurden auf synthetischem Wege bestimmt. In der nachstehenden Tabelle bedeutet die erste Zahl die Löslichkeit des angegebenen Stoffes in Wasser, die zweite die des Wassers in dem Stoffe:

	I.	II.
Chloroform	0,420	0,152
Ligroin	0,341	0,335
Schwefelkohlenstoff	0,961	0,174

1) W. Herz, Ber. **31**, 2669, 1898.

	I.	II.
Aether	2,930	8,110
Benzol	0,082	0,221
Amylalkohol	3,284	2,214
Anilin	3,481	5,220

Die Zahlen bedeuten Volume Flüssigkeit auf 100 Volume Lösungsmittel.

Ueber die Löslichkeit der organischen Säureanhydride in Wasser hat E. van de Stadt¹⁾ noch einige interessanten Mittheilungen gemacht.

7. Specificsches Gewicht und Gehalt wässriger Lösungen organischer Verbindungen.

Wohl in den seltensten Fällen dürfte es möglich sein, bei der Lösung eines flüssigen Körpers in Wasser direkt aus den Gewichtsverhältnissen die Dichte der Lösung aus den Dichten der Bestandtheile zu berechnen. Sehr häufig finden grössere oder geringere Kontraktionen statt, seltener Vergrößerung des Volums. Mitunter findet sich ein Maximum der Dichte bei bestimmtem Procentgehalt, um alsdann nach beiden Seiten eine Abnahme zu zeigen.

Ein solches Dichtemaximum zeigt z. B. die Essigsäure, wie sich aus der folgenden Tabelle von Oudemans ergibt.

Volumgewicht der Essigsäure bei 15° C.

% Essigsäure.	Vol. Gewicht.	% Essigsäure.	Vol. Gewicht.
0	0,9992	55	1,0653
5	1,0067	60	1,0685
10	1,0142	65	1,0712
15	1,0214	70	1,0733
20	1,0284	75	1,0746
25	1,0350	80	1,0748
30	1,0412	85	1,0739
35	1,0470	90	1,0713
40	1,0523	95	1,0660
45	1,0571	100	1,0553
50	1,0615		

Das Dichtemaximum liegt also bei 80% Essigsäure. Ein ähnliches Dichtemaximum hat Mac Elroy²⁾ bei der Untersuchung wässriger Acetonlösungen beobachtet, und zwar ist dies bei der Lösung gleicher Gewichtsmengen Aceton und Wasser vorhanden. Auch die Acetaldehyd-

1) E. van de Stadt, Zeitschr. physik. Ch. **30**, 250, 1899.

2) Mac Elroy, Journ. Americ. Chem. Soc. **16**, 618, 1894.

lösungen besitzen nach den Untersuchungen von Edm. van Aubel¹⁾ und W. Vaubel²⁾ ein solches Dichtemaximum bei einer 30%igen Aldehydlösung.

Die folgende, auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch machende Tabelle giebt dies wieder:

Acetaldehyd.	Wasser.	Dichte bei 18°.
10	90	1,002
20	80	1,0055
30	70	1,0060
40	60	1,0040

Bei der Ameisensäure zeigt sich diese Kontraktion nicht. Das Gleiche konnte ich konstatiren bei der Untersuchung von Monochlor-essigsäure, Trichloressigsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure und Essigäther, und ebenso verhält sich das in wässriger Lösung nicht in seine Bestandtheile zerfallende Chloralhydrat bis zu einer 80%igen Lösung, wie ich einer Arbeit von M. Rudolphi³⁾ entnehme.

Um bei den Lösungen, welche ein Dichtemaximum besitzen, in zweifelhaften Fällen festzustellen, ob man es mit der verdünnteren oder konzentrierteren Lösung zu thun hat, muss man dieselbe etwas verdünnen und sehen, ob die Dichte zu oder abnimmt. Im letzteren Falle liegt alsdann die geringer konzentrierte Lösung vor.

Von Interesse ist noch die Beobachtung von A. Herzfeld⁴⁾, wozu nach das specifische Gewicht von Invertzuckerlösungen höher ist als das von Dextrose- und Lävuloselösungen, ja sogar höher als das von Rohrzuckerlösungen. So weit diese Verhältnisse untersucht sind, liegt hier eine Bindung von Lävulose durch Dextrose vor.

Es dürfte wohl kaum angebracht sein, den Inhalt des Buches durch Zugabe zahlreicher Tabellen über die Volumgewichte wässriger Lösungen zu vermehren, da meinen Erfahrungen nach dieselben doch nicht in beträchtlichem Maasse benutzt werden würden. Indem man überdies noch aus anderen Gründen auf die Benutzung von Zusammenstellungen derartiger Tabellen und Formeln in anderen Gebieten angewiesen ist, glaube ich, die Benutzung des Chemiker-Kalenders als vorzügliches Nachschlagebuch empfehlen zu sollen.

1) Edm. van Aubel, Journ. de phys. (3) 4, 478, 1895.

2) W. Vaubel, Journ. prakt. Ch. (NF.) 59, 34, 1898.

3) M. Rudolphi, die Molekularrefraktion fester Körper in Lösungen etc. Habilitationsschrift. Darmstadt 1900.

4) A. Herzfeld, Zeitschr. analyt. Ch. 30, 70, 1891.

Interessant ist noch ein Vergleich zwischen den specifischen Gewichten folgender wässerigen Lösungen:¹⁾

3,4	Grm. Anilin in 100 ccm. H ₂ O bei 20°	1,0008
3,4	" Phenol in 100 ccm. H ₂ O bei 20°	1,0035
2,24	" Phenol in 100 ccm. H ₂ O bei 20°	1,0018
2,6	" Resorcin in 100 ccm. H ₂ O bei 20°	1,0050
2,6	" m-Amidophenol in 100 ccm. H ₂ O bei 20°	1,0043
6,7	" Hydrochinon in 100 ccm. H ₂ O bei 20°	1,0120
6,7	" Resorcin in 100 ccm. H ₂ O bei 20°	1,0121
34,0	" Brenzkatechin in 100 ccm. H ₂ O bei 20°	1,0918
34,0	" Resorcin in 100 ccm. H ₂ O bei 20°	1,0638
3,7	" m-Phenylendiamin in 100 ccm. H ₂ O bei 20°	1,0038
3,7	" p-Phenylendiamin in 100 ccm. H ₂ O bei 20°	1,0040

Dem Verhalten des Ammoniaks entsprechend, bedarf die Amidogruppe des Anilins einen grösseren Raum als das Hydroxyl des Phenols. Auffallend ist, dass die der Phenollösung gleichwerthigen Lösungen von Resorcin und m-Amidophenol ein höheres specifisches Gewicht zeigen als erstere. Von den Dioxybenzolen scheint das Orthoderivat die grösste Kontraktion hervorzurufen, während die specifischen Gewichte der übrigen nahezu gleich sind. Die letztere Erscheinung zeigt sich auch bei den Phenylendiaminen.

Die Ermittlung des specifischen Gewichtes anderer als wässriger Lösungen der organischen Körper ist bisher noch nicht in dem Maasse ausgeführt worden, dass man hierüber allgemeinere Mittheilungen machen könnte.

8. Beeinflussung der Löslichkeit eines Körpers durch eine zweite in derselben Flüssigkeit lösliche Substanz.

Ueber die Beeinflussung, welche die Löslichkeit eines Körpers in Wasser dadurch erfährt, dass in dem Wasser noch ein anderer Körper gelöst ist, liegen zahlreiche experimentelle Angaben vor.

W. Nernst²⁾ hat darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn man mit van't Hoff Identität der Gesetze für die im Gaszustande und die in Lösung befindliche Materie annimmt, in nothwendiger Folge hiervon Verdampfung bezw. Sublimation und Auflösung eines Körpers in irgend einem Lösungsmittel als einander gänzlich analoge und den gleichen Gesetzen unterworfenen Vorgänge erscheinen. Dieser Satz dürfte nur von bedingter Richtigkeit sein, insofern als auch die eventuelle chemische

1) W. Vaubel, Journ. prakt. Ch. [2] 52, 75.

2) W. Nernst, Zeitschr. physik. Ch. 49, 129 u. 376, 1889. Vgl. hierzu C. Hoitsamer, ibid. 24, 577, 1897, 27, 312, 1898.

Wirkung des Lösungsmittels auf den gelösten Körper in Rücksicht zu ziehen ist.

„Wenn ein Körper mit einem Lösungsmittel, z. B. Rohrzucker mit Wasser in Berührung gebracht wird, so treten sofort Kräfte in Aktion, welche die Molekeln des Zuckers in das Lösungsmittel zu befördern suchen. Da durch diesen Vorgang im allgemeinen nicht Lösungen von beliebiger Konzentration entstehen, sondern der Process ein Ende erreicht, wenn letztere eine gewisse Grösse — die der Sättigung — erlangt hat, so müssen wir annehmen, dass an der Berührungsstelle zwischen dem ungelösten Zucker und der Lösung eine Gegenwirkung sich einstellt, welche die Molekeln des gelösten Zuckers, die mit dem ungelösten in Berührung kommen, an letzterem festzuhalten strebt. Im Gleichgewichtszustande sind die Kräfte einander gleich gross und entgegengesetzt, d. h. die erstere transportirt ebenso viele Zuckermolekeln in der Zeiteinheit in die Lösung hinein, als die letztere daraus niederschlägt.“

„Ohne über die Natur dieser Kräfte irgend etwas vorauszusetzen, können wir mit van't Hoff's Hypothese die Arbeit berechnen, welche zum Transport einer g -Molekel des zu lösenden Körpers in die gesättigte Lösung erforderlich ist, und diene zur Veranschaulichung folgende Maschine. Auf dem Boden des Cylinders befindet sich fester Zucker in Berührung mit seiner gesättigten Lösung. Die Lösung sei mittels eines aus einer „halb durchlässigen“ Wand gefertigten Kolbens abgesperrt, und darüber befinde sich reines Wasser; solche „halb durchlässigen“ Wände, die den Molekeln des Wassers den Durchgang gestatten, nicht aber denen des gelösten Körpers, sind bekanntlich gerade für den hier behandelten Fall von Pfeffer realisiert worden. Es sei nun p der osmotische Druck und v das Volum der gesättigten Lösung in Litern, welche eine g -Molekel Zucker gelöst enthält, v' dasjenige einer g -Molekel festen Zuckers. Wenn wir nun eine g -Molekel in Lösung gehen lassen wollen, so muss der Kolben hinaufgeschoben werden, bis das Volum der Lösung um $v - v'$ zugenommen hat, wobei die Arbeit

$$(v - v')p$$

geleistet wird.“

„Bei verdünnten Lösungen verschwindet v' gegen v ; da wir bei diesen ausserdem p sicher berechnen können, so wollen wir im folgenden uns auf wenig lösliche Substanzen beschränken.“

„Die Arbeit also, welche bei der Umwandlung der g -Molekel einer beliebigen, wenig löslichen Substanz in gesättigte Lösung (etwa mittels der soeben beschriebenen Maschine) gewonnen werden kann, beträgt pv ; bezeichnen p' und v' die entsprechenden Grössen bei einem zweiten Lösungsmittel, so beträgt dieselbe $p'v'$. Bedeutet schliesslich π den Dampfdruck der betreffenden zu lösenden Substanz und V das Volum, welches eine g -Molekel derselben im Gaszustande einnimmt, so bedeutet πV die

Arbeit, welche geleistet werden muss, um eine g -Molekel der betrachteten Substanz in den Zustand des gesättigten Dampfes überzuführen. Man sieht, dass π , p , p' gänzlich analoge Grössen sind; wir wollen daher die Grössen pp' als die „Lösungstension der Substanz“ dem betreffenden Lösungsmittel gegenüber bezeichnen; „dem Vakuum gegenüber“ wird dann $p = \pi$.“

„Nach dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze ist nun aber

$$pv = p'v' = \pi V = p_0,$$

wo p_0 den Druck in einem Raume bedeutet, der im Liter eine g -Molekel als Gas oder in Lösung enthält und bekanntlich 22,35 Atm. bei 0° beträgt. Wir sehen also, dass die Arbeiten, welche bei der Auflösung der g -Molekeln einer beliebigen Substanz in beliebigen Lösungsmitteln zur gesättigten Lösung bei gleichen Temperaturen in maximo gewonnen werden können, von der Natur der Substanz und des Lösungsmittels unabhängig und ebenso gross sind, als wenn ein letzteres gar nicht vorhanden und der Körper sich einfach in gesättigten Dampf verwandeln würde.“

Ist der betreffende Körper elektrolytisch dissociirt wie z. B. Kaliumchlorat, von dem die gesättigte Lösung bei Zimmertemperatur etwa eine halbe g -Molekel enthält, und fügen wir K - oder ClO_3 -Ionen hinzu, so muss die Löslichkeit des Kaliumchlorats abnehmen und daher festes Salz ausfallen. Man erreicht die Zufügung dieser Ionen, indem man ein stark dissociirtes Kaliumsalz oder Chlorat der Lösung beimischt. Das negative Radikal des ersteren oder das positive des zweiten ist ohne Einfluss, da indifferente Stoffe die Dissociationsspannung nicht verändern¹⁾.

In der That entsteht bei Zusatz einiger Tropfen einer sehr concentrirten Lösung von KOH oder KCl zu der gesättigten Lösung des Kaliumchlorats eine Ausfällung des letzteren, ebenso bei Zusatz von etwas gesättigter $NaClO_3$ -Lösung.

Analoge Ergebnisse lieferten die Versuche mit Silberacetatlösungen, wobei als Zusatzmittel salpetersaures Silber und Natriumacetat verwendet wurden.

Diese Versuche stehen also in völliger Uebereinstimmung mit denen, welche Horstmann mit dem karbaminsauren Ammoniak im Gaszustande ausführte; an Stelle der Dampftension haben wir hier die Lösungstension, an Stelle der gasförmigen Zersetzungsprodukte die in Lösung befindlichen Ionen.

Diese Gesetzmässigkeiten gelten in mancher Beziehung auch für concentrirte Lösungen leicht löslicher Stoffe, obgleich sie in ihrer Gesamt-

1) Vgl. hierzu A. Horstmann, Liebig's Ann. 187, 48, 1877.

heit nicht so scharf zu Tage treten und mitunter ganz versteckt sind. Einige Beispiele finden sich in einer Abhandlung von Engel¹⁾.

„Aus einer gesättigten Lösung von neutralem oxalsauren Ammoniak fällt, mit wenig Oxalsäure versetzt, das neutrale Salz aus; die Löslichkeit der stark dissociirten Salze, KCl, NaCl, LiCl, NH_4Cl nimmt auf Zusatz von Salzsäure beträchtlich ab; auch die Löslichkeit der Chloride der zweiwerthigen Metalle (Sr, Ba, Cu, Zn etc.) sinkt in Gegenwart von Salzsäure. Nur einige wenigen Chloride, z. B. Sublimat, sind in Salzsäure leichter löslich wie in Wasser, aber gerade bei diesen hat Engel eine chemische Einwirkung theils wahrscheinlich gemacht, theils direkt nachgewiesen. Er gelangte nach seinen eingehenden Untersuchungen zu dem Schluss, dass die Beeinflussung der Löslichkeit der Chloride durch Salzsäure aus zwei Wirkungen sich zusammensetze; von diesen sei die eine rein physikalisch und durch den Gleichgewichtszustand bedingt, der infolge der Anziehung von Salz und Säure zum Wasser sich herstellt, während die zweite in der chemischen Einwirkung von Salz und Säure aufeinander bestehe.

Nernst entwickelt alsdann folgenden mathematischen Ausdruck für die Beeinflussung der Löslichkeit bei binären Elektrolyten²⁾:

$$(m_0 a_0)^2 = m a (m a + x a_1).$$

Hierin ist m_0 = Löslichkeit des Körpers ohne Zusatz,
 m = „ „ „ nach dem Zusatz,
 x = Menge des Körpers mit anderem Ion,
 a_0 = Dissociation des ersten Körpers in gesättigter Lösung ohne Zusatz,
 a_1 = Dissociation nach Zusatz,
 a = „ des zugesetzten Körpers.

Diese Formel drückt die Konstanz des Produktes der Mengen der Ionen aus, denn $m_0 a_0$ ist die Menge von jedem der beiden Ionen vor dem Zusatz, $m a$ die Menge des nicht zugesetzten Ions und $(m a + x a_1)$ die Menge des zugesetzten Ions nach dem Zusatz.

„Als Ausdruck des Satzes, welcher die Konstanz des undissociirten Antheils behauptet, ergibt sich die einfache Formel:

$$m_0 (1 - a_0) = m (1 - a).“$$

„Löst man beide Gleichungen für m , die Löslichkeit nach dem Zusatz, so erhält man:

¹⁾ Engel, Ann. d. ph. (6), **13**, 134, 1888, (6), **17**, 340, 1889; Nernst l. c.; Zeitschr. physik. Ch. **20**, 389, 1890.

²⁾ Vgl. hierzu A. A. Noyes, Zeitschr. physik. Ch. **6**, 241, 1890; A. A. Noyes und Ch. G. Abbot, Zeitschr. physik. Ch. **16**, 125, 1895; A. A. Noyes u. E. H. Woodwork, *ibid.* **26**, 152, 1898; A. A. Noyes, *ibid.* **27**, 267, 1898; A. A. Noyes u. D. Schwartz, *ibid.* **27**, 279, 1898; A. A. Noyes u. C. J. Chappin, *ibid.* **27**, 442, 1898.

$$m = -\frac{x a_1}{2 a} + \sqrt{m_0^2 \frac{a_0^2}{a^2} + \frac{x^2}{4} \cdot \frac{a_1^2}{a^2}} \quad (1)$$

und
$$m = m_0 \frac{1-a_0}{1-a} \quad (2)$$

„Diese beiden Gleichungen sind theoretisch identisch. Die zweite empfiehlt sich ihrer grösseren Einfachheit wegen für die Diskussion specieller Fälle. Die erste dagegen hat in ihrer Anwendung auf Salze, welche im allgemeinen viel dissociirt sind, den grossen praktischen Vortheil für die Berechnung, dass Fehler in der Dissociation (a) verhältnissmässig wenig ausmachen, während dieselben in der zweiten Formel in der Grösse (1—a) sehr multiplicirt werden“.

Als weiteres Beispiel seien die Versuche von A. A. Noyes (l. c.) wiedergegeben, der hierbei Oxanilsäure zu Lösungen von α -Bromisozimmtsäure (Schmelzpunkt 120°) zusetzte.

Folgende Tabelle giebt die betreffenden Resultate.

α . Bromisozimmtsäure mit Oxanilsäure.

Zusatz.	Gef. Löslichkeit.	Ber. Löslichkeit (Formel 1).
0	0,0176	—
0,0272	0,0140	0,0136
0,0524	0,0129	0,0120.

Bei dieser nach Formel (1) ausgeführten Berechnung wird $m_0 = 0,0176$ und $x = 0,0272$ bzw. $0,0524$ gesetzt.

Die Ionen der Oxanilsäure sind $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{C_6H_5NHCOCO_2}$ — die der Bromzimmtsäure $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{C_6H_5CHCBrCO_2}$. Beide Säuren haben also H-Ionen gemeinsam und eine Verminderung der Löslichkeit muss eintreten.

Weitere Versuche wurden ausgeführt mit Silberbromat unter Zusatz von Silbernitrat und Kaliumbromat, mit Thalliumnitrat unter Zusatz von Kaliumnitrat und Thalliumbromid, von Thalliumrhodanat mit Thalliumnitrat und Kaliumrhodanat, von Thalliumchlorid mit Thalliumnitrat und Salzsäure, bei denen sich mitunter kleine Abweichungen von der Theorie ergaben. Diese Abweichungen können daher rühren, dass die Dissociationskonstante den Verhältnissen nicht ganz entspricht, indem Ostwald's Verdünnungsgesetz keine allgemeine Giltigkeit besitzt.

Ausserdem wurden von A. A. Noyes noch Versuche ausgeführt, bei denen zwei Substanzen in Ueberschuss vorhanden sind. Als Beispiel sei folgende Tabelle über die Beeinflussung der Löslichkeit von Thalliumchlorid und Thalliumrhodanür gegeben.

TlCl und TlSCN (25°).

	Löslichkeit in reinem Wasser.	Löslichkeit in gesättigter Lösung des andern Salzes.	Dieselbe ber.
TlCl	0,0161	0,0119	0,0119
TlSCN	0,0149	0,0107	0,0103
Summa	0,0310	0,0226	0,0222.

Bezeichnen m_0 und m^1 die Löslichkeit von jedem Salz im reinen Wasser, a_0 und a_0^1 die diesen Mengen und a die der Menge ($m + m^1$) entsprechende Dissociation, dann wird die mit m bzw. m^1 bezeichnete Löslichkeit von jedem Salz bei Gegenwart des anderen durch die folgenden Gleichungen gegeben:

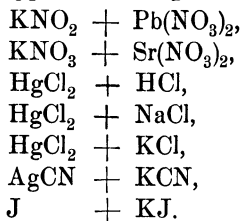
$$m = -\frac{m^1}{2} + \sqrt{\frac{m_0^2 a_0^2}{a^2} + \frac{m_1^2}{4}} \quad (1) \quad \text{und}$$

$$m^1 = -\frac{m}{2} + \sqrt{\frac{m_0^1 a_0^1^2}{a^2} + \frac{m^2}{4}} \quad (2).$$

Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Theorie ist eine befriedigende. Die Löslichkeit des Thalliumchlorürs ist um 26⁰/₁₀₀, die des Rhodanürs um 28⁰/₁₀₀ vermindert, also bei beiden um nahezu gleich viel, weil die Salze in reinem Wasser gleich löslich sind.

Eine Untersuchung von Le Blanc und Noyes¹⁾ zeigt, dass es auch Ausnahmen von der durch Nernst theoretisch begründeten und durch die Versuche von Nernst und auch von Noyes experimentell nachgewiesenen Löslichkeitsverminderung durch Zusatz von Körpern mit gleichem Ion giebt. Dieselben lassen sich jedoch dadurch erklären, wie die betreffenden Forscher zeigten, dass die Löslichkeitsvermehrung, welche anstatt der Verminderung eintritt, auf der Bildung von Doppelsalzen beruht, in gleicher Weise wie bei der Vermehrung der Löslichkeit von HgCl₂ durch HCl.²⁾

Beispiele für diese Doppelsalzbildung sind:



Die Entscheidung über das Vorhandensein von Doppelverbindungen wurde mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigungsmethode geführt.

1) M. Le Blanc u. A. A. Noyes, Zeitschr. physik. Ch. **6**, 385, 1890.

2) Vgl. Engel, 1. c.

H. Goldschmidt¹⁾ machte die Beobachtung, dass bei krystallwasserhaltigen Salzen die Löslichkeit derartiger Salze durch den Zusatz von Nichtelektrolyten erhöht wird und zwar durch molekulare Mengen verschiedener Körper in gleicher Stärke.

Der Nernst'schen Theorie entsprechend soll die Löslichkeit eines Salzes in Wasser durch den Zusatz eines Nichtelektrolyten, der auf das Salz ohne chemische Einwirkung ist, nicht geändert werden. Einige gegentheilige Beobachtungen liegen vor von Bodländer²⁾ und Steiner³⁾.

Eine grosse Reihe weiterer Versuche, deren Ergebnisse zu denselben Resultaten führen, sind von Kopp, Karsten, Pfaff, Diacon, Mülder, von Hauer, Rüdorff, Page und Keightley, Droeze, Soret, Schönach, Precht und Wittgen, Ditte, Le Chatelier, Engel und Etard hauptsächlich über anorganische Salze ausgeführt worden. Noyes giebt eine Zusammenstellung der gefundenen und berechneten Werthe und zeigt, dass dieselben fast durchweg mit der Theorie übereinstimmen.

Wir haben also bis jetzt folgende Sätze, die für die wässerigen Lösungen von Elektrolyten, und zwar solchen, die nicht zu den sehr leicht löslichen gehören, gelten:

d) In einer gesättigten Lösung von einem theilweise dissociirten Stoffe bleibt der undissociirte Antheil derselben unverändert, auch wenn ein anderer dissociirter Stoff zugesetzt wird. (Nernst.)

e) Dasselbe gilt auch für das Produkt der aktiven Massen der Dissociationsprodukte der Ionen, des Stoffes, mit welchem die Lösung gesättigt ist. (Nernst.)

f) Sind zwei elektrolytische binäre Salze für sich allein in Wasser leicht löslich, dann wird die an beiden gesättigte Lösung äquivalente Mengen von jedem enthalten. (Noyes.)

Von weiteren Arbeiten seien noch folgende erwähnt:

Die Absorption der Kohlensäure in Salzlösungen hat Setschenow⁴⁾ untersucht. Den Ausgangspunkt hierfür bot das Verhalten der Kohlensäure im Blutserum. Er fand folgende Gesetzmässigkeiten:

Bei gleichen Basen absorbiren die Nitrate am meisten, die Sulfate am wenigsten und die Chloride stehen in der Mitte; bei gleichen Säuren hingegen absorbiren die Ammoniumsalze am meisten. Bei Lösungen eines und desselben Salzes in verschiedenen Flüssigkeiten erhält man Absorptionskoeffizienten, die sich untereinander verhalten, wie diejenigen der an-

1) H. Goldschmidt, Zeitschr. physik. Ch. **17**, 145, 1895.

2) G. Bodländer, Zeitschr. physik. Ch. **7**, 308, 1890.

3) Steiner, Wied. Ann. **52**, 275.

4) Vgl. V. Gordon, Zeitschr. physik. Ch. **18**, 1, 1895.

gewandten Lösungsmittel. Lösungen äquivalenter Mengen chemischer Salze mit gleicher Säure absorbiren gleich viel Kohlensäure.

Hierbei ist immerhin der Einfluss, den die Kohlensäure als Säure auszuüben vermag, in Rücksicht zu ziehen.

Ueber die Absorption des Stickoxyduls in Wasser und in Salzlösungen arbeitete V. Gordon¹⁾. Auf Grund des Satzes von Setschenow, nach welchem Lösungen äquivalenter Mengen chemisch ähnlicher Salze mit gleicher Säure gleich viel Kohlensäure absorbiren, konnte erwartet werden, dass die Erniedrigung des Absorptionskoeffizienten des Wassers durch das aufgelöste Salz in irgend einer Beziehung zu der Anzahl der in der Volumeinheit aufgelösten Molekeln stehen würde. Eine direkte Proportionalität erwies sich jedoch nicht als zutreffend; vielmehr stellte sich heraus, dass die Erniedrigung des Absorptionskoeffizienten der $\frac{2}{3}$ Potenz der in der Volumeinheit vorhandenen, d. i. der in der Flächeneinheit des Querschnitts enthaltenen Molekelzahl proportional ist. Die Konstante $(\alpha - \alpha_1) M^{2/3}$, worin α die Absorption des Wassers, α_1 die der Lösung und M die Molekelzahl in der Volumeinheit bedeuten, ist von der Temperatur abhängig, und zwar steigt sie mit sinkender Temperatur. Für die Salze der zweibasischen Säuren mit zweiwerthigen Metallen hat die Konstante annähernd den doppelten Werth wie für die Salze einbasischer Säuren mit einwerthigen Metallen.

Für die Löslichkeit von Calciumkarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser hat Schlösing im Jahre 1871 eine Formel aufgestellt. Dieselbe lautet $x^m = ky$. Hierbei waren x der Druck der Kohlensäure, y die Menge des neutralen Karbonats, $m = 0,378$, $k = 0,9218$. Doch ergaben sich die beobachteten Werthe zunehmend kleiner als die berechneten.

Dieselbe Formel verwendet Engel²⁾ für die Löslichkeit von Magnesiumkarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser hinsichtlich der Abhängigkeit vom Druck. Die Resultate waren unter Verwendung von $MgCO_3, 3 H_2O$:

Druck:	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	6
Menge:	20,5	25,5	31,0	34,2	36,4	39,0	42,8	50,6

Benützt man die Schlösing'sche Formel, so wird $m = 0,370$ und $k = 0,3814$; doch lässt sich auch $m = 0,373$ setzen, und es wird dann

$$y = \frac{1}{k} \sqrt[3]{x}.$$

Die Einwirkung der Temperatur wird durch folgende Tabelle wiedergegeben, welche die Löslichkeit bei Atmosphärendruck betrifft:

1) V. Gordon, Zeitschr. physik. Ch. **18**, 1, 1895.

2) R. Engel, Ann. chim. physik. (6) **13**, 344, 1888; ref. Zeitschr. physik. Ch. **2**, 445, 1888.

Temperatur:	3,5	12°	18°	22°	30°	40°	50°
Menge:	35,6	26,5	22,1	20,0	15,8	11,8	9,5.

Bei Division dieser Zahlen durch die Löslichkeit der Kohlensäure erhält man konstante Werthe, nämlich im Mittel 23,4.

Für andere Verhältnisse, z. B. Löslichkeit von Ammoniumoxalat in Oxalsäure u. s. w. gilt die Schlösing'sche Formel nicht.

Ueber die Löslichkeit der Chloride in Gegenwart von Salzsäure hat R. Engel¹⁾ Versuche angestellt. Bekanntlich wirkt dieselbe auf einige Chloride fällend, auf andere lösend. Bei letzteren bilden sich wahrscheinlich Doppelverbindungen. Zu denselben gehören: SnCl_2 , von welchem die Verbindung $\text{SnCl}_2, \text{HCl}, 3 \text{H}_2\text{O}$ isolirt werden konnte, CuCl_2 , das die Verbindung $\text{CuCl}_2, \text{HCl}, 3 \text{H}_2\text{O}$ bildet, weiterhin $\text{CoCl}_2, \text{HgCl}_2, \text{SnCl}_4$. Von letzteren wurde die Verbindung $\text{SnCl}_4, 2 \text{HCl}, 6 \text{H}_2\text{O}$ isolirt.

Bei Gemischen von Kupfersulfat und Natriumsulfat erhält man nach den Untersuchungen von Rüdorff immer eine Lösung von unveränderlicher Zusammensetzung. Bei 15° enthält eine solche Lösung auf 100 Theile Wasser 20,7 Kupfersulfat und 15,9 Natriumsulfat. Wie Massol und Maldès²⁾ nachweisen, zeigt sich mit der Temperaturzunahme hierin eine Veränderung. Sobald die Temperatur hoch genug geworden ist, dass sich die wasserfreie Modifikation des Natriumsulfats bilden kann (23—32°), schwankt die Zusammensetzung der Lösung je nach den relativen Mengen der beiden zusammen gebrachten Salze.

9. Löslichkeit in Gemischen von Flüssigkeiten.

Ueber die Löslichkeit von Stoffen in Gemischen von Wasser und Alkohol ist von verschiedener Seite gearbeitet worden. Aus den Untersuchungen von C. Scheibler³⁾ über die Löslichkeit von Rohrzucker in wässrigem Alkohol hat sich, wie G. Bodländer⁴⁾ feststellte, ergeben, dass das in einem Alkoholwassergemisch enthaltene Wasser weniger Zucker zu lösen im stande ist, als die gleiche Menge reinen Wassers, und um so weniger, mit je mehr Alkohol es vermischt ist, wobei noch zu bemerken ist, dass absoluter Alkohol Rohrzucker überhaupt nicht löst. Man kann also annehmen:

Ein bestimmter Theil Wasser vermag nur entweder Alkohol oder Zucker zu lösen, nicht aber beide gemeinsam, und wenn zu einer gesättigten wässrigen Lösung von Zucker Alkohol gesetzt wird, so theilt sich das Wasser zwischen

1) R. Engel, Zeitschr. physik. Ch. 4, 494, 1889; ref. Ann. chim. physiq. (6) 17, 338, 1889.

2) Massol u. Maldès, Chem. Ztg. 25, 686, 1901.

3) C. Scheibler, Ber. 5, 343, 1872.

4) G. Bodländer, Zeitschr. physik. Ch. 7, 308, 1889; 16, 729, 1895.

dieses und den Zucker, und der Theil Wasser, der sich mit Alkohol verbindet, lässt die von ihm vorher gelöste Menge Zucker fallen, während das Lösungsvermögen des Restes ungeändert bleibt.

Weiterhin hat Bodländer noch die Verhältnisse bei Lösungen von KCl , KNO_3 , NaCl , NaNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mit Alkohol-Wassergemischen untersucht und hat gefunden, dass die Verhältnisse, die hier obwalten, sich durch die Gleichung

$$\frac{W}{\sqrt[3]{S}} = \text{konst.}$$

wiedergeben lassen, wobei W die Wassermenge und S die Substanzmenge bedeutet. Auch die Untersuchung einer Alaninlösung ergab eine Bestätigung dieser Formel.

G. Bodländer¹⁾ hat ebenfalls die Löslichkeit von Salzgemischen bearbeitet, indem er an Stelle des Alkohols ein Salz als Verdünnungsmittel des Wassers setzte. Die erhaltenen Resultate, welche durch die Untersuchung von Gemischen von $\text{KCl} + \text{KNO}_3$, $\text{NaNO}_3 + \text{NaCl}$, geliefert wurden, stimmen annähernd mit der Theorie, wenn man, was sich schon aus den früheren Bearbeitungen ergab, annimmt, dass das Chlor-natrium in wässriger Lösung das Doppelsalz NaCl , $2 \text{H}_2\text{O}$ bildet.

Zum Schlusse sei noch auf die grossartigen Ergebnisse hingewiesen, welche J. H. van't Hoff im Vereine mit W. Meyerhoffer²⁾ erzielte bei Anwendungen der Gleichgewichtslehre auf die Bildung oceanischer Salzablagerungen mit besonderer Berücksichtigung des Stassfurter Salz-lagers (siehe hierüber auch Bd II).

10. Verhalten von Molekularverbindungen.

Das Verhalten von Doppelsalzen behandeln die Untersuchungen von J. E. Trevor³⁾ und zwar speciell das des Doppelsalzes K_2SO_4 , CuSO_4 .

F. A. H. Schreinemakers⁴⁾ arbeitete über das Verhalten des Doppelsalzes von Jodblei und Jodkalium, PbJ_2 , KJ , $2 \text{H}_2\text{O}$, in wässriger Lösung. Das gleiche Salz wurde von A. Ditte untersucht, aber unter Zugrundelegung einer falschen Formel.

1) G. Bodländer, *ibid.* **7**, 350, 1889.

2) J. H. van't Hoff u. W. Meyerhoffer, *ibid.* **30**, 64, 1899; Vgl. hierzu ferner H. W. Bakhuis Roozeboom, *ibid.* **8**, 504 u. 531, 1891, **10**, 145, 1892, **12**, 359, 1893; J. W. Retgers, *ibid.* **5**, 449, 1890; J. L. L. Schröder van der Kolk, *ibid.* **13**, 166, 1893; W. Stortenbeker, **17**, 641, 1895, **22**, 61, 1897.

3) J. E. Trevor, *Zeitschr. physik. Ch.* **7**, 460, 1890.

4) F. A. H. Schreinemakers, *ibid.* **9**, 57, 1892, **11**, 25, 1893, **30**, 168, 1899; **10**, 465, 1893.

H. W. Bakhuis Roozeboom¹⁾ untersuchte den Astrakanit, ein Doppelsalz von der Zusammensetzung Na_2SO_4 , MgSO_4 , $4\text{H}_2\text{O}$.

Meyerhoffer²⁾ bearbeitete das System CuCl_2 , KCl und H_2O ; Vriens³⁾ bestimmte für diese die Druckkurven.

A. A. Jakowkin⁴⁾ behandelte das Verhalten der Doppelverbindung KJ , 2J in wässriger Lösung.

Es ergibt sich, dass im allgemeinen vier Lösungsgleichgewichte in Berührung mit festen Stoffen eintreten können.

1. Lösung gesättigt mit den beiden getrennten Salzen A und B,
2. „ „ „ dem Doppelsalz und A,
3. „ „ „ „ „ B,
4. „ „ „ „ „ allein.

Das erste System einerseits und das zweite und dritte System andererseits sind nur möglich diesseits und jenseits einer bestimmten Umwandlungstemperatur, wenn nicht gerade labile Zustände auftreten, wie z. B. bei dem Doppelsalz: Jodblei, Jodkalium.

E. Hoitsema⁵⁾ hat die in fester Phase beständigen Doppelverbindungen von Salicylsäure und Natriumsalicylat, von Hippursäure und Kaliumhippurat bearbeitet.

Weiterhin hat G. Bodländer⁶⁾ die Verbindungen von Chlorsilber und Bromsilber mit Ammoniak untersucht.

Hierbei hat sich ergeben, dass in einer Lösung von Chlorsilber in wässrigem Ammoniak das gesammte Chlorsilber in Form der Verbindung 2AgCl , 3NH_3 ⁷⁾ enthalten ist, und dass diese Verbindung zum Theil elektrolytisch dissociirt ist.

E. Bödtker⁸⁾ arbeitete über den Einfluss des Wassers auf die Löslichkeit einiger Krystallwasser enthaltenden Körper in Alkohol und Aether.

Ueber die Löslichkeit von Doppelverbindungen hat ferner noch R. Behrend⁹⁾ gearbeitet, und zwar handelt es sich in diesem Falle um die Löslichkeit von Nichtelektrolyten in alkoholischer Lösung.

Die erste untersuchte Doppelverbindung war die, welche man aus dem bei 118° schmelzenden Benzyläther des Isoparanitro-

1) A. W. Bakhuis Roozeboom, *ibid.* **2**, 513, 1888 u. 469.

2) Meyerhofer, *ibid.* **3**, 336, 1889, **5**, 97, 1890.

3) Vriens, *ibid.* **7**, 194, 1891.

4) A. A. Jakowkin, *ibid.* **13**, 539, 1894.

5) E. Hoitsema, *ibid.* **27**, 312, 1898.

6) G. Bodländer, *Zeitschr. physik. Ch.* **9**, 730, 1892.

7) Vgl. hierzu D. Konowalow, *Journ. Russ. Physik. chem. Ges.* (4) **30**, 367, 1898.

8) E. Bödtker, *Zeitschr. physik. Ch.* **22**, 505, 1897.

9) R. Behrend, *Liebig's Ann.* **263**, 175, *Zeitschr. physik. Ch.* **9**, 405, 1892, **10**, 265, 1892.

benzaldoxims und dem isomeren, bei 106° schmelzenden Paranitrobenzyläther des Isobenzaldoxims erhält, die sich im Verhältniss ihrer Molekulargewichte zu einer bei $93\text{--}94^{\circ}$ schmelzenden Doppelverbindung vereinigen.

Die Molekulargewichtsbestimmung der Doppelverbindung ergab, dass dieselbe in Eisessiglösung bei 16° ganz oder nahezu vollständig dissociirt ist.

Molekulargewicht

berechnet:	gefunden:
512	268,7 · 282.

Die Versuche sind mit 90% Alkohol angestellt. Eine direkte Bestimmung des Dissociationsgrades liess sich nicht durchführen, da die für ähnliche Fälle geeignete Methode von Will und Bredig bei dem hohen Molekulargewicht und der geringen Löslichkeit der Verbindung nicht hinreichend genaue Resultate liefern dürfte. Indem jedoch nach Beckmann's Versuchen Alkohol in derselben Weise dissociirend zu wirken pflegt wie Eisessig und sich auch aus den Löslichkeitsbestimmungen selbst dasselbe schliessen lässt, so darf man mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass die Verbindung auch unter den eingehaltenen Bedingungen nahezu vollständig dissociirt war. Für die Temperatur des siedenden Alkohols wurde dies noch mit Hilfe des Beckmann'schen Apparates nachgewiesen.

Es wurde dann nachzuweisen versucht, dass sich die Beeinflussung der Löslichkeit dieser in der Lösung dissociirten Doppelverbindung durch die Gegenwart eines Ueberschusses eines ihrer Bestandtheile auf Grund der Gesetze des chemischen Gleichgewichtes unter Zuhilfenahme der van't Hoff'schen Hypothese über den Zustand der Körper in Lösungen in qualitativer und quantitativer Hinsicht entsprechend der von Nernst entwickelten Theorie erklären lässt.

„Wenn eine chemische Verbindung in zwei Bestandtheile zerfällt und bei derselben Temperatur wieder entsteht, so findet Gleichgewicht zwischen den beiden Reaktionen statt, wenn die Bedingung $Cu = C_1 u_1 u_2$ erfüllt ist, wo u die wirksame Menge der Verbindung, u_1 und u_2 die wirksamen Mengen der Bestandtheile, C und C_1 die Geschwindigkeiten des Zerfalls und der Wiederbildung der Verbindung aus den Bestandtheilen bedeuten. Wenn ein fester Körper in zwei gleichvolumige gasförmige zerfällt, so wird u konstant und wir erhalten für den Gleichgewichtszustand die Beziehung $\frac{Cu}{C_1} = u_1 u_2 = \text{konst.}$ Die Giltigkeit des Gesetzes ist für diesen

Fall an mehreren Beispielen nachgewiesen. Ganz dasselbe Gesetz muss aber auch bestehen, wenn sich ein fester Körper bei der Lösung in zwei Moleküle seiner Bestandtheile dissociirt. Das Produkt der in der Lösung befindlichen wirksamen Mengen der Bestandtheile muss bei derselben Temperatur konstant sein, gleichviel welcher der Bestandtheile im Ueber-

schuss vorhanden ist. Vorausgesetzt, dass die von van't Hoff entdeckte Anwendbarkeit der Gesetze auf Lösungen statthaft ist, müssen die wirksamen Mengen der in der Volumeinheit der Lösung befindlichen molekularen Mengen der Bestandtheile proportional sein.“

Die Versuchsreihen der Untersuchung des oben erwähnten Doppelsalzes ergaben nach Vornahme einer Korrektur ziemlich befriedigende Resultate. Zur weiteren Bestätigung untersuchte Behrend den Einfluss der Anwesenheit eines Ueberschusses von Pikrinsäure oder Phenanthren auf die Löslichkeit des Phenanthrenpikrats in Alkohol.

Das Phenanthrenpikrat zeigte einen Schmelzpunkt von 143—144⁰ (unkorr.), die verwendete Pikrinsäure schmolz bei 120—121⁰, und das aus reinem Pikrat gewonnene Phenanthren schmolz bei 98,5—99,5⁰.

Die Löslichkeitsbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass die zu untersuchenden Substanzen in warmem absoluten Alkohol gelöst wurden, worauf dieselben in gut verschlossenen Kölbchen acht Tage oder länger in einem Raume von möglichst konstanter Temperatur, durch gute Verpackung gegen etwaige zeitweise Temperaturschwankungen geschützt, aufbewahrt wurden.

Die Menge des gelösten Pikrates wurde in einem Bruchtheil der Lösung durch Titration der Pikrinsäure nach Verdunsten des Alkohols und Wiegen des Gesamttrückstandes bestimmt. Die Differenz ergab die vorhandene Phenanthrenmenge.

Bezüglich der Titration sind noch besondere Vorsichtsmassregeln nothwendig, insofern, als ein Uebertitriren mit Natronlauge und nachheriges Zurücktitriren fehlerhafte Resultate liefert. Als Indikator wurde Phenolphthaleïn verwendet.

Die Ausführung der Versuche gestaltete sich in der Weise, dass man in einer gesättigten Lösung von Pikrinsäure Phenanthrenpikrat auflöst. Dieselbe vermag das Pikrat nur in Gestalt von nicht dissociirten Molekeln aufzunehmen. Das Gleiche gilt für die Phenanthrenlösung. Die Versuchsergebnisse ergaben, dass bei Auflösung von Pikrat in einer Lösung von Pikrinsäure Theorie und Erfahrung übereinstimmen, nicht aber, wenn man Pikrat in einer Lösung von Phenanthren löst. Der Grund hiervon liegt darin, dass das Phenanthren in der alkoholischen Lösung zum Theil in der trimolekularen Form vorhanden ist.

Folgende Tabelle, in der die betreffenden Buchstaben ihre Erklärung finden, zeigt, dass die Gleichung

$$\frac{c}{c_1} = \frac{u_1 u_2}{u} = \text{konst.}$$

der Thatsache entspricht. Es bedarf hierbei nur der Ermittlung der wirklichen Menge von u_2 , also des monomolekularen Phenanthrens neben dem trimolekularen, da nur das monomolekulare zur Wirksamkeit kommt.

Die Mengen des monomolekularen und des polymolekularen Phenanthrens müssen nun aber auch wieder im Dissociationsgleichgewicht stehen. Für den Zerfall einer Verbindung in n gleiche Moleküle lautet die Dissociationsgleichung:

$$\frac{c}{c_1} = \frac{\left(\frac{u_2}{n}\right)^n}{x} = \text{konst.},$$

wobei x die Menge der zerfallenden Verbindung und u_2 diejenige der Zerfallsprodukte bedeutet. $\frac{u_2^n}{x}$ muss demnach bei derselben Temperatur konstant sein; n ist in diesem Falle, da es sich um trimolekulares Phenanthren handelt = 3, also ergibt sich $\frac{u_2^3}{x} = \text{konst.}$

t.	Pikrinsäure gesamt	Phenanthren gesamt	Pikrat u	Pikrinsäure in Form des Pikrats	Pikrinsäure dissociirt u ₁	Phenanthren in Form des Pikrats	Phenanthren polymolekular x	Phenanthren monomolekular u ₂	u ₁ · u ₂	$\frac{u_2^3}{x}$
12,3°	0,354	2,770	0,173	0,097	0,257	0,076	0,0688	2,007	0,516	11,32
"	0,409	2,141	"	"	0,312	"	0,430	1,635	0,516	10,70
"	0,534	1,413	"	"	0,437	"	0,157	1,180	0,516	10,41
"	0,912	0,709	"	"	0,815	"	0,022	0,611	0,498	10,40
17,5°	1,051	0,817	0,220	0,124	0,0927	0,096	0,032	0,689	0,639	10,26
"	1,159	0,751	"	"	1,035	"	0,024	0,631	0,653	10,47
"	1,285	0,682	"	"	1,161	"	0,018	0,568	0,660	10,17
"	2,448	0,371	"	"	2,324	"	0,002	0,273	0,634	10,17
"	6,150	0,195	"	"	6,026	"	0,001	0,098	0,591	9,35

Die Konstanz in der zweitletzten Reihe ist eine durchaus befriedigende. Wir haben also als Erweiterung des von Nernst und Noyes für die Elektrolyte gegebenen Satzes, dass derselbe auch für nicht elektrolytisch dissociirbare, wohl aber in anderer Weise dissociirbare Verbindungen giltig ist.

R. Behrend¹⁾ hat diese Versuche auch auf das Anthracenpikrat ausgedehnt und ist zu gleichen Ergebnissen gelangt.

Bei racemischen Verbindungen, also bei solchen, die die beiden Formen, l und d, der betreffenden optisch aktiven Verbindungen in gleich grosser Menge enthalten und demgemäss optisch inaktiv sind, tritt eine Spaltung der beiden Antipoden in der Lösung der Racemkörper dann ein, wenn die Mischung der optischen Antipoden weniger löslich ist als der Racemkörper. Diese Dissociation ist von der Temperatur abhängig und besitzt einen Umwandlungspunkt.

1) R. Behrend, Zeitschr. physik. Ch. **15**, 183, 1894.

So krystallisirt beim Vorbeugen von Uebersättigung aus einer Lösung des Natriumammoniumracemats unterhalb 28° das Tartratgemisch, oberhalb 28° das Racemat. van't Hoff und Deventer¹⁾ zeigten, dass es sich hier um eine Umwandlungserscheinung handelt, deren Umwandlungspunkt mittels des Apparates von Beckmann durch Schmelzpunktsbestimmung oder mittels des Dilatometers festgestellt werden kann.

Auf diese Weise wurde der Umwandlungspunkt für das Rubidiumracemat von van't Hoff und Müller²⁾ bestimmt.

Diese Umwandlungserscheinungen drücken sich auch in entsprechender Weise in den Löslichkeitskurven aus.

Nach van't Hoff lassen sich die spaltungsfähigen inaktiven Körper mit asymmetrischem Kohlenstoff in drei Gruppen eintheilen, die auf Verschiedenheit der Umwandlungstemperaturen beruhen, nämlich:

a) solchen, bei denen die Umwandlungstemperatur so weit von der gewöhnlichen entfernt liegt, dass die Körper aus inaktiven Lösungen praktisch nur als Racemkörper erscheinen wie bei der Traubensäure. Die Löslichkeit der Racemkörper ist hierbei bedeutend geringer als die der inaktiven Mischungen³⁾;

b) solchen, welche gespalten auftreten wie das Gulonsäurelaktone und bei denen die Racemkörper grössere Löslichkeit als die inaktiven Mischungen besitzen;

c) solchen, bei denen eine leicht erreichbare Umwandlungstemperatur das Auftreten der einen oder anderen Form verursacht wie bei Natriumammoniumracemat, Ammoniumbimalat, Rubidium- und Kaliumracemat und bei Methylmannosid.

11. Uebersättigte Lösungen.

Unter übersättigten Lösungen versteht man solche, bei denen es nur eines Anstosses bedarf, um ein Auskrystallisiren des gelösten Körpers zu bewirken. Zur Erregung der Ausscheidung ist nur ein mikroskopisch kleines Theilchen eines Krystalls des betreffenden Körpers, der sich ausscheidet nothwendig.

1) Vgl. hierzu W. Stadel, Ber. **11**, 1752, 1878; Scavini, Rendiconti di Napoli 1865, 250; Wyrouboff, Ann. de Chim. et de Physik. (6), **9**, 22; van't Hoff u. van Deventer Zeitschr. physik. Ch. **1**, 173, 1887; van't Hoff, Goldschmidt u. Jorissen, ibid. **17**, 49, 505, 1895.

2) van't Hoff u. Müller, Ber. **31**, 2206, 1898; vgl. auch J. H. van't Hoff, Vorl. über theoret. u. physik. Ch. II. Heft 100 u. f. Braunschweig 1899; W. Vaubel, Bestimmungsmeth. org. Verbindungen, Kap. 1, Methode der Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungsp. sowie H. V. Bakhuis Roozeboom, Ber. **32**, 53, 7 u. 2172, 1899; A. Ladenburg, Ber. **32**, 864 u. 1822, 1899.

3) Vgl. hierzu F. W. Küster, Ber. **31**, 1897, 1898; H. W. Bakhuis Roozeboom, l. c. u. Zeitschr. physik. Ch. **28**, 494, 1899.

Nach H. W. Bakhuis Roozeboom¹⁾ ist eine Lösung übersättigt in Bezug auf einen festen Körper, wenn ihre Konzentration eine solche ist, wie sie mit diesem Körper bei einer höheren Temperatur im Gleichgewicht bestehen kann.

Die Erscheinung der Uebersättigung ist schon lange bekannt. Als die ältesten Beispiele hierfür seien genannt die wässerigen Lösungen von Glaubersalz, Magnesiumsulfat, Alaun, Natriumacetat. Bei anderen Substanzen, wie bei Salpeter und Salmiak kann eine übersättigte Lösung nicht erreicht werden. Vielfach mag dies mit der Fähigkeit der Bildung von Hydraten zusammenhängen. Aber auch von Bedeutung zeigt sich, dass die leicht übersättigte Lösungen bildenden Substanzen auch Neigung zur Bildung grosser Krystalle besitzen.

Man löst diese Salze bei höherer Temperatur so reichlich wie möglich, ohne dass ein Bodensatz bleibt, filtrirt von etwa vorhandenen Fasern ab und lässt unter gutem Verschluss der Kolbenöffnung mit Watte, welche ja jegliches Eindringen von Staub und Keimen verhindert, erkalten. Die Lösungen enthalten dann nach der Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur mehr von dem betreffenden Salz, als eigentlich dem Lösungsvermögen entspricht; sie sind übersättigt.

Die von W. Ostwald²⁾ über die Uebersättigung und Ueberkaltung angestellten Betrachtungen führten ihn zu dem Schluss, „dass beim Verlassen irgend eines Zustandes und beim Uebergang in einen stabileren nicht der unter den vorhandenen Verhältnissen stabilste aufgesucht wird, sondern der nächstliegende.“ Experimentell untersucht wurden speciell die Verhältnisse beim flüssigen Salol, Thymol, bei wässerigen Lösungen von Natriumthiosulfat, Kalium, Natriumtartrat, Borax, Chlorbaryum, Natriumchlorat und Kaliumalaun. Es wurden die kleinsten diesbezüglichen Mengen ermittelt, welche gerade noch katalytisch umwandelnd wirken. Bemerkenswerth ist, dass bei verwitterbaren, wasserhaltigen Salzen das Verwitterungsprodukt die Krystallisation ebenso bewirkt, wie das krystallisirte Salz selbst, dessen Pseudomorphose es ist.

Man hat diese Wirkung der kleinsten Theilchen auf das Auskrystallisiren übersättigter Lösungen mit der Infektion durch Keime in Verbindung gebracht. So lange alles steril ist, findet kein Auskrystallisiren statt; sobald aber das kleinste Stäubchen des betreffenden Krystalls hinzutritt, wird die Zustandsänderung ausgelöst. Auch vermögen isomorphe Krystalle denselben Effekt hervorzubringen.

¹⁾ H. W. Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. physik. Ch. **4**, 40, 1889.

²⁾ W. Ostwald, Zeitschr. physik. Ch. **22**, 298, 1897; Bericht über die Versammlung der Naturf. u. Aerzte in Hamburg 1901.

VII.

Molekulargewichtsbestimmungen und Molekulargewichtsberechnungen.¹⁾

Allgemeines.

Die Ermittlung der Molekulargröße einer Substanz ist eine der wichtigsten Aufgaben, welche der theoretischen und der experimentellen Chemie zugefallen sind. Nachdem man einmal erkannt hatte, dass das Molekül als selbständig vorhandenes, kleinstes Ganzes anzusehen ist, und dass aus ihm sich alle weiteren Beziehungen, seien sie physikalischer oder chemischer Natur, ableiten, hat man die verschiedensten Methoden erdacht, um diese Bestimmung durchzuführen. Die Reichhaltigkeit der nachstehend beschriebenen Verfahren beweist, dass es eine für alle Verbindungen und Aggregatzustände zugleich gültige Methode nicht giebt, sondern dass man sich je nach den Umständen und der Natur des zu untersuchenden Stoffes der einen oder anderen Methode bedienen muss.

1. Die Avogadro'sche Hypothese und die Dissociation der Moleküle.

A. Berechnung.

Als Grundlage für die Bestimmung der Molekulargröße ist das Avogadro'sche Gesetz anzusehen, welches folgendermassen lautet:

In gleichen Raumtheilen verschiedener Gase sind unter gleichen Verhältnissen, d. h. bei gleichem Druck und gleicher Temperatur eine gleiche Anzahl von Molekülen vorhanden.

Für den Gas- oder Dampfzustand folgt aus dem Avogadro'schen Gesetze, dass Gas- oder Dampfdichte dem Molekulargewicht pro-

¹⁾ Vgl. K. Windisch, die Bestimmung der Molekulargewichte. Berlin 1892; H. Biltz, Die Praxis der Molekulargewichtsbestimmung. Berlin 1898; P. Fuchs, Methoden der Molekulargewichtsbestimmung.

portional ist. Je grösser also das Molekulargewicht m , umso grösser ist mithin auch die Dampfdichte. Wir haben demnach das Verhältniss

$$\frac{m}{d} = \frac{m_1}{d_1} = \text{konst.}$$

Nach dem Avogadro'schen Gesetze müssen in gleichen Raumtheilen gleich viel Moleküle enthalten sein. Es muss also der von einem Grammmolekül im Gaszustande eingenommene Raum für alle Gase gleich gross sein. Dies ist in der That der Fall. Wir wissen durch die Untersuchungen von Regnault bezw. J. M. Crafts, dass bei 0° und 760 mm Druck bei $48^\circ 15' 14''$ Breite und 60 m über dem Meeresniveau (Paris)

1 Liter Wasserstoff	0,08988 g wiegt
1 Liter Sauerstoff	1,43011 g „
1 Liter Stickstoff	1,25647 g „
1 Liter atmosphärische Luft	1,29349 g „

Hieraus berechnen sich für das Grammmolekül, d. h. also

2 g Wasserstoff	ein Raum von 22,37 Litern.
32 g Sauerstoff	„ „ „ „ „ „
28 g Stickstoff	„ „ „ „ „ „

Nach Ermittlung der Dichte d , bezogen auf Wasser, d. h. des Gewichtes von 1 ccm des betreffenden Gases, haben wir also nun folgende Gleichung anzusetzen, um das Molekulargewicht in Grammen ausgedrückt zu erhalten.

1 ccm wiegt g Gramm.

$22,37 \times 1000$ ccm wiegen wie viel?

Molekulargewicht = $g \times 22,37 \times 1000$.

Wir haben also das Gewicht eines Kubikcentimeters des zu untersuchenden Gases mit $22,37 \times 10^3$ zu multiplizieren, um das Molekulargewicht in Grammen zu erhalten.

Bezieht man dagegen die Dampf- bezw. Gasdichte auf die atmosphärische Luft als Einheit und bezeichnet dieselbe mit d_1 , so ist die Berechnung eine andere. Wir müssen dann das Verhältniss von $d_1 : d_h$, der auf Wasserstoff als Einheit bezogenen Dichte, berechnen, da wir ja das Wasserstoffmolekül $H_2 = 2$, als Basis annehmen.

Wir wissen:

1 ccm atmosphärische Luft wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1,29349 mg.

1 ccm Wasserstoff „ „ „ „ „ „ „ 0,08988 mg.

Es berechnet sich dann aus der Gleichung:

$$d_1 : d_h = 0,08988 : 1,29349$$

$$d_h = \frac{d_1 \cdot 1,29349}{0,08988} = 14,3913 d_1.$$

Um also die auf atmosphärische Luft bezogene Dichte in die auf Wasserstoff bezogene umzuwandeln, müssen wir

erstere mit dem Faktor 14,3913 multipliciren. Da nun das Molekulargewicht des Wasserstoffs mit H_2 angenommen wird, muss man, um das Molekulargewicht der zu untersuchenden Substanz zu erhalten, die auf Wasserstoff bezogene Dampfdichte d_h mit 2 und die auf Luft bezogene d_l mit $2 \times 14,3913$ multipliciren. Es ist also:

$$m = 2 d_h = 2 \times 14,3913 d_l = 28,78 d_l.$$

Legt man Sauerstoff, $O_2 = 31,92$, zu Grunde, so ergibt sich

$$m = 28,87 d_l$$

und für $O_2 = 32$

$$m = 28,96 d_l.$$

Die Zahlen 28,87 und 22,37 stehen im folgenden Verhältniss zu einander

$$x = \frac{28,87}{1,29349} = 22,37.$$

b) Dissociation.

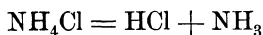
Diese Sätze gelten für alle die Moleküle, welche den wahren Gaszustand erreicht haben. Damit soll darauf hingewiesen werden, dass es eine ganze Reihe von Verbindungen giebt, die erst von einem gewissen Abstand vom Siedepunkt diesen konstanten Werth für das Molekulargewicht ergeben. Als Beispiel seien folgende erwähnt:

Fluorwasserstoffsäure erreicht erst bei $88,3^0$ eine konstante Gasdichte, bei $26,4^0$ ist der Werth noch mehr als viermal so gross.

Wasserdampf ist bei $108,8^0$ noch nicht völlig in der Form des Moleküls H_2O vorhanden, denn seine Dampfdichte beträgt hierbei noch 0,646 anstatt der berechneten 0,622.

Diese Beispiele könnten noch sehr vermehrt werden. Doch sind dieselben zum Theil schon vorher näher besprochen worden, und es mag an dieser Stelle nur nochmals darauf hingewiesen werden, dass in der Nähe des Kondensationspunktes bei einer ganzen Reihe von Elementarmolekülen und von Verbindungen bedeutende Abweichungen vom Boyle-Mariotteschen bezw. Charles-GayLussac-Dalton'schen Gesetze vorhanden sind.

Von hervorragender Bedeutung sind auch die Dissociationen, welche mit einem Zerfall des Moleküls einhergehen, und von denen Chlorammonium ein drastisches Beispiel ist, welches beim Verdampfen nach der Gleichung



in Salzsäure und Ammoniak zerfällt. Diese Erscheinungen haben zunächst, ehe man dieselben zu deuten vermochte, Misstrauen gegen die mit Hilfe der Dampf- oder Gasdichte ermittelten Molekulargewichte erweckt, und man wurde dadurch veranlasst, nur solche Bestimmungen als unan-

fechtbar anzusehen, bei denen die auf ein grösseres Temperaturintervall ausgedehnten Untersuchungen ein konstantes Resultat ergaben.

Von den in Bezug auf Dissociationserscheinungen untersuchten Elementarmolekülen seien folgende erwähnt:

Für Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff wurde nach den Untersuchungen von V. Meyer die Gasdichte bis zu Temperaturen von 1690° unverändert gefunden.

Für Chlor fand G. Ludwig folgende Werthe:

Temperatur:	20°	50°	100°	150°	200°
Molekulargew.:	71,79	71,72	71,44	71,20	70,90,

während das für Cl₂ berechnete Molekulargewicht = 70,906 ist. Es wird bei 100° erreicht. Dasselbe bleibt nach den Versuchen von J. M. Crafts und V. Meyer bis zu 1200° unverändert.

Für Brom hat H. Jahn folgende Werthe ermittelt:

Temperatur:	102,6°	131,9°	175,6°	210,3°	227,9°
Molekulargew.:	165,7	163,2	162,2	160,5	159,7

Das Molekulargewicht des Broms ist 159,93 und wird also bei 227,9° erreicht. Es bleibt nach den Untersuchungen von V. Meyer und H. Züblin sowie von Crafts und V. Meyer und C. Langer konstant bis zu 900°, dagegen fällt es mit weiterer Erhöhung der Temperatur. Bei 1200° beträgt es nur noch 128,5 und bei 1400—1500° sogar nur noch 100,7.

Das Jod verhält sich ähnlich wie das Brom. Die Untersuchungen von V. Meyer ergaben eine Abnahme von 285 bis auf 162, wenn die Temperatur von 253° bis auf 1330° erhöht wurde. Das gleiche Resultat erhielten Crafts und Meyer. Es ergibt sich somit, dass das Jod bei den höchsten erreichbaren Temperaturen einatomig ist.

Für den Schwefel wurden von H. Biltz folgende Zahlen gefunden:

Temp.	Molekulargew.	Temp.	Molekulargew.
468°	230 (S ₈ neben S ₆)	523°	205
481°	216	534°	202
487°	211	581°	162
502°	203	581°	157
518°	203	606°	137.

Neuerdings haben O. Bleier und Kohn Werthe beobachtet, die für S₈ sprechen, und von Biltz und Preuner¹⁾ wurden nach der Methode von Habermann²⁾ Werthe gefunden, die für den Siedepunkt des

1) H. Biltz u. G. Preuner, Zeitschr. physik. Ch. **39**, 323, 1901.

2) J. Habermann, Liebig's Ann. **187**, 341, 1877.

Schwefels (448°) zu $S_{7,23}$ sprachen. Ueber 800° ist ein vollständiger Zerfall zu S_2 -Molekülen eingetreten.

Bei 1719° fanden H. Biltz und V. Meyer noch den Werth 63,5.

Für das Selen beobachteten Deville und Troost folgende Werthe:

Temperatur.	Molekulargewicht.
860°	222
1040°	184
1420°	164,

während sich für Se_2 die Zahl 158 berechnet.

Beim Tellur wurden von denselben Forschern bei 1390° der Werth 260, bei 1439° der Werth 263 gefunden: das doppelte Atomgewicht ist gleich 250.

Für Phosphor ergaben sich aus den Versuchen von Dumas, Mitscherlich, Deville und Troost und V. Meyer und H. Biltz folgende Werthe:

Temperatur.	Molekulargewicht.
313°	128 (D)
500°	126,1 (D)
530°	132,6—133,1 (M)
1484°	105
1678°	93,3
1708°	91

Da das vierfache Atomgewicht gleich 124, das doppelte gleich 62 ist, so sind also bei den niederen Temperaturen in der Hauptsache Moleküle P_4 vorhanden, die dann mit Zunahme der Temperatur allmähig zerfallen.

Für Arsen liegen die Verhältnisse ähnlich wie für Phosphor. Es wurden von Mitscherlich bezw. H. Biltz und V. Meyer folgende Werthe gefunden:

Temperatur.	Molekulargewicht.
644°	309
670°	308
1715°	157
1736°	160

Für As_4 berechnet sich 300, für As_2 die Zahl 150.

Das Antimon ist von H. Biltz und V. Meyer nur bei höheren Temperaturen untersucht worden und wurden folgende Werthe erhalten:

Temperatur.	Molekulargewicht.
1572°	310
1640°	282

Das einfache Atomgewicht ist gleich 120.

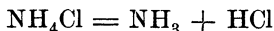
Die für Quecksilber gemachten Beobachtungen waren es, welche Dumas veranlassten, an der Richtigkeit der Avogadro'schen Hypothese zu zweifeln, nachdem er vorher dieselbe als durchaus annehmbar anerkannt hatte. Die Einatomigkeit des gasförmigen Quecksilbers, die sich hieraus ergab, war ihm unbegreiflich. Die für das Quecksilber von Dumas, Mitscherlich, V. Meyer und C. Meyer gemachten Beobachtungen ergaben, dass dasselbe innerhalb der Temperaturgrenzen 446 bis 1731⁰ einatomig ist.

Die von Deville und Troost für das Kadmium und von J. Mensching und V. Meyer für das Zink angestellten Beobachtungen zeigten, dass dieselben ebenfalls einatomig seien im Gaszustande. Der für Kadmium ermittelte Werth war gleich 114 bei 1040⁰, während das Atomgewicht gleich 112 ist; der für Zink ermittelte Werth war gleich 69,8 bis 70,3 bei 1400⁰; das Atomgewicht des Zinkes ist gleich 65.

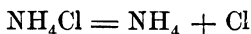
Auch für Natrium und Kalium wurden von A. Scott im Platinapparat von V. Meyer Werthe, 25,6 und 37,8, gefunden, die für Einatomigkeit, Na = 23, K = 39, sprachen. Indessen hegte V. Meyer gewisse Bedenken gegen diese Werthe.

Wir kommen jetzt zur Betrachtung der Verbindungen, welche sich wie Chlorammonium verhalten und beim Uebergang in den Gaszustand mehr oder weniger dissociiren.

Für Chlorammonium wurde von Deville und v. Than der Werth 29,2 als Molekulargewicht gefunden, während sich für NH₄Cl die Zahl 53,5 und für $\frac{1}{2}$ NH₄Cl die Zahl 26,75 berechnet. Es waren also bei der betreffenden Temperatur noch geringe Reste der Verbindung NH₄Cl vorhanden. Die Dissociation wird nur nach der Gleichung



erfolgt sein, während bekanntlich die elektrolytische Dissociation nach der Gleichung



verläuft.

Phosphorpentachlorid, PCl₅, lieferte nach den Untersuchungen von Cahours und anderen Forschern folgende Resultate:

Temperatur.	Molekulargewicht.
182 ⁰	147
190 ⁰	144
200 ⁰	140
250 ⁰	115
300 ⁰	106

Bei 300⁰ ist also der nach der Gleichung



eintretende Zerfall nahezu vollständig, indem sich für PCl₅ der Werth 208,3, für $\frac{1}{2}$ PCl₅ der Werth 104,15 berechnet.

Aehnliche Verhältnisse finden sich wie bei Chlorammonium und Phosphorpentachlorid auch bei

Ammoniumcyanid, NH_4CN ,	Ammoniumsulfid, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$,
Phosphoniumchlorid, PH_4Cl ,	Ammoniumhydrosulfid, $(\text{NH}_4)\text{HS}$,
Phosphoniumbromid, PH_4Br ,	Ammoniumkarbonat, CO <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> $\begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{ONH}_4 \end{array}$ </div>

Einen Zerfall in gleichartige Theile entsprechend dem der Elementarmoleküle, wie S_8 , P_4 u. s. w., zeigt noch Stickstofftetroxyd, N_2O_4 , welches bei geringer Temperaturerhöhung in zwei Moleküle NO_2 zerfällt, wie schon die Farbenänderung anzeigt. Stickoxyd, NO , und Unterchlorsäure, ClO_2 , bilden keine Doppelmoleküle.

Das Arsenigsäureanhydrid zeigte bei den Untersuchungen von Mitscherlich, von V. Meyer und E. Meyer bei 150° eine Dampfdichte, die für die Formel $\text{As}_4\text{O}_6 = 395,96$ spricht.

In gleicher Weise verhält sich das Antimonigsäureanhydrid, das bis zu 1560° dem Molekulargewicht Sb_4O_6 entsprechende Werthe liefert.

Salzsäure verhält sich normal. Für Flusssäure und Wasser sind die betreffenden Werthe bereits vorher gegeben worden.

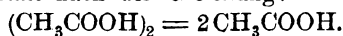
Von den Metallsalzen sind untersucht worden:

Kaliumjodid, KJ ,	Indiumchlorid, InCl ,
Rubidiumchlorid, RbCl ,	Bleichlorid, PbCl_2 ,
Rubidiumjodid, RbJ ,	Manganochlorid, MnCl_2 ,
Caesiumchlorid, CsCl ,	Kadmiumbromid, CdBr_2
Caesiumjodid, CsJ ,	Zinkchlorid, ZnCl_2 ,
Silberchlorid, AgCl ,	Platinchlorür, PtCl_2 ,
Silberjodid, Ag_2J_2 (?),	Quecksilberchlorid, HgCl_2 ,
Thalliumchlorid, TlCl ,	Quecksilberbromid, HgBr_2 ,

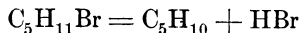
sowie auch einige Salze des Germaniums und des Galliums.

Von besonderem Interesse war das Verhalten von Aluminiumchlorid und Eisenchlorid, für welche die Möglichkeit der Formulierung MeCl_3 oder Me_2Cl_6 vorlag. Es ergab sich aus den Untersuchungen von Deville und Troost, von Nilson und Petterson, von Friedel und Crafts, sowie von V. Meyer, dass bei niederen Temperaturen die Formel Me_2Cl_6 und bei höheren die Formel MeCl_3 anzunehmen ist.

Von organischen Verbindungen kommt zunächst in Frage die Essigsäure. Die Dampfdichte derselben entspricht bei niederen Temperaturen der Formel $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$, erst über 250° findet der Zerfall dieses Moleküls statt nach der Gleichung:



Amylchlorid, -bromid und -jodid, $C_5H_{11}Cl(Br)(J)$, werden erhalten durch Addition von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure an Amylen. Nach den zuerst von Wurtz über das Amylbromid angestellten Versuchen findet bei 260° ein vollständiger Zerfall nach der Gleichung:

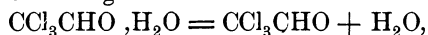


statt, während bei ca. $180-190^{\circ}$ noch das Molekül $C_5H_{11}Br$ intakt ist.

Wie Cahours bereits fand, wird das Amylchlorid selbst bei höherer Temperatur nicht in der Weise gespalten, während bei dem Jodid der Zerfall direkt stattfindet.

Die Ursache des Zerfalls liegt wahrscheinlich in der Konfiguration der Fünferkette der Kohlenstoffatome, indem hierdurch leicht Spannungen entstehen. Beim Propyljodid, C_3H_7J , z. B. findet dieser Zerfall nicht statt.

Aus den Untersuchungen von A. Naumann ergibt sich, dass Chloralhydrat bei der Destillation bereits zerfällt in Chloral und Wasser nach der Gleichung:



die sich nachher wieder vereinigen.

c) Lösungen.

Nach der Besprechung der für den Gas- oder Dampfzustand geltenden Beziehungen bzw. erhaltenen allgemeinen Resultate wenden wir uns jetzt zu den Lösungen. Für dieselben gilt das von J. H. van't Hoff erweiterte Avogadro'sche Gesetz in folgender Fassung:

Isotonische Lösungen, d. h. Lösungen von gleichem osmotischen Druck, enthalten unter sonstigen gleichen Verhältnissen eine gleiche Anzahl von Molekülen.

Diese Gesetzmässigkeit, deren weitere Beziehungen in dem die Lösungen im besonderen behandelnden Theile noch ausführlicher dargelegt wurden, ist die Grundlage für die Methoden der Molekulargewichtsbestimmung einmal durch Bestimmung aus dem osmotischen Druck, dann aber nach den besonders wichtigen Verfahren der Gefrierpunktserniedrigung bzw. der Siedepunktserhöhung.

Insbesondere bei den wässrigen Lösungen treten auch hier Dissoziationserscheinungen auf, die unter dem Namen elektrolytische bzw. hydrolytische Dissociation bekannt sind.

Unter der elektrolytischen Dissociation versteht man, wie schon erwähnt wurde, nach Svante Arrhenius die Eigenschaft der Elektrolyte in wässriger Lösung mehr oder weniger weitgehend in die Ionen gespalten zu sein, wobei jedoch die Trennung nur in Bezug auf die Gravitoaffinität, nicht aber auf die Elektroaffinität zu beziehen ist, wie von Vaubel nachgewiesen wurde.

Unter der hydrolytischen Dissociation versteht man die Erscheinung, dass Salze aus starken Basen mit schwachen Säuren oder starke Säuren mit schwachen Basen in wässriger Lösung mehr oder weniger weitgehend in ihre Bestandtheile zerfallen, die dann wieder entsprechend elektrolytisch dissociirt sein können.

Diese beiden Arten der Dissociation der Elektrolyte, d. h. der durch elektrischen Strom in Anion und Kation zerlegbaren Stoffe, bedingen, dass in wässrigen Lösungen der Zahl der vorhandenen Ionen entsprechend auch die Gefrierpunktserniedrigungen bezw. Siedepunktserhöhungen gefunden werden, da jedes Ion als selbständiges Individuum gleich einem Molekül wirkt.

2. Bestimmung des Molekulargewichts aus der Gas- oder Dampfdichte, d. i. dem Gewicht der Volumeinheit.

Wie schon vorher ausgeführt wurde, erhält man die Molekulargrösse einer Verbindung, wenn man das Gewicht eines Liters des betreffenden Gases oder Dampfes mit dem Faktor 22,37 multiplicirt. Oder man bestimmt die Gas- oder Dampfdichte, bezogen auf Luft, und multiplicirt mit 28,78.

Die Ermittlung des Molekulargewichtes auf diesem Wege setzt also die Bestimmung der Gas- oder Dampfdichte voraus, und wir haben es in diesem Kapitel mit der Bestimmung dieser Grösse zu thun. Je nach der Art der Ermittlung derselben unterscheidet man verschiedene Verfahren, von denen die wichtigsten nachstehend beschrieben sind.

Zunächst sei noch die allgemeine Formel entwickelt, welche zur Ermittlung der Gasdichte dient. Dieselbe lautet:

$$d = \frac{760 p(1 + \alpha t)}{v b}; \text{ Mol.-Gew.} = 28,78 d_1 = 22367 d.$$

In dieser Formel bedeuten:

d_1 die Dichte bezogen auf Luft $= d : 0,00129349$,

p das Gewicht der angewandten Menge Substanz in g,

v das Volum des Dampfes in ccm,

t die Temperatur,

α den Ausdehnungskoeffizient der Gase $= \frac{1}{273} = 0,00367$,

b den herrschenden Barometerstand.

Diese Formel ergibt sich leicht aus folgenden Ueberlegungen:

Unter Dichte versteht man das Gewicht der Volumeinheit, also

$$d = \frac{p}{v}.$$

Nun ist die Gasdichte abhängig von Druck und Temperatur. Für b mm Barometerstand ist sie gleich dem beobachteten Werthe, für 1 mm

dem b^{ten} Theil, und für 760 mm 760mal so viel nach dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz. Ausserdem ist die Abhängigkeit von der Temperatur geregelt nach dem Charles-GayLussac-Dalton'schen Gesetz. Um die Dichte bei 0°C . zu erhalten, müssen wir mit $(1 + \alpha t)$ multipliciren. Als Endergebniss haben wir also die Gleichung:

$$d_1 = \frac{760 p(1 + \alpha t)}{vb}$$

Bei exakt durchzuführenden Dampfdichtebestimmungen sind noch mehrere Korrekturen anzubringen, die sich auf die Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum, auf die Reduktion des Barometerstandes auf 0° und die Berücksichtigung der Spannkraft des als Feuchtigkeit vorhandenen Wasserdampfes beziehen. Einzelne derselben werden noch bei der Besprechung der verschiedenen Verfahren näher erörtert werden.

Zur Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum kann man die Formel

$$Q = q \left[1 + \left(\frac{1 + \beta t}{D} - \frac{1 + \beta, t}{d} \right) \cdot \frac{\delta(b - \frac{3}{8} f)}{760 \cdot (1 - \alpha t)} \right]$$

verwenden. Hierin bedeuten:

- D das specifische Gewicht des Körpers bei 0° ,
- d dasjenige des Materials der Gewichtsstücke,
- δ das Gewicht eines Kubikcentimeters Luft bei 0° ,
- Q das natürl. Gewicht des Körpers,
- q das Gewicht der angewandten Gewichtsstücke,
- b den betreffenden Barometerstand,
- f den Druck des vorhandenen Wasserdampfes,
- α den Ausdehnungskoeffizienten der Gase,
- β den des zu bestimmenden Körpers,
- $\beta,$ den des Materials der Gewichtsstücke,
- t die Temperatur.

Diese Formel lässt sich auch bei weniger genauen Messungen vereinfachen. Es gilt dann:

$$Q = q \left[1 + 0,0012 \left(\frac{1}{D} + \frac{1}{a} \right) \right]$$

0,0012 ist das Gewicht eines Kubikcentimeters Luft unter gewöhnlichen Umständen.

d die Dichte der Gewichtsstücke ist für Messinggewichte = 8,4, für Quarzgewichte 0,377. Eine ausführliche Berechnung dieser Werthe ist von Landolt und Börnstein in den physikalisch-chemischen Tabellen gegeben worden.

Die Reduktion des Barometerstandes auf 0° geschieht nach der Formel

$$b_0 = \frac{bt}{1 + \beta t},$$

deren Ableitung vom Charles-Gay Lussac-Dalton'schen Gesetz leicht ersichtlich ist, und in der b_0 und b_t die betreffenden Barometerstände und β den Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers = 0,0001815 bedeuten.

Nun dehnen sich aber die betreffenden Glas- oder Messingskalen des Barometers ebenfalls mit Erhöhung der Temperatur aus. Deshalb muss hier eine entsprechende Korrektur eintreten, die zur Aufstellung der Formel

$$b_0 = \frac{b_t}{1 + (\beta - \beta_1)t}$$

führt, in der die Grösse β_1 , d. i. der Ausdehnungskoeffizient für Glaskala = 0,0000085 oder für Messingskala = 0,000019 eingeführt ist. In etwas weniger genauer Form lässt sich diese Gleichung auch folgendermassen schreiben:

$$b_0 = b_t [1 - (\beta - \beta_1)t].$$

a) Verfahren der direkten Wägung.

Die ersten Versuche in dieser Hinsicht sind von Arago und Biot bezw. von Regnault ausgeführt worden, in der Art, dass sie gleiche Volume der Gase zur Wägung brachten. Dies konnte dadurch geschehen, dass man einen Glasballon, dessen Rauminhalt man vorher durch Auswägen mit Wasser oder Quecksilber gefüllt ermittelt hatte, mit dem Gas anfüllte und nach Verschluss des Glasgefässes zur Wägung brachte. Dabei konnte man wie Regnault entweder bei 0° und 760 mm Druck direkt wiegen oder nachher die Reduktion auf diese Verhältnisse unter Verwendung der durch das Boyle-Mariotte- bezw. das Charles-Gay Lussac-Dalton'sche Gesetz gegebenen Bedingungen ausführen.

Zur Vermeidung von ungleichmässiger Kondensation von Wasserdampf auf dem Glasgefäss u. s. w. verwandte Regnault beim Zurückwiegen ein dem ersten ganz gleiches Gefäss, das er auf die andere Waagschale brachte, wodurch er diese Fehlerquelle vermied. Dasselbe Princip wandte dann Bunsen in noch verbesserter Form an.

Erwähnt sei noch der von R. Chancel¹⁾ angegebene Apparat.

Mit Hilfe dieser Verfahren sind von einer grossen Zahl von Forschern Untersuchungen angestellt worden über die Gasdichte von Sauerstoff und Wasserstoff zur Feststellung der äusserst wichtigen Verhältnisszahlen der Molekular- bezw. Atomgewichte dieser Elemente. Die zuletzt von G. W. Morley²⁾ mit grosser Genauigkeit bestimmte Zahl ist $O = 15,88$ für Wasserstoff = 1.

1) R. Chancel, Compt. rend. **94**, 620, 1882; Zeitschr. analyt. Ch. **23**, 187, 1884.

2) G. W. Morley, Sillim. Americ. Journ. of Science (3), **41**, 220 u. 276, 1891.

Apparate von geringerer Genauigkeit sind die von F. C. G. Müller¹⁾ und die von F. Lux²⁾ konstruirte Gaswaage.

Für die auf demselben Princip beruhende Bestimmung der Dampfdichte vergasbarer Verbindungen ist das Verfahren von Dumas benützt worden. Er verwendete dünnwandige Retorten von 250 bis 500 ccm Inhalt, deren seitlicher Ansatz in eine rundgeschmolzene Spitze ausgezogen wurde. Nach vollständigem Trocknen dieses Gefäßes wurde dasselbe gewogen und nun etwas der zu untersuchenden Verbindung in flüssiger oder fester Form hineingegeben.

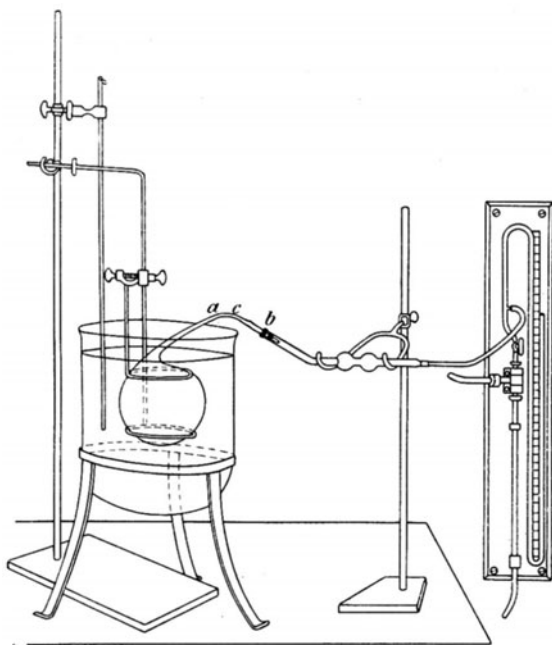


Fig. 36.

Als dann wurde, wie Fig. 36 zeigt (welche der Arbeit von Habermann³⁾ entnommen ist), das Gefäß in ein Bad von Wasser, Oel oder Metall gebracht und auf die Siedetemperatur des betreffenden Körpers unter stetigem guten Umrühren erhitzt. Bei Erreichung der Siedetemperatur vergast sich der Körper und erfüllt mit seinem unter Atmosphärendruck stehenden Dampf den ganzen Raum vollständig. Es wird dann,

1) F. C. G. Müller, Ber. **9**, 1626, 1876.

2) F. Lux, Zeitschr. analyt. Ch. **26**, 38, 1887; Zeitschr. physik. Ch. **2**, 854, 1888.

3) Habermann, Liebigs Ann. **187**, 341, 1877; vgl. auch v. Sommaruga, *ibid.* **195**, 301, 1879.

sobald keine vergasbare Substanz und demgemäss kein Ausströmen mehr aus dem Glasgefäss stattfindet, die Spitze zugeschmolzen und nach dem Erkalten dasselbe zur Wägung gebracht. Alsdann öffnet man die Spitze des Gasgefässes unter Wasser, wodurch sich dasselbe vollständig mit Wasser anfüllt. Man wägt alsdann wieder und erhält dadurch den Rauminhalt des Gefässes unter Reduktion des Wassers von t^0 auf das von 4^0 .

Man weiss dann, dass m Gramm der Substanz einen Raum von n ccm einnehmen und hat die Gleichung:

$$n : m = 1 : x; \quad x = \frac{m}{n}$$

Hieraus ergibt sich das Molekulargewicht

$$= \frac{m \cdot 1000 \times 22,37}{n}$$

Der in der Fig. 36 abgebildete Apparat giebt die Anordnung wieder, wie sie unter vermindertem Druck verwendbar ist.

Abänderungen der Dumas'schen Methode sind von Regnault¹⁾, von Mitscherlich²⁾, Deville und Troost³⁾, Roscoe⁴⁾, Bunsen⁵⁾, Habermann⁶⁾, Sommaruga⁷⁾, Playfair und Wanklyn⁸⁾, Pettersson und Ekstrand⁹⁾, Pawlewski¹⁰⁾ und Schall¹¹⁾ vorgenommen worden. Dieselben betreffen die Heizflüssigkeit, die Verwendung von Porcellangefässen gegenüber den durch gewisse Substanzen wie Sulfide und Chloride nicht genügend widerstandsfähigen Glasgefässen. Auch die Form des Gefässes wurde verschiedentlich abgeändert und die Anwendung von vermindertem Druck ermöglicht sowie die Verdünnung mit einem indifferenten Gas vorgenommen. Näher beschrieben sei noch die Apparatur von Pawlewski (Fig. 37).

Pawlewski wendet folgende Gefässformen an:

1. Für wenige oder einzelne Versuche ein 6—7 cm hohes Gefäss A vom Inhalte 20—30 ccm, dessen innerer 18 mm Durchmesser und dessen äusserer 23—24 mm beträgt. Das Gefäss ist in ein dickwandiges Röhrchen B ausgezogen, welches eine 1 mm breite Oeffnung

1) Regnault, Compt. rend. **20**, 1127 u. 1220, 1845; K. Ann. **65**, 141, 1845.

2) E. Mitscherlich, Liebig's Ann. **12**, 137, 1834; K. Ann. **29**, 493, 1833.

3) H. Sainte-Claire Deville u. L. Troost, Compt. rend. **45**, 821, 1857; K. Ann. **105**, 123, 1858.

4) H. G. Roscoe, Ber. **11**, 1196, 1878; Proc. Roy. Soc. **27**, 426, 1878.

5) R. Bunsen, Gasom. Meth. 2. Aufl. 171; Liebig's Ann. **141**, 273, 1867.

6) J. Habermann, Liebig's Ann. **187**, 341, 1877.

7) E. v. Sommaruga, Liebig's Ann. **195**, 306, 1879.

8) L. Playfair u. J. Wanklyn; Proc. Roy. Soc. Edinb. **4**, 395, 1862; Liebig's Ann. **121**, 101, 1862; Zeitschr. analyt. Ch. **1**, 204, 1862.

9) O. Pettersson u. G. Ekstrand, Ber. **13**, 1191, 1880.

10) R. Pawlewski; Ber. **16**, 1293, 1883.

11) C. Schall, Ber. **18**, 2068, 1885.

hat. Dieses Röhrchen ist in einer 2—3 cm grossen Entfernung vom Gefässe in einem schrägen Winkel umgebogen. Die Länge des Röhrchens BC beträgt 10—12 cm, am Ende hat es eine etwas konische Gestalt. Dieses Röhrchen wird nach dem Versuche mit dem Hütchen D geschlossen, das aus einem 10—12 mm langen, 5—7 mm breiten Röhrchen besteht und an einem Ende zugeschmolzen, am anderen glatt zugeschliffen ist. In diesem Röhrchen ist ein dickwandiges Kautschukröhrchen angebracht, welches eine enge Oeffnung besitzt. Indem man dasselbe auf das konische Röhrchen des Apparates auflegt, erhält man einen luftdichten Verschluss.

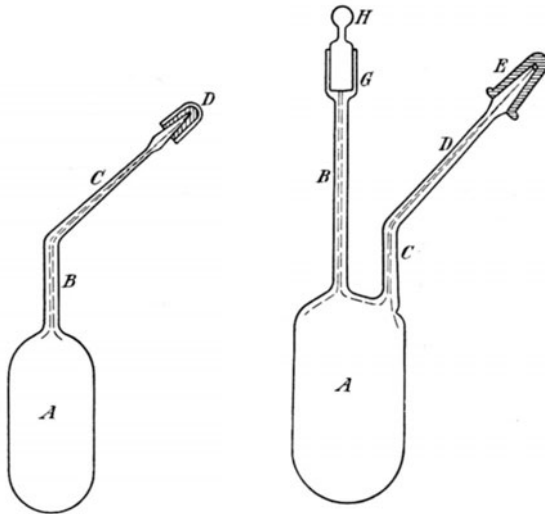


Fig. 37.

Das Schliessen geschieht schnell und ist sicherer als das Zuschmelzen, wobei der Apparat unversehrt und zu weiteren Versuchen anwendbar bleibt. Den Apparat taucht man in ein Bad sammt dem ganzen Theile des Röhrchens B und erwärmt zur nöthigen Temperatur.

2. Für zahlreichere Versuche wird das zweite Gefäss benützt, das leichter zu reinigen und zu trocknen ist. Ueber die einzelnen Theile desselben ist nichts Besonderes zu sagen.

Die Resultate sind sehr gute trotz des minimalen Luftquantums, das beim Auflegen des Hütchens in das Gefäss eingeführt wird. Das Erwärmen geschieht in einem gewöhnlichen Becherglas von mittlerer Grösse. Bei nicht allzu hohen Temperaturen ist der Gasverschluss luftdicht. Bei höheren Temperaturen z. B. über 200°, kann man Kautschukschliessungen oder angefettete Glasstöpsel anwenden, aber dann muss man statt einmal, den Apparat zweimal wägen.

b) Verfahren der direkten Bestimmung des Gas- oder Dampfvolomens.

Diese Methode ist zuerst von Gay-Lussac¹⁾ ausgebildet worden. Sie wurde in der Weise ausgeführt, dass man eine etwa 400 mm lange und mit einer Eintheilung versehene, einseitig geschlossene Glasröhre, gefüllt mit Quecksilber in eine eiserne Wanne mit Quecksilber umgekehrt hinstellt, so dass die Röhre infolge des Atmosphärendrucks und ihrer nur 400 mm betragenden Länge vollständig mit Quecksilber gefüllt war. Dann führte man die Substanz in einem vollständig gefüllten Glaskügelchen, ohne Luftblasen einzulassen, ein, nachdem die Spitze des Glaskügelchens abgebrochen war. Hierauf wurde die Röhre mit einem Glasmantel umgeben, indem sich auf dem Quecksilber ruhend eine Schicht von Wasser, Oel u. s. w. befand. Alsdann wurde die eiserne Wanne erhitzt so weit, dass die zu untersuchende Substanz zur völligen Verdampfung kam, Temperatur und Volum genau abgelesen und aus diesen Daten die Dampfdichte berechnet nach der Formel:

$$d = \frac{760 \cdot p (1 + \alpha t)}{v [b (1 - \beta t_1) - h (1 - \beta t) - f]}$$

Hiervon bedeuten wieder:

- d, p, v die üblichen Grössen,
- h die Höhe der Quecksilbersäule vom Niveau der Wanne,
- b der Barometerstand bei t_1 der Zimmertemperatur,
- t die Temperatur des Dampfes,
- f die Tension des Quecksilberdampfes in mm bei t^0 ,
- β den Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers.

Verbesserungen dieses Verfahrens sind zunächst von Natanson²⁾ von Schiff³⁾ und von Bineau⁴⁾ angestrebt worden. Die hervorragendsten Umwandlungen sind jedoch von A. W. Hofmann⁵⁾ ausgeführt worden und bestehen in einer Abänderung der Röhre in Bezug auf ihre Länge, die von 400 mm. auf 1 Meter erhöht wurde, so dass also

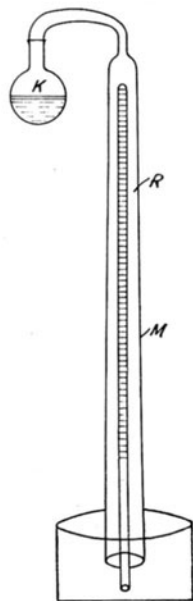


Fig. 38.

1) Gay-Lussac *Annal. chim.* **80**, 218, 1811.

2) J. Natanson; *Liebig's Ann.* **98**, 301, 1856.

3) H. Schiff, *Zeitschr. analyt. Ch.* **1**, 320, 1862.

4) Bineau, *Liebig's Ann.* **60**, 157, 1846.

5) A. W. Hofmann, *Ber.* **1**, 198, 1868, **9**, 1304, 1876; **11**, 1684, 1878.

in der Röhre eine Barometerleere entstand. Dann wurde die Heizung derselben durch Anwendung eines oben offenen Mantels M mit Hilfe der in einem Kölbchen K befindlichen Flüssigkeit, die zum Sieden erhitzt wurde, von oben besorgt, wie dies die Fig. 38 wiedergibt.

Auch die Anwendung kleiner, mit Stöpsel versehenen Glasfläschchen an Stelle der Glaskügelchen rührt von Hofmann her.

Weitere Abänderungen sind von Wichelhaus¹⁾, von Macnair²⁾, Brühl³⁾, von Muir und Suguira⁴⁾, von Tilden⁵⁾, von Engler⁶⁾, Carius⁷⁾, Grabowski⁸⁾ und von Landolt⁹⁾ vorgenommen worden.

c) Bestimmung nach dem Verdrängungsverfahren.

Das Princip dieser Methoden beruht darin, dass man das Volum einer bestimmten Gewichtsmenge eines Gases aus dem Volumen einer verdrängten Metallmasse oder des entsprechenden Volums eines anderen Gases ermittelt. Man kann dementsprechend Metallverdrängungs- und Gasverdrängungsverfahren unterscheiden.

Bestimmungen durch Metallverdrängung wurden zuerst von A. W. Hofmann¹⁰⁾ ausgeführt bei der Untersuchung des Aethylphosphinoxids durch Wägen des durch diese Substanz bei ihrem Siedepunkte aus dem betreffenden Apparate, einem besonders hergerichteten U-Rohre, verdrängten Quecksilbers. Später wurden ähnliche Methoden von Goldschmiedt und Ciamician¹¹⁾ sowie von Werthheim¹²⁾ beschrieben.

Auch V. Meyer¹³⁾ hat sich mit dieser Methode eingehend beschäftigt, ebenso sind Abänderungen des Verfahrens von Perrenoud¹⁴⁾ vorgenommen worden, sowie von Malfatti und Schoop¹⁵⁾ und Frerichs¹⁶⁾.

1) Wichelhaus, Ber. **3**, 166, 1870; vgl. auch A. W. Hofmann, Ber. **9**, 1304, 1876.

2) D. S. Macnair, Chem. News. **55**, 289, 1887.

3) J. W. Brühl, Ber. **9**, 1368, 1876; **12**, 197, 1879.

4) M. Muir u. S. Suguira, Chem. News. **35**, 215, 1877.

5) W. A. Tilden, Chem. News. **37**, 219, 1878.

6) C. Engler, Ber. **8**, 1419, 1875.

7) L. Carius, Ber. **4**, 828, 1871.

8) A. Grabowski Liebigs Ann. **138**, 174, 1866; vgl. auch A. Pfaundler,

9) H. Landolt, Ber. **5**, 497, 1872.

10) A. W. Hofmann, Liebigs Ann. Supplement b. d. . . **1**, 10, 1861; **115**, 366, 1860; Ber. **10**, 962, 1877.

11) G. Goldschmiedt u. G. Ciamician, Ber. **10**, 899, 1877.

12) Th. Werthheim, Liebigs Ann. **123**, 173, 1852; **127**, 81, 1863; **130**, 269, 1864.

13) V. Meyer, Ber. **9**, 1216, 1876; **10**, 2068, 1877.

14) P. Perrenoud, Liebigs Ann. **187**, 177, 1877.

15) H. Malfatti u. P. Schoop, Zeitschr. physik. Ch. **1**, 164, 1887.

16) F. Frerichs, Liebigs Ann. **185**, 199, 1877.

Bestimmungen durch Gasverdrängung sind zuerst nach einem brauchbaren Verfahren von V. Meyer¹⁾ ausgeführt worden. Ueber diese Methode ist eine grosse Menge von Arbeiten veröffentlicht worden, was zeigt, wie sehr dieselbe dem wirklichen Bedürfniss entsprach und demgemäss allseitiges Interesse erregte. Dieselbe sei nachstehend in der Ausführung beschrieben, wie sie gegenwärtig Anwendung findet (Fig. 39).

Das Mantelrohr M wird zu zwei Dritteln mit der zur Erzielung der betreffenden Temperatur nöthigen Heizflüssigkeit gefüllt. Man erhitzt zum Sieden, wobei die Luft im Rohr G erwärmt wird und zum Theil entweicht. Hat das Rohr G eine konstante Temperatur angenommen, so führt man die zu untersuchende Substanz in abgewogener Menge in einem Glaskügelchen oder Glasfläschchen mit eingeriebenem Stöpsel in die Röhre G durch A ein, verschliesst die Oeffnung A mit einem Kork oder Kautschuk, auch einem nach der anderen Seite geschlossenen Kautschukschlauch, in dem sich bereits vorher das gewogene, mit Substanz gefüllte Glasröhrchen befand, und fängt das nun auszutreibende Gas in der Messröhre R über Wasser auf.

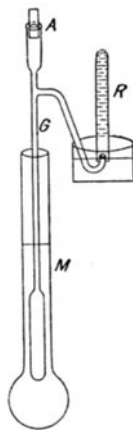


Fig. 39.

Man reducirt das Volum des aufgefangenen Gases nach Beendigung des Versuches auf 0° und 760 mm Druck, nachdem man das Rohr R zum Ausgleich des Niveauunterschiedes in ein passendes Gefäss gebracht hat. Auf diese Weise erhält man das Volum, welches die betreffende Substanz bei 0° und 760 mm Druck einnimmt und berechnet das Molekulargewicht, indem man die Zahl 22,37 als Volum des Grammmoleküls eines Gases bei 0° und 760 mm zu Grunde legt.

Hauptsache bei der V. Meyer'schen Dampfdichtemethode ist rasches und doch exaktes Arbeiten, damit sich der Dampf der zu untersuchenden Substanz nicht allzu sehr mit der Luft mischt, sondern mehr am Boden bleibt. Gelangt er mit in die die Messröhre abschliessende Flüssigkeit, so wird er dort theilweise gelöst oder kondensirt und verursacht erhebliche Fehler. Absolut genaue Werthe sind schon an sich nicht mit dieser Methode zu erwarten, doch haben V. Meyer mit seinen Schülern mit derselben unter entsprechender Abänderung der Apparatur auch bei sehr hohen Temperaturen sehr schöne Resultate zu verzeichnen gehabt.

Bei höheren Temperaturen verwendet man Porcellan statt Glas und

1) V. Meyer, Ber. **11**, 2253, 1878; **17**, 1334, 1884; V. Meyer u. C. Meyer, Ber. **12**, 2204, 1879; V. Meyer u. H. Züblin, Ber. **13**, 2201, 1880; V. Meyer u. F. Grünwald, Ber. **21**, 687, 1888; V. Meyer u. R. Demuth, Ber. **23**, 311, 1890; V. Meyer u. H. Biltz, Zeitschr. physik. Ch. **2**, 188, 1888; V. Meyer u. J. Mensching, Zeitschr. physik. Ch. **1**, 145, 1887; V. Meyer u. A. Krause Zeitschr. physik. Ch. **6**, 5, 1890; H. Biltz, Ber. **21**, 2766, 1888.

entsprechende Heizflüssigkeiten. Die Temperatur der betreffenden Heizflüssigkeit soll immer 40—50⁰ höher liegen als die Siedetemperatur des zu untersuchenden Körpers.

d) Verfahren der Bestimmung der Dampfdichte aus dem Dampfdruck.

Wie schon vorher erwähnt wurde, lässt sich die Dampfdichte, d. h. das Gewicht der Volumeinheit, auch durch Messen des Druckes des Dampfes ermitteln. Solche Verfahren in verschiedener Ausführungsform sind von Bell und Teed¹⁾, von H. Malfatti und P. Schoop²⁾, von L. Pfaundler³⁾, bei dem der Druck des verdrängten Gasvolums gemessen wurde, von W. Bott und D. S. Macnair⁴⁾, von G. Dyson⁵⁾, von Th. W. Richards⁶⁾, von Schall⁷⁾ und von Eykmann⁸⁾ vorgeschlagen worden. Eine manometrische Methode ist dann von F. G. C. Müller⁹⁾ empfohlen worden, bei der ein sehr empfindliches Aethermanometer zur Anwendung kommt. Die betreffenden Verfahren finden sehr wenig Anwendung.

e) Bestimmung der Dampfdichte aus der Beweglichkeit der Gase.

Hier kommen zwei Verfahren in Anwendung, die sich auf die Ausflussgeschwindigkeit und die Schallgeschwindigkeit beziehen.

a) Bestimmung mit Hilfe der Ausflussgeschwindigkeit. Von Th. Graham¹⁰⁾, der die ersten grundlegenden Versuche über diesen Gegenstand anstellte, wurde beobachtet, dass die Ausflussgeschwindigkeiten der Gase t und t_1 , den Quadratwurzeln der Gasdichten d und d_1 umgekehrt proportional sind

$$t : t_1 = \sqrt{d_1} : \sqrt{d}$$

$$d : d_1 = t_1^2 : t^2.$$

Setzt man die Gasdichte eines Gases = 1, so erhält man für d_1 den Werth

$$d_1 = \frac{t^2}{t_1^2}.$$

1) Ch. A. Bell u. F. L. Teed, Journ. chem. Soc. **1**, 576, 1880; Zeitschr. physik. Ch. **21**, 127, 1882.

2) L. Malfatti u. P. Schoop, Zeitschr. physik. Ch. **1**, 159, 1887.

3) L. Pfaundler, Ber. **12**, 165, 1879.

4) W. Bott u. D. S. Macnair, Ber. **20**, 916, 1887.

5) G. Dyson, Chem. News. **55**, 88, 1887.

6) Th. W. Richards, Chem. News. **59**, 87, 1889.

7) C. Schall, Ber. 1435 u. 1759, 1887; **22**, 140, 1889; **23**, 919 u. 1701, 1890,

8) L. F. Eykmann, Ber. **22**, 2754, 1889.

9) F. G. C. Müller, Zeitschr. angew. Ch. **1890**, 513.

10) Th. Graham, Liebig's Ann. **76**, 138, 1850.

Weitere Versuche sind noch von Baudrimont¹⁾, von Exner²⁾ und R. Bunsen³⁾ ausgeführt worden. Speciell die Methode von Bunsen, ist weiterhin bekannt geworden und soll dieselbe nachstehend näher beschrieben werden.

„Man verwendet hierbei einen Glascylinder mit Hahn, der oben durch ein aufgeschmolzenes dünnes Metallblech mit ganz feiner ebenen Oeffnung geschlossen ist, füllt denselben über reinem Quecksilber mit trockener Luft, bezw. mit dem zu bestimmenden Gas, taucht ihn tief in das Quecksilber ein und öffnet den Hahn. Den Gasstand, welchen das undurchsichtige Quecksilber nicht direkt ablesen lässt, beobachtet man mittels eines Schwimmers, der von dem Quecksilber im Cylinder getragen wird, und der einige gut sichtbare Marken hat, eine am oberen Ende, die andere einige Centimeter über dem unteren Ende. Man beobachtet die Zeitpunkte, wann die Marken eben aus der Quecksilberfläche austreten. Irgendwelche dicht über den Marken befindliche Zeichen sollen auf den Austritt der ersteren vorbereiten.“

„Verbesserungen an dem Bunsen'schen Verfahren sind von De Negri⁴⁾ ausgeführt worden. Speciell für technische Zwecke wie die Dichtebestimmungen des Leuchtgases sind von Plettner⁵⁾, dann von Schilling⁶⁾ und von Wagner verschiedene Apparate konstruirt worden, deren Beschreibung hier zu weit führen würde. Dieselben sind ausführlich wiedergegeben in dem vorerwähnten Werke von Windisch: „Die Bestimmung des Molekulargewichts.“

b) Bestimmung mit Hilfe der Schallgeschwindigkeit. Wie sich aus den Gesetzen über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gase ergibt, ist dieselbe durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$u = \sqrt{k \frac{p}{d}}$$

Hierin bedeuten:

- u die Fortpflanzungsgeschwindigkeit,
- p den Druck, unter dem das Gas steht,
- d die Dichte desselben,
- k eine Konstante.

Nimmt man an, dass k für alle Gase gleich ist, und macht p gleich gross, so gilt folgende Proportion:

1) G. Baudrimont, Journ. pharm. (3), **29**, 266, 1856.
 2) F. Exner, Pogg. Ann. **155**, 321 u. 443, 1875; Ber. Wien. Akad. **75**, 263, 1877.
 3) R. Bunsen, Gasom. Meth. 2. Aufl. 267; F. Kohlrausch, Leitfaden der prakt. Physik.
 4) A. De Negri, Ber. **3**, 913, 1870.
 5) Plettner, Dingl. polyt. Journ. **229**, 537, 1878.
 6) Schilling, Dingl. polyt. Journ. **155**, 194, 1860.

$$u : u_1 = \sqrt{\frac{k}{d}} : \sqrt{\frac{k}{d_1}} = \sqrt{\frac{1}{d}} : \sqrt{\frac{1}{d_1}} = \sqrt{d_1} : \sqrt{d}$$

Setzt man nun d , die Dichte eines bekannten Gases, $= 1$, so folgt aus dem durch die obige Gleichung wiedergegebenen Satze, dass bei gleichem Druck und bei gleicher Temperatur die Schallgeschwindigkeit verschiedener Gase umgekehrt proportional den Quadratwurzeln aus der Gasdichte ist, die Gleichung:

$$d_1 = \frac{u^2}{u_1^2}$$

H. Goldschmidt¹⁾ führte an Stelle der Fortpflanzungsgeschwindigkeit die derselben proportionale Grösse der Schwingungszahl n ein und erhielt dadurch folgende Gleichung:

$$n : n_1 = \sqrt{d_1} : \sqrt{d}; \quad d_1 = \frac{n^2}{n_1^2}$$

Indem er dieselbe Glasröhre anwandte, konnte Goldschmidt aus den Schwingungszahlen, welche die verschiedenen Gase beim Erregen von Tonwellen gaben, und die er mit denen einer Violine verglich, die Verhältnisszahlen der Dichten ermitteln.

Nach F. J. Yeatman²⁾ lässt sich das Verfahren auch in der Art verwenden, dass man die Längen von Luft- und Gassäule bestimmt, bei denen die gleiche Tonhöhe erhalten wird. Man hat dabei an Stelle von n nur die Länge l bzw. l_1 in die Gleichung einzusetzen,

$$d_1 = \frac{l^2}{l_1^2}$$

und kann dann mit Hilfe derselben die Berechnung vornehmen.

Nach den Untersuchungen von Bender³⁾ lässt sich auch die Schallgeschwindigkeit direkt aus der Anzahl der betreffenden Kundt'schen Staubfiguren ermitteln.

Die bisher besprochenen Versuche basiren auf der Annahme, dass k für alle Gase gleich gross ist. Dies ist jedoch nach den Untersuchungen von A. Wüllner⁴⁾ nicht der Fall. Vielmehr zeigen sich da beträchtliche Differenzen, indem dieselben bei den bekannteren Gasen von 1,256 bis 1,422 schwanken. Für Quecksilber als einatomiges Gas gilt ja die bekannte Beziehung $\frac{C_p}{C_v} = k = 1,67$.⁵⁾ Vgl. 160—161 d. Bds.

Eine weitere Anwendung hat diese Methode nicht gefunden.

1) H. Goldschmidt. Ber. **13**, 768, 1880.

2) F. J. Yeatman, Pharm. Journ. Trans. (3). **15**, 1069, 1885.

3) C. Bender, Pogg. Ann. **127**, 497, 1866; **135**, 337, 525, 1868.

4) A. Wüllner, Lehrb. Experim. physik. 4. Aufl. I. 804, 1882.

5) A. Kundt u. E. Warburg, Ber. **8**, 945, 1875; Wiedem. Ann. **167**, 353, 1876.

f) Berechnung aus den Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetz.

Nach Berthelot¹⁾ lassen sich die Molekulargewichte aus den beobachteten Gasdichten unter Berücksichtigung der Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze und unter der Annahme, dass das Avogadro'sche Gesetz für die sehr kleinen Drucken entsprechenden „Grenzdichten“ streng gültig sei, berechnen. Hiernach verhalten sich die Molekulargewichte, wie die Produkte $(1 - A_0^1)d_1$, wo d_1 die Dichte unter dem Druck einer Atmosphäre und A_0^1 der die Abweichung von Boyle-Mariotte'schen Gesetze zwischen 0 und 1 Atm. messende Faktor ist. Folgende Messungen bezw. Berechnungen bestätigen diese Annahmen. Es ergaben sich als Atomgewichte für

O	H	C	N	S	Argon	Cl
16	1,0075	12,004	14,005	32,050	39,882	35,479.

3. Bestimmung des Molekulargewichtes aus der kritischen Dichte und dem kritischen Volum.

Diese Methoden finden sich in der Arbeit von J. Traube²⁾ „Ueber die Methoden der Molekulargewichtsbestimmung homogener Flüssigkeiten“ zusammengestellt, und folge ich derselben hier theilweise. Es handelt sich um die Methoden von Guye, von Young und Thomas, von Berthelot und von Estreicher.

a) Methode von Guye.³⁾

Nach van der Waals kann man das experimentell nur schwierig zu bestimmende kritische Volum (φ_0) proportional der durch den kritischen Druck (π_0) dividirten kritischen Temperatur (δ_0) setzen, d. h. proportional dem sogen. kritischen Koeffizienten k .

$$k = \frac{\delta_0}{\pi_0}.$$

Nimmt man als Einheit des Volums dasjenige, welches 1 g Substanz als Gas unter 760 mm Druck und bei 0° einnehmen würde, so ergibt sich aus der Gleichung

$$\varphi_0 = \frac{3}{8} \frac{(1+a)(1-b)}{\pi_0} \frac{\delta_0}{273},$$

1) D. Berthelot, Journ. de physique (3), 8, 263, 1899.

2) J. Traube, Ber. 30, 266, 1897.

3) Ph. Guye, Arch Sciences Phys. Genève. Bd. 31; Randall, Americ. Chem. Journ. 17, 462, 1895; vgl. auch Zeitschr. physik. Ch. 5, 275, 1890; 11, 595, 1892; 16, 248, 1895; Bull. Soc. Chim. (3), 13, 34, 1895.

in welcher a und b alsdann zu vernachlässigende Grössen sind,

$$\varphi_0 = \frac{3}{8} \cdot k/273 \quad \text{und hieraus } k = \frac{8}{3} 273 \cdot \varphi_0.$$

Kritisches Volum und demgemäss auch kritischer Koëfficient sind aber gleichwie die Molekularrefraktion ein Maass für den von den Molekülen thatsächlich eingenommenen Raum. Man kann deshalb auch, da alle diese Grössen additive Eigenschaften sind,

$$k = \frac{\delta_0}{\pi_0} = \frac{8}{3} 273 \varphi_0 = \frac{1}{f} MR \text{ setzen.}$$

f ist nun annähernd im Mittel für nicht associirte Flüssigkeiten = 1,8 (1,6—2,2). Hieraus lässt sich mit roher Annäherung auf die Associationsgrösse der betreffenden Flüssigkeit schliessen.

b) Methode von Young und Thomas.

Wie Young und Thomas¹⁾ gefunden haben, ist für die nicht associirten Flüssigkeiten die kritische Dichte = 3,85 mal der theoretischen gefunden worden. Für associirte Flüssigkeiten, wie Methyl-, Aethyl-, Propylalkohol, Essigsäure liegt der Proportionalitätsfaktor zwischen 4,02 und 5,00.

c) Methode von Berthelot.

D. Berthelot²⁾ giebt folgende Ableitung:

Nach den Messungen Amagat's ist das Molekularvolum M/d_c für alle Stoffe beim kritischen Punkt = $1/3,6$ des nach den idealen Gasgesetzen bei kritischem Druck p_c Atm. und der absoluten kritischen Temperatur T_c zu berechnenden Volums³⁾, also:

$$M/d_c = 1/3,6 \cdot 22,4 \frac{T_c}{273} \cdot \frac{1}{p_c}$$

Ausserdem ist nach Mathias die kritische Dichte aus der bei einer beliebigen Temperatur T herrschenden Dichte d durch die Formel gegeben:

$$d_c = \frac{d}{2 \left(2 - \frac{T}{T_c} \right)}$$

Es ergibt sich also

$$M = 11,4 d \frac{T_c}{p_c \left(2 - \frac{T}{T_c} \right)}$$

1) Young u. Thomas, Phil. Mag. (5), **34**, 503 u. 507, 1893.

2) D. Berthelot, Compt. rend. **130**, 713, 1900.

3) Vgl. hierzu M. Guldberg, Zeitschr. physik. Ch. **32**, 116, 1900.

Die hieraus berechneten Molekulargewichte ergeben eine sehr auffallende Uebereinstimmung mit den Formelgewichten. Auch zeigt sich bei polymerisirten Flüssigkeiten ein entsprechend grösseres Molekulargewicht. Als Beispiele seien gegeben:

	M ber.	M-Formelgewicht.
C_2N_2	50,0	52
SO_2	65,1	64
Aether	76,1	74
CCl_4	152,3	153,8
$CHCl_3$	114,5	119,4
CS_2	73,4	76
$SnCl_4$	252,4	260
C_2H_5Cl	63,5	64,5
C_6H_6	79,2	78
C_6H_5Cl	99	96
NH_3	19,2	17
$HCOOCH_3$	64,8	60
CH_3COOCH_3	80	74
CH_3COOH	80,6	60
CH_3OH	45,8	32
C_2H_5OH	51,6	46
H_2O	25,1	18

d) Methode von Th. Estreicher¹⁾.

„Nach van der Waals gilt die Gleichung

$$\log \pi - \log p = f \frac{\vartheta - T}{T},$$

wobei π den kritischen Druck, ϑ die kritische Temperatur und p einen beliebigen anderen Druck bei der Temperatur T vorstellen.

Die Dampfdrucke verschiedener Stoffe sind also bei vergleichbaren Temperaturen den kritischen Drucken proportional. Die Grösse f ist konstant im Mittel = 3,06; für associirende Flüssigkeiten ist sie dagegen grösser, jedoch lässt sich der Associationsfaktor nicht direkt aus der Grösse f bestimmen.

Traube führt noch folgende Zahlenwerthe an: Benzol 2,89, Chlor- und Fluorbenzol 2,95 bezw. 2,99, Kohlenstoff- und Zinntetrachlorid 2,99 bezw. 2,81; Aether 3,00, Methyl-, Aethyl-, Propyl-Formiat 3,00 bezw. 2,97 und 3,04; Methyl-, Aethyl-, Propyl-Acetat 3,07 bezw. 3,26 und 3,22, Methyl-, Aethyl-Propionat 3,13 bezw. 3,22, Methylbutyrat und -isobutyrat 3,25 bezw. 3,15.

¹⁾ Th. Estreicher, Phil. Mag. (5), 40, 454, 1895; Chem. Centralbl. 1896 I. 8.

Associirende Flüssigkeiten sind: Methylalkohol $f = 3,56$ bis $3,77$, Aethylalkohol $3,58-4,02$, Propylalkohol $3,49-3,77$, Essigsäure $3,36-3,49$, Wasser $3,20-3,24$.

4. Berechnung aus der Dichte und dem Ko-Volumen.

a) J. Traube's Arbeiten.

Nach J. Traube¹⁾ lässt sich das Volum der Körper in gasförmigem und flüssigem Zustand durch die Gleichung wiedergeben:

$$V_m = \frac{m}{d} = \sum nC + \Phi,$$

d. h. das Molekularvolum ist gleich der Summe der Atomvolumina (Schwingungsräume), vermehrt um das molekulare Ko-Volum Φ .

„Die Atomvolumina sind in beiden Zuständen gleich gross, verschieden ist dagegen das molekulare Ko-Volumen. Für Gase ist dasselbe bei 0° und 760 mm Druck im Mittel 22 300, für Flüssigkeiten $= 24,5$ ccm. Die Ausdehnung beider Ko-Volumina mit der Temperatur erfolgt nach dem Gesetze von GayLussac. Der kleinere Werth des Ko-Volumens für die Flüssigkeiten ist die Folge der Anziehung der Molekeln, welche bewirkt, dass die nicht associirten Flüssigkeiten unter einem Drucke stehen von $K = \frac{22300}{24,5} = 910$ Atmosphären.“

Das molekulare Ko-Volum einer nicht associirten Flüssigkeit ist gleich $24,5 \left(1 + \frac{1}{273} t \right)$, bei 15° demnach $= 25,9$ ccm, bei $20^\circ = 26,3$ ccm. Findet man bei 15° einen Werth von 25,9 und darüber, so ist der Associationsfaktor $= 1$. Für eine Doppelmolekel ist das Ko-Volum nun bei $15^\circ = \frac{25,9}{2} = 12,95$. Hat das gefundene Ko-Volum den zwischen 25,9 und 12,95 liegenden Werth y , so ist der Associationsfaktor x offenbar

$$= 1 + \frac{25,9 - y}{12,95}.$$

Die folgende Tabelle enthält die zur Berechnung nothwendigen Volumkonstanten:

Molekulares Ko-Volum bei 15° ,	25,9
Kohlenstoff,	9,9 = c
Wasserstoff, Natrium,	3,1 = h
Hydroxylsauerstoff I,	2,3 = $0'$
Hydroxylsauerstoff II, z. B. bei Glykol,	0,4 = $0_b'$

1) J. Traube, Ber. **28**, 2724, 2924, 3292, 1895; **29**, 1024, 1896; **31**, 130, 1898; Liebig's Ann **290**, 43, 1896; Wiedem. Ann. **61**, 380 u. 395, 1897.

Karbonylsauerstoff,	5,5 = 0''
Schwefel (Sulphydril u. Karbonyl),	15,5 = s'
Schwefel (Sauerstoffschwefel),	10—11,5 = s _o
Fluor,	5,5 = f
Chlor,	13,2 = cl
Brom,	13,2—17,7 = br
Jod,	13,2—21,4 = j
Cyan,	13,2 = cy
Dreiwertiger Stickstoff (Amine, Imide, Ringe),	1,5 = n'''
Fünfwertiger Stickstoff (Ammonium, Ring-Ammonium),	ca. 10,7 = n ^v
Stickstoff in Nitroverbindungen,	ca. 8,5—10,7 = n _o
Phosphor, Phosphin u. s. w.,	ca. 17,0 = p ^{III}
Phosphor (Phosphonium),	28,5 = p ^v
Dekrement für Doppelbindung,	— 1,7 = \bar{I}
„ „ dreifache Bindung,	— 3,4 = \bar{III}
„ „ C ₆ H ₆ -ring (bei Benzol 1, bei Naphtalin 2, bei Phenanthren, Anthracen 3),	—13,1 = b _d
„ C ₄ S (Thiophen)	—11,4 = th _d

Einige Beispiele, welche nach der Formel

$$V_m = 9,9 c + 3,1 h + 2,3 0' + \dots + 25,9$$

berechnet sind, werden die Brauchbarkeit dieser Werthe zeigen:

a) Benzol, C₆H₆ bei 15°,

$$V_m = 9,9 \times 6 + 3,1 \times 6 - 13,1 + 25,9 - 3 \cdot 1,7 = 87,7$$

$$\frac{m}{d} = \frac{0,883}{78} = 88,3$$

b) Methylalkohol, CH₃OH,

$$V_m = 9,9 + 3,1 \times 4 + 2,3 + 25,9 = 50,5$$

$$\frac{m}{d} = \frac{32}{0,80} = 40$$

c) Bromoform, CBr₃H,

$$V_m = 9,9 + 3,1 + 3 \times 17,7 + 25,9 = 92,0$$

$$\frac{m}{d} = \frac{252,88}{2,8341} = 89,2$$

d) Aethylamin, C₂H₇N,

$$V_m = 2 \times 9,9 + 7 \times 3,1 + 1,5 + 25,9 = 68,9$$

$$\frac{m}{d} = \frac{45,06}{0,6892} = 65,3.$$

Wie schon der Werth des Methylalkohols für V_m zeigt, darf man nicht überall das molekulare Ko-Volum = 25,9 setzen. Aus der Abweichung lässt sich die Grösse der Association berechnen. Beim

Methylalkohol würde sich aus der Differenz $50,5 - 40 = 10,5$ ein molekulares Ko-Volum von $25,9 - 10,5 = 15,4$ ergeben. Dies zeigt an, dass das Molekül des Methylalkohols, was ja auch aus anderen Umständen hervorgeht, doppelt so gross ist als die Formel angebt.

Für Naphtalin, $C_{10}H_8$, berechnet sich

$$V_m = 10 \times 9,9 + 8 \times 3,1 - 5 \times 1,7 - 13,1 \times 2 = 89,1,$$

wobei das Ko-Volum nicht berücksichtigt ist. Aus der Formel $\frac{m}{d}$ ergibt sich

$$\frac{m}{d} = \frac{128}{1,1517} = 111,1.$$

Hieraus findet man das Ko-Volum zu

$$111,1 - 89,1 = 21.$$

Naphtalin wäre also hiernach nicht associirt, während dies unter Annahme des früheren Werthes der Fall zu sein schien.

Für das Wasser, H_2O , ergibt sich folgende Berechnung:

$$V_m = 2 \times 3,1 + 2,3 + \text{Ko-Volum} = 8,5 + \text{Ko-Volum}$$

$$\frac{m}{d} = \frac{18}{0,999} = 18, \text{ Ko-Volum} = 18 - 8,5 = 9,5.$$

9,5 ist ungefähr $\frac{1}{3}$ von 25,9. Darnach wäre das Wassermolekül = $(H_2O)_3$. Nehmen wir aber auch hier ein Dekrement von $-13,1$, wie beim Benzol an, so ergibt sich

$$\text{Ko-Volum} + 8,5 - 13,1 = -4,6 + \text{Ko-Volum.}$$

$$\text{Ko-Volum} = 18 + 4,6 = 22,6$$

$$f = \frac{25,9}{4,6} = 5,63.$$

Dies ist aber ein Werth, aus dem sich der Associationsfaktor des Wassers nicht berechnen lässt¹⁾, wobei man noch bedenken muss, dass das für das Wassermolekül gewählte Dekrement des Benzols = 13,1 eine willkürliche Grösse ist.

Aus diesen kurzen Ausführungen ergibt sich, dass aus der Grösse des molekularen Ko-Volums der Associationsfaktor leicht zu berechnen ist, dass man aber dabei die Konstitution der zu untersuchenden Verbindung aufs Genaueste kennen muss.

Auch für Lösungsmittel ist die Traube'sche Formel anwendbar. Doch erleidet sie hierbei gewisse Modifikationen. Für indifferente Lösungsmittel gilt die Formel:

$$V_m = \frac{m + p}{d} - \frac{p}{d}$$

¹⁾ Vgl. W. Vaubel, Zeitschr. angew. Ch. 15, 395, 1902 u. die Betrachtungen über die Grösse des Wassermoleküls S. 356 u. 376 in diesem Bande.

wobei m das Grammmolekelgewicht in p g-Lösungsmittel bedeutet, d die Dichte der Lösung und δ die Dichte des reinen Lösungsmittels ist.

Wählt man Wasser als Lösungsmittel, so ergibt sich noch ein Korrektionsglied von $+13,5$. Wir haben alsdann die Formel:

$$V_m = \frac{m+1}{d} - \frac{1}{\delta} + 13,5.$$

Bei Elektrolyten ist hierbei noch der Einfluss der Ionisation zu berücksichtigen¹⁾. Bei wässrigen Lösungen fällt ausserdem das Dekrement für doppelte und dreifache Bindung weg, nicht aber die Ringschliessung:

Beispiel: Für eine wässrige Lösung von 3,030% m-amidobenzoësauren Natrium, $C_7H_6NO_2Na$, wurde das spec. Gewicht 1,01266 bei $15\frac{0}{4}^\circ$ gefunden. Das Molekulargewicht m ist = 159,11; aq demnach = 5092,04; folglich

$$V_m = \frac{m+aq}{d} - \frac{aq}{\delta} + 13,5 = 89,1 + 13,5 = \text{gefunden.}$$

$$\begin{aligned} V_m &= 7 \times 9,9 + 6 \times 3,1 + n^{III} + 0'' + 0' + Na + 25,9 - b_a - \text{Ionen Ip.} \\ &= 69,3 + 18,6 + 1,5 + 5,5 + 0,4 + 3,1 + 25,9 - 8,1 - 13,5 \\ &= 89,2 + 13,5 = \text{berechnet.} \end{aligned}$$

Der gefundene und der berechnete Werth stimmen somit überein, und das Molekulargewicht ist richtig angenommen.

Wir können also für wässrige Lösungen das Ko-Volum zu $25,9 - 13,5 = 12,4$ setzen und dann die Zahlen 13,5 beiderseits weglassen. 12,4 ist eigentlich die sog. Molekular-Dilatationskonstante und der Rest $25,9 - 12,4 = 13,5$ die Molekularkontraktion in Wasser. Bei vollständig ionisirten Elektrolyten ist der Werth 13,5 negativ einzusetzen, da dann keine Kontraktion vorhanden ist.

Bei der Berechnung der Molekulargrösse der anorganischen festen Stoffe hilft man sich nach J. Traube's Verfahren am besten in folgender Weise:

„Das molekulare Lösungsvolumen des Chlornatriums berechnet sich aus verdünntesten wässrigen Lösungen bei $18^\circ = 16,3$ ccm. Addirt man die Ionisationskonstante²⁾, in Mittel = 13,5, so erhält man für nichtionisirtes Chlornatrium das molekulare Lösungsvolum $v_m = 29,8$ ccm. Nun ist für wässrige Lösungen $v_m = \Sigma nC + 12,4$. Das Molekularvolum V_m des festen Chlornatriums ist ferner = 27,0 ccm. Da $V_m = \Sigma nC + \Phi$ zu setzen ist, so wird das molekulare Ko-Volum $\Phi = 12,4 - (29,8 - 27,0) = 9,6$ und der Associationsfaktor x annähernd $= 1 + \frac{25,9 - 9,6}{12,95} = 2,3$. In dieser Weise sind die folgenden Werthe berechnet.“

1) J. Traube, Ber. 28, 2730, 1895.

2) J. Traube, Liebig's Ann. 290, 88.

„Die specifischen Gewichte s der festen Stoffe sind den Angaben von Retgers, sowie Le Blanc und Roland¹⁾ entlehnt, die Werthe v_m für verdünnteste wässrige Lösungen sind aus früheren²⁾ und neueren Versuchen von Traube hergeleitet. Φ und x haben die Bedeutung wie oben.“

	s	V_m	v_m	Φ	x
Kaliumchlorid, KCl,	1,989	37,5	25,5	10,9	2,2
Kaliumbromid, KBr,	2,748	44,2	33,5	9,6	2,3
Kaliumjodid, KJ,	3,091	53,7	44,4	8,2	2,4
Rubidiumchlorid, RbCl,	2,827	42,8	31,7	10,0	2,2
Natriumchlorid, NaCl,	2,167	27,0	16,3	9,6	2,3
Kaliumnitrat, KNO ₃ ,	2,109	48,0	35,9	11,0	2,1
Thalliumnitrat, TlNO ₃ ,	5,500	48,4	40,0	7,3	2,4
Natriumnitrat, NaNO ₃ ,	2,265	37,6	26,4	10,1	2,2
Silbernitrat, AgNO ₃ ,	4,352	39,1	25,4	13,3	2,0
Natriumchlorat, NaClO ₃ ,	2,496	42,6	34,3	7,6	2,4
Natriumbromat, NaBrO ₃ ,	3,254	46,4	34,3	11,2	2,1
Silberchlorat, AgClO ₃ ,	4,401	43,5	34,6	7,8	2,4
Kaliumsulfat, K ₂ SO ₄ ,	2,665	65,4	29,5	21,3	1,3
Natriumsulfat, Na ₂ SO ₄ ,	2,693	52,8	20,4	27,8	1,0
Strontiumnitrat, Sr(NO ₃) ₂ ,	2,947	71,6	ca. 30	27,0	1,0
Baryumnitrat, Ba(NO ₃) ₂ ,	3,245	80,3	„ 40	25,7	1,0
Bleinitrat, Pb(NO ₃) ₂ ,	4,530	72,9	„ 33	25,3	1,0

Demnach scheinen die aus zwei Ionen bestehenden Salze zum grössten Theile bimolekular, dagegen die Salze aus drei Ionen meist monomolekular zu sein.

Die Arbeiten von A. Fock standen nach den früheren Ergebnissen über Kaliumperchlorat und Kaliumpermanganat mit den Ermittlungen von J. Traube in Uebereinstimmung. Nach seiner letzten Arbeit glaubt jedoch Fock³⁾, dass die Molekeln aller festen Stoffe einfach seien. Auch will er zwischen amorphem und krystallisirtem Zustand unterschieden haben.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Bestimmungen der Dampfdichte ergaben, dass organische Stoffe, wie Ameisensäure, Essigsäure u. s. w. in festem Zustande grösstentheils bimolekular sein werden. Auch zeigte sich, dass die Dampfdichte des Aluminiumchlorids, -bromids und -jodids⁴⁾,

1) J. Retgers, Zeitschr. physik. Ch. **3**, 293, 309; **4**, 197, 595; **5**, 430, 444; **6**, 230, 236; Le Blanc u. Roland, *ibid.* **19**, 263.

2) J. Traube, Zeitschr. anorg. Ch. **3**, 3, 8, 12.

3) A. Fock, Zeitschr. Kryst. Mineral. **28**, 337, 1897; Ber. **28**, 2734, 1895; **31**, 506 u. 1610, 1898; J. Traube, Ber. **31**, 1081, 1898.

4) Nilson u. Pettersson, Zeitschr. physik. Ch. **1**, 459, 1887.

sowie des Eisenchlorids¹⁾, bei niederen Temperaturen den Formeln $(\text{AlCl}_3)_2$, AlBr_3 , $(\text{AlJ}_3)_2$ und $(\text{FeCl}_3)_2$ entsprechen. Kupferchlorür zeigte eine der Formel $(\text{CuCl})_2$ entsprechende Grösse, und Silberchlorid²⁾ enthielt Molekeln, die auf einen Gleichgewichtszustand zwischen AgCl und $(\text{AgCl})_2$ schliessen lassen.

In Betreff der organischen festen Körper zeigte Traube zunächst, dass das mittlere Volum der Methylgruppe für den festen Zustand = 16,66 ist, während es für den flüssigen = 16,2 bei 15° war. Eine kleinere Anzahl der Werthe aus der von Traube gegebenen Tabelle, aus der dies hervorgeht, sei hier angeführt.

	s	V_m	M	CH_2
Silberacetat	3,222—3,259	51,8— 51,3	51,55	
Silberpropionat	2,714	66,7	66,7	15,15
Silberbutyrat	2,353	82,9	82,9	16,2
.				15,95
Baryumformiat	3,233	70,2	70,2	
Baryumacetat	2,440—2,486	104,5—102,6	103,55	2 × 16,7
Baryumpropionat	1,970	143,7	143,7	2 × 20,1
Baryumisobutyrat	1,799—1,800	174,9—172,8	173,85	2 × 15,1
.				
Oxamid	1,627—1,667	54,1— 52,8	53,55	2 × 18,05
Dimethyloxamid	1,281—1,307	90,5— 88,8	89,65	2 × 16,8.
Diäthyloxamid	1,164—1,173	123,7—122,8	123,25	
.				

Hierbei sind M die Mittelwerthe von V_m .

Somit sind die Atomvolumina in allen drei Aggregatzuständen gleich oder nahezu gleich gross. Hiermit stehen auch die von Schröder u. a. an organischen und anorganischen Stoffen ausgeführten Messungen in bestem Einklang.

In der folgenden Tabelle sind die betreffenden Werthe für eine Anzahl organischer Stoffe wiedergegeben, wobei die Zahlen für die specifischen Gewichte und Molekularvolumina fast sämmtlich den Angaben von Schröder³⁾ entnommen sind, die für Ameisensäure und Essigsäure aus den Tabellen von Landolt-Börnstein, sowie die für Benzol und Phenol einer Arbeit von Heydweiller⁴⁾. Die Summe der Atomvolumina

1) V. Meyer, Ber. **12**, 1199, 1879.

2) H. Biltz u. V. Meyer, Ber. **24**, 726, 1891.

3) Schröder, Ber. **10**, 848 u. 1871, 1877; **11**, 2017 u. 2128, 1878; **12**, 561 u. 1611, 1879; **13**, 1070, 1880.

4) Heydweiller, Wiedem. Ann. **61**, 533 u. 534, 1897.

ΣnC wurde aus den früher bestimmten Werthen für den flüssigen Zustand berechnet. $\Phi = V_m - \Sigma nC$ ist das molekulare Kovolum. Unter V_m sind nur die Mittelwerthe angeführt.

	s	V_m	ΣnC	Φ	x
Ameisensäure, CH_2O_2 ,	1,245 bei 0°	36,9	22,0	14,9	1,8
Essigsäure, $C_2H_4O_2$,	1,080 bei 0°	55,5	38,1	17,4	1,8
Silberacetat, $C_2H_3AgO_2$,	3,222—3,259	51,55	38,1	13,45	2,0
Silberpropionat, $C_3H_5AgO_2$,	2,714	66,7	54,2	12,5	2,0
i-Aepfelsäure, $C_4H_6O_5$,	1,601 (²⁰ / ₄)	83,7	70,4	13,3	2,0
1) l-Aepfelsäure, $C_4H_6O_5$,	1,595 „	84,0	70,4	13,6	2,0
Traubensäure, $C_4H_6O_6$,	1,783 „	84,1	70,8	13,3	2,0
d-Weinsäure, $C_4H_6O_6$,	1,755 „	85,5	70,8	14,7	1,9
l-Weinsäure, $C_4H_6O_6$,	1,754 „	85,5	70,8	14,7	1,9
i-Glutaminsäure, $C_5H_9NO_4$,	1,511 „	97,3	82,7	14,6	1,9
d-Glutaminsäure, $C_5H_9NO_4$,	1,538 „	95,6	82,7	12,9	2,0
Harnstoff, CON_2H_4 ,	1,323—1,333	45,2	30,8	14,4	1,9
Sulfoharnstoff, CSN_2H_4 ,	1,406	54,1	40,8	13,3	2,0
Erythrit, $C_4H_{10}O_4$,	1,449—1,452	84,1	74,1	10,0	2,2
Mannit, $C_6H_{14}O_6$,	1,485—1,489	122,35	107,1	15,25	1,8
Benzol, C_6H_6 ,	1,008 bei 5,3°	77,4	64,6	12,8	2,0
Phenol, C_6H_6O ,	1,131 bei 28°	83,1	67,4	15,7	1,8
Chinon, $C_6H_4O_2$,	1,307—1,318	82,25	69,4	12,85	2,0
Brenzkatechin, $C_6H_6O_2$,	1,340—1,348	81,85	67,5	14,35	1,9
Resorcin, $C_6H_6O_2$,	1,276—1,289	85,75	69,4	16,35	1,7
Hydrochinon, $C_6H_6O_2$,	1,324—1,328	82,95	69,4	13,55	2,0
Pyrogallol, $C_6H_6O_3$,	1,443—1,463	86,8	67,7	19,1	1,5
Benzoëssäure, $C_7H_6O_2$,	1,288—1,297	94,4	80,6	13,8	1,9
Salicylsäure, $C_7H_6O_3$,	1,482—1,485	93,0	81,0	12,0	2,0
m-Oxybenzoëssäure, $C_7H_6O_3$,	1,473	93,7	82,9	10,8	2,2
p-Oxybenzoëssäure, $C_7H_6O_3$,	1,460—1,476	94,0	82,9	11,1	2,1
m-Amidobenzoëssäure, $C_7H_7NO_2$,	1,511	90,7	77,2	13,5	2,0
Phenyllessigsäure, $C_8H_8O_2$,	1,220—1,236	110,75	96,7	14,05	1,9
Zimmtsäure, $C_9H_8O_2$,	1,246—1,249	118,7	104,9	13,8	1,9
i-Mandelsäure, $C_8H_8O_3$,	1,300 (² / ₄)	116,9	99,0	17,9	1,6
l-Mandelsäure, $C_8H_8O_3$,	1,341 „	113,3	99,0	14,3	1,9
Naphtalin, $C_{10}H_8$,	1,145	111,9	99,1	12,8	2,0

1) Vgl. P. Walden, Ber. **29**, 1699, 1896.

	s	V _m	ΣnC	Φ	x
α-Naphtol, C ₁₀ H ₈ O,	1,224	117,8	101,4	16,4	1,7
β-Naphtol, C ₁₀ H ₈ O,	1,217	118,2	101,4	16,8	1,7
Diphenylamin, C ₁₂ H ₁₁ N,	1,156—1,161	146,05	128,0	18,05	1,6
Anthrachinon, C ₁₄ H ₈ O ₂ ,	1,419—1,438	145,65	134,8	10,85	2,2
Phenanthrenchinon, C ₁₄ H ₈ O ₂ ,	1,4045	148,1	134,8	13,3	2,0
Tetraphenyläthan, C ₂₆ H ₂₂ ,	1,179—1,148	282,3	272,8	10,0	2,2

„Der normale Werth des molekularen Ko-Volumens für den flüssigen Zustand ist 25,9 ccm bei 15°, man erkennt, dass für den festen Zustand das Kovolum in den meisten Fällen sich nicht sehr von der halben Grösse dieses Werthes entfernt. Dass bei der Verflüssigung eines Gases im Allgemeinen eine Verkleinerung des Ko-Volumens stattfinden muss, ist leicht erklärlich, dass aber bei der Erstarrung einer Flüssigkeit eine Verringerung des Ko-Volumens stattfindet, ist nur dann verständlich, wenn man annimmt, dass die Molekeln sich associiren. Nehmen wir demgemäss an, dass auch für den festen Zustand der Satz von Avogadro gilt, und das molekulare Ko-Volum gleich demjenigen im flüssigen Zustande ist, so erhalten wir die Associationsfaktoren x bei 15° nach

der Gleichung:
$$x = 1 + \frac{25,9 - \Phi}{12,95}.$$

„Die obige Tabelle zeigt, dass die festen organischen Stoffe meist aus Doppelmolekeln bestehen.“

„Der Satz von Avogadro ist auch auf den festen Zustand auszudehnen. Auch für den festen Zustand gilt bei 0° die

Gleichung:
$$V_m = \frac{m}{d} = \Sigma nC + 24,5;$$
 und es ist überaus wahrschein-

lich, dass hier ebenso wie bei Gasen und Flüssigkeiten das molekulare Ko-Volum sich bei 1° Temperaturerhöhung um $\frac{1}{273}$ seines Volumens ausdehnt. Ebenso gilt das Gesetz von Boyle, d. h. der innere Druck K ist dem Ko-Volumen umgekehrt proportional. Für einen aus Doppelmolekeln bestehenden festen Stoff ist der innere Druck K bei 0° = 22,300 : $\frac{1}{2} \times 24,5 = 2 \times 910 = 1820$ Atmosphären.“

Für Naphtol und Naphtalin ist bereits von Küster¹⁾ in Lösungen die doppelte Molekulargrösse als wahrscheinlich gefunden worden, für Indigblau und Indigroth in festem Zustande von Vaubel²⁾.

¹⁾ F. W. Küster, Zeitschr. physik. Ch. **17**, 357, 1895.

²⁾ W. Vaubel, Zeitschr. angew. Ch. **14**, Heft 36, 1901; Chem. Ztg. **25**, Nr. 61, 1901; Zeitschr. f. Farb- u. Textil-Ch. **1**, Heft 2, 1902.

b) W. Muthmann's Arbeiten.

Es sei noch auf die Theorie von W. Muthmann¹⁾ hingewiesen, der mit Sohncke jeden Punkt des Krystallsystems als einen dem ganzen Krystall in chemischer Hinsicht vollkommen gleichen Krystallbaustein oder ein physikalisches Molekül auffasst. Diese physikalischen Moleküle kann man als aus chemischen Molekülen zusammengesetzt denken. Nimmt man an, dass bei isomorphen Körpern die Zahl der im physikalischen Molekül vereinigten chemischen Moleküle gleich gross ist, so lassen sich hier Vergleiche ziehen. Rechnung und Beobachtung ergeben die Thatsache, dass die Sulfate des K, Rb, Cs dasselbe Volum ausfüllen als einfache Salze und als Bestandtheile der Doppelsulfate. Auch ergibt sich weiter, dass die $6\text{H}_2\text{O}$ unter sich gleichartig sind, und keines von ihnen dem Konstitutionswasser des Magnesiumsulfates entspricht. Vergleicht man die Molekularvolumina der einfachen Sulfate mit der Summe der Atomvolumina der Elemente, so zeigt sich, dass eine sehr starke Kontraktion beim Zusammentreten beim chemischen Molekül stattgefunden hat, so dass sogar die Molekularvolumina der Sulfate geringer sind als die der beiden in ihnen erhaltenen Alkaliatome. Da nun das Sulfat ohne eine Verringerung seines Volums in das Doppelsulfat eintritt, so meint Tutton²⁾, dass das letztere keine chemische Verbindung sei, sondern dass seine Konstituenten selbständig für sich in ihm existirten.

Bei diesen Untersuchungen wurde von Muthmann der Begriff der topischen Axen eingeführt. In den Sohncke'schen Punktsystemen ordnen sich die Krystallbausteine so an, dass ihre Centren die Ecken der Elementar-Parallelepede bilden. Die von einem Eckpunkt eines solchen Parallelepedes ausgehenden drei Kanten sind nun die topischen Axen, ihr Verhältniss das topische Axenverhältniss der Krystalle; sie sind also offenbar die Entfernungen der Krystallbausteine oder genauer ihrer Schwerpunkte von einander.

Für zwei isomorphe Körper I und II, welche im quadratischen System krystallisiren, ergeben sich durch eine einfache Berechnung (l. c.) folgende Beziehungen:

$$\frac{x_1}{x_2} = \sqrt[3]{\frac{n}{m} \cdot \frac{T_1}{T_2}}, \quad \frac{\omega_1}{\omega_2} = \sqrt[3]{\left(\frac{m}{n}\right)^2 \frac{T_1}{T_2}}, \quad \text{wobei}$$

x die Seite des Parallelepedes,

ω die Höhe „ „ „

n und m die kristallographischen Axen, und T_1 und T_2 die Aequi-

valentvolumen $\frac{M_1}{s_1}$ und $\frac{M_2}{s_2}$ bedeuten.

¹⁾ W. Muthmann, Zeitschr. f. Krystallog. **22**, 497, 1894.

²⁾ A. G. Tutton, *ibid.* **27**, 114, 252, 266, 1896.

Bei Vergleichung isomorpher Körper ergibt sich noch $V = T$, wobei nur der Proportionalitätsfaktor weggelassen wird, der ja für Körper einer isomorphen Reihe der gleiche ist. Dann wird $T = x^2 \cdot \omega$; $x : \omega = 1 : m$, woraus sich ergibt:

$$x : \omega = \sqrt[3]{\frac{T}{m}} : \sqrt[3]{m_2}.$$

Diese Proportion giebt das topische Axenverhältniss eines quadratischen Krystalls, dessen Elementarparallelepiped gerade quadratische Säulen sind. T ist aus dem Molekular- und spezifischen Gewicht durch einfache Division zu finden, m ist das aus Goniometermessungen zu berechnende Axenverhältniss. Ganz analog lässt sich für alle Punktsystem das topische Axenverhältniss berechnen. Bei Krystallsystemen mit geneigten Axen würden auch noch die Axenwinkel in die Formel eintreten.

Als Beispiel für die Berechnung des Molekularvolums eines Doppelsalzes aus den Molekularvolumen seiner Komponenten sei das Kalium-Magnesiumsulfat, K_2SO_4 , $MgSO_4$, $6H_2O$ gegeben.

Molekularvolumen von	K_2SO_4	=	65,3
„	„	„	$MgSO_4$ = 44,3
„	„	„	$6H_2O$ = 90
			Summa = 199,6.

Aus dem Molekulargewicht und dem von Tutton zu 2,028 gefundenen spezifischen Gewicht dieses Salzes berechnet sich sein Molekulargewicht zu 198,23.

Die weiteren Berechnungen zeigen ebenfalls eine meist befriedigende Uebereinstimmung, und ist somit eine derartige Betrachtungsweise in vielen Fällen als berechtigte anzusehen. Ausführliche Angaben sind an der betreffenden Litteraturstelle zu finden.

5. Berechnung aus der Oberflächenspannung.

Um die Bestimmung der Oberflächenspannung haben sich speciell Schiff¹⁾, Eötvös²⁾, Ramsay und Shields³⁾, sowie Ramsay und Aston⁴⁾ verdient gemacht. Nimmt man γ als Konstante der Oberflächenenergie an und bezeichnet hiermit die Kraft, welche auf die Längen-

1) R. Schiff, Liebig's Ann. **223**, 47; Vgl. auch Mendelejeff, Compt. rend. **50**, **51**, Wilhelmy, Pogg. Ann. **421**, 55.

2) v. Eötvös, Wiedem. Ann. **27**, 448, 1882; vgl. D. Pekér, Zeitschr. physik. Ch. **39**, 433, 1901.

3) Ramsay u. Shields, Zeitschr. physik. Ch. **12**, 433, 1894.

4) Ramsay u. Aston, Journ. Chem. Soc. **55**, 521; Zeitschr. physik. Ch. **15**, 89, u. 99, 1895.

einheit von 1 cm von der Richtung der Oberfläche her wirkt, so ergeben sich nach den Untersuchungen von Ramsay und Shields folgende Beziehungen zwischen γ , dem Molekularvolum Mv und der Temperatur T , deren Nullpunkt die kritische Temperatur ist,

$$\gamma(Mv)^{2/3} = k(T - d).$$

Hierin sind k eine Konstante und d eine kleine Korrekursionsgrösse.

Das Molekularvolum ist der Quotient aus Molekulargewicht und spezifischem Gewicht. Es lässt sich also aus dieser Gleichung das Molekulargewicht nach Feststellung des spezifischen Gewichtes berechnen.

k ist für die meisten Flüssigkeiten gleich gross und beträgt im Mittel nach den Untersuchungen von Ramsay und Shields 2,12. Bei Anwesenheit von Molekularassocationen ist diese Grösse oft wesentlich kleiner wie bei Fettsäuren und Alkoholen.

W. Ramsay und J. Shields¹⁾ benützten nebenstehenden Apparat

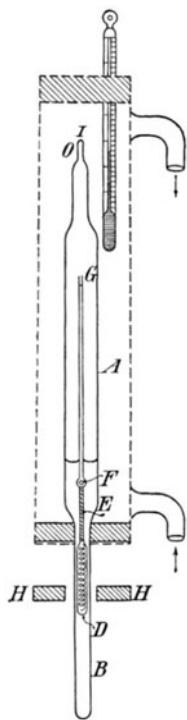


Fig. 40.

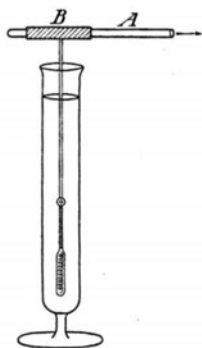


Fig. 41.

weites Glasrohr, A , ein Stückchen Gummischlauch, B , welches an einem

zur Bestimmung der Oberflächenspannung (Fig. 40): „Ein Glasrohr A wird mit seinen zwei Enden an zwei engere Glasröhren, B und O , angeschmolzen, O bleibt offen. Das Rohr wird zunächst sorgfältig mit Chromsäure-Gemisch ausgewaschen, dann mit reinem Wasser und nachher mit Alkohol ausgespült und getrocknet, indem man ein enges Röhrechen durch die Oeffnung bei O einschiebt und trockene Luft hindurchbläst. D ist ein geschlossener Cylinder aus sehr dünnem Glas, eine Spirale von Eisendraht enthaltend; er wird an eine dünne Glasstange E angeschmolzen, welche an dem Kapillarrohr FG befestigt ist. Bei F existirt ein winziges Loch, und bei G ist der Durchmesser des Kapillarröhrchens bestimmt worden, HH ist ein Magnet, dessen Zweck ist, die Lage des Kapillarrohres so zu ändern, dass das Niveau der Flüssigkeit sich stets ein paar Millimeter unter dem offenen Ende des Kapillarrohres befindet, wo dessen Durchmesser bestimmt worden ist. Nachdem das Rohr gereinigt worden ist, reinigt man auch das Kapillarröhrchen und zwar auf folgende Weise (Fig. 41). Man zieht über ein 5 cm langes und 5 mm

1) Ramsay u. Shields, Zeitschr. physik. Ch. 12, 433. 1894.

Ende mittels eines kurzen Glasstabes geschlossen ist. In den Gummischlauch sticht man mittels einer dicken Stricknadel ein kleines Loch; durch dieses Loch schiebt man das offene Ende des Kapillarröhrchens und verbindet das Glasröhr mit der Wasserluftpumpe. Dann stellt man das ganze Kapillarröhrchen in ein mit Chromsäure-Gemisch gefülltes Probirröhrchen und saugt die Flüssigkeit durch. Das Gemisch wird durch Wasser ersetzt, das Wasser durch Alkohol und der Alkohol durch Aether. Dann nimmt man das Röhrchen heraus und lässt es freiwillig trocknen, indem Luft durchgesaugt wird. Jetzt setzt man das Kapillarröhrchen in das weitere Rohr hinein, füllt es mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und zieht bei I aus; man verbindet das obere Ende mit der Luftpumpe und erhitzt die Flüssigkeit, wenn nöthig, so dass sie in heftiges Kochen geräth; und während deren Dampf bei I in die Pumpe schnell hinausströmt, schmilzt man bei I ab.“

Zur Berechnung des Molekulargewichtes benützt man die Formel

$$\gamma (Mv)^{2/3} = \gamma (T - d),$$

wobei $\gamma = \frac{1}{2} \text{grh}(\rho - \sigma)$ bezw. $= \frac{a^2(\rho - \sigma)g}{2}$ ist.

Hierin bedeuten:

γ die Oberflächenspannung in Dynen pro cm,

$g = 981,1$,

$h =$ gelesene und korrigirte Höhe,

$r =$ Radius,

$\rho =$ Dichtigkeit der Flüssigkeit pro 1 ccm in g,

$\sigma =$ „ des Dampfes,

$Mv =$ Molekularvolum $= \frac{M}{d}$,

$T - d =$ Temperatur von der kritischen Temperatur abwärts gerechnet, minus eines Korrektionsgliedes ($d = \text{ca. } 5$),

$K =$ Konstante (für die meisten Flüssigkeiten $=$ nahezu 2,12),

$a^2 =$ Kapillaritätskonstante,

$$a^2 = rh \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{r}{h} \right) \right] - 0,1288 \left(\frac{r}{h} \right)^2$$

Es handelt sich hierbei also darum, den Differentialquotienten $\frac{d\gamma(Mv)^{2/3}}{dt}$ zu ermitteln.

Beispiele. a) Schwefelkohlenstoff.

Durchmesser des Kapillarröhrchens 0,0258 cm.

Temperatur . . 19,4° 46,1°

Steighöhe . . 4,21 cm 3,80 cm

4,20 „ 3,795 „

4,20 „ 3,80 „

Dichte 1,264 1,223

Daraus lässt sich die Oberflächenspannung auf folgende Weise berechnen.

$$\begin{aligned}\gamma &= 0,5 \times 981,1 \times 0,0129 \times 1,264 \times 4,20 = 33,58 \text{ bei } 19,4^\circ \\ \gamma &= 0,5 \times 981,1 \times 1,0129 \times 1,223 \times 3,80 = 29,41 \text{ bei } 46,1^\circ \\ \gamma (\text{Mv})^{2/3} &= [76/1,264]^{2/3} \times 33,58 = 515,4 \text{ bei } 19,4^\circ \\ (\gamma \text{ Mv})^{2/3} &= [76/1,223]^{2/3} \times 29,41 = 461,4 \text{ bei } 46,1^\circ \\ \text{d } \gamma (\text{Mv})^{2/3} / \text{dt} &= \frac{515,4 - 461,4}{46,1 - 19,4} = \frac{54,0}{26,7} = 2,022 = \text{K.}\end{aligned}$$

Der Mittelwerth von sechs untersuchten, nicht associirten Körpern beträgt 2,121. (Grösse der Schwankungen 2,042 bis 2,248).

b) Ameisensäure.

Durchmesser des Kapillröhrchens 0,0285 cm.

Temperatur . . .	16,8°	46,4°	79,8°
Steighöhe . . .	4,445 cm	4,205 cm	3,90
	4,45	4,210	3,90
Mittel	4,44	4,200	3,90
	4,42	4,205	3,90
Dichte	1,207	1,170	1,129
$\gamma = 0,5 \times 981,1 \times 0,01425 \times 1,207 \times 4,442 = 37,47 \text{ bei } 16,8^\circ$			
$\gamma = 0,5 \times 981,1 \times 0,01425 \times 1,170 \times 4,205 = 34,42 \text{ bei } 46,4^\circ$			
$\gamma = 0,5 \times 981,1 \times 0,01425 \times 1,129 \times 3,900 = 30,80 \text{ bei } 79,8^\circ$			
$\gamma (\text{Mv})^{2/3} = [46/1,207]^{2/3} \times 37,47 = 424,4 \text{ bei } 16,8^\circ$			
$\gamma (\text{Mv})^{2/3} = [46/1,170]^{2/3} \times 34,42 = 397,1 \text{ bei } 46,4^\circ$			
$\gamma (\text{Mv})^{2/3} = [46/1,129]^{2/3} \times 30,80 = 364,6 \text{ bei } 79,8^\circ$			
$\text{d } \gamma (\text{Mv})^{2/3} / \text{dt} = \frac{424,4 - 397,1}{46,4 - 16,8} = \frac{26,7}{29,6} = 0,902 = \text{K}$			
" $= \frac{397,1 - 364,8}{79,8 - 46,4} = \frac{33,1}{33,4} = 0,991 = \text{K}$			

Diese Zahlen weichen von dem oben erhaltenen Mittelwerthe 2,121 erheblich ab. Man schliesst daraus, dass Ameisensäure komplexe Moleküle besitzt. Zur Ermittlung des Associationsgrades, muss man M mit einen Faktor multipliciren, welcher den Associationsgrad darstellt. Dies lässt sich folgendermassen berechnen:

$$\begin{aligned}\left(\frac{2,121}{0,902}\right)^{3/2} &= 3,61 \text{ zwischen } 16,8^\circ \text{ und } 46,4^\circ, \\ \left(\frac{2,121}{0,991}\right)^{3/2} &= 3,13 \text{ zwischen } 46,4^\circ \text{ und } 79,8^\circ.\end{aligned}$$

3,61 und 3,13 sind also die betreffenden Associationsgrade für die Ameisensäure.

Die von Ramsay und Shields weiterhin erhaltenen Resultate sind folgende für die associirten Flüssigkeiten:

		16 — 46°		46 — 78°		78 — 132°	
		K	x × M	K	x × M	K	x × M
Alkohole	Methylalkohol . . .	0,933	3,43 × 32	0,969	3,24 × 32	1,046	2,89 × 32
	Aethylalkohohl . . .	1,083	2,74 × 46	1,172	2,43 × 46	1,352	1,97 × 46
	Propylalkohol . . .	1,234	2,25 × 60	1,213	2,31 × 60	—	—
	Isopropylalkohol . . .	1,053	2,86 × 60	1,087	2,72 × 60	—	—
	Butylalkohol . . .	1,364	1,94 × 74	1,475	1,72 × 74	1,454	1,76 × 74
	Isobutylalkohol . . .	1,361	1,95 × 74	1,403	1,86 × 74	1,529	1,64 × 74
	Amylalkohol . . .	1,351	1,97 × 88	1,494	1,69 × 88	1,570	1,57 × 88
Säuren	Allylalkohol . . .	1,393	1,88 × 58	1,401	1,86 × 58	—	—
	Glykol . . .	1,036	2,92 × 62	1,159	2,48 × 62	1,286	2,12 × 62
	Ameisensäure . . .	0,902	3,61 × 46	0,991	3,13 × 46	—	—
	Essigsäure . . .	0,900	3,62 × 60	0,953	3,32 × 60	1,074	2,77 × 60
	Propionsäure . . .	1,446	1,77 × 74	1,443	1,78 × 74	1,39	1,88 × 74
	Buttersäure . . .	1,57	1,58 × 88	1,47	1,73 × 88	1,50	1,69 × 88
	Isobuttersäure . . .	1,66	1,45 × 88	1,42	1,82 × 88	1,47	1,73 × 88
	Valeriansäure . . .	1,73	1,36 × 102	1,72	1,37 × 102	1,49	1,70 × 102
	Kapronsäure . . .	1,63	1,49 × 116	1,61	1,47 × 116	1,63	1,49 × 116
	Aceton . . .	1,818	1,26 × 58	1,818	1,26 × 58	—	—
Propionitril . . .	1,450	1,77 × 55	1,567	1,57 × 55	—	—	
Nitroethan . . .	1,647	1,46 × 75	1,684	1,41 × 75	—	—	

Für Wasser wurden folgende Werthe erhalten:

t	L ₃	ρ	γ	γ ₁	γ (Mv) ^{2/3} beobacht.	γ (Mv) ^{2/3} berechnet	$\frac{d\gamma}{dt} (Mv)^{2/3}$	x × M
0°	8,10	0,9999	73,21	75,40	502,9	502,9	—	—
10°	7,96	0,9997	71,94	74,03	494,2	494,2	0,87	3,81 × 18
20°	7,82	0,9983	70,60	72,57	485,3	485,3	0,89	3,68 × 18
γ ₁ sind die von P. Volkmann ¹⁾ für lufthaltiges Wasser erhaltenen Werthe:								
30	7,675	0,9958	69,10	—	476,0	476,1	0,93	3,44 × 18
40	7,525	0,9923	62,60	—	466,0	466,3	0,98	3,18 × 18
50	7,385	0,9882	65,98	—	456,7	456,4	0,99	3,13 × 18
60	7,23	0,9834	64,27	—	446,4	446,2	1,02	3,00 × 18
70	7,075	0,9779	62,55	—	436,0	435,9	1,03	2,96 × 18
80	6,925	0,9719	60,84	—	425,9	425,3	1,06	2,83 × 18
90	6,75	0,9656	58,92	—	414,3	414,6	1,07	2,79 × 18
100	6,595	0,9586	57,15	—	403,7	403,5	1,11	2,66 × 18
110	6,425	0,9512	55,25	—	392,3	392,3	1,12	2,61 × 18
120	6,245	0,9441	53,30	—	380,4	380,7	1,16	2,47 × 18
130	6,075	0,9365	53,44	—	369,3	369,1	1,16	2,47 × 18
140	5,89	0,9283	49,42	—	356,8	357,0	1,21	2,32 × 18

Setzen wir an Stelle von 2,12 den höchsten beobachteten Werth 2,248 ein, so ergibt sich

$$x = \left(\frac{2,248}{0,87} \right)^{3/2} = 4,154 \text{ als Associationsfaktor für Wasser von } 0\text{--}10^\circ.$$

In einer weiteren Abhandlung glaubt jedoch W. Ramsay¹⁾ eine

1) P. Volkmann, Wied. Ann. **56**, 483, 1895.

1) W. Ramsay, Zeitschr. physik. Ch. **15**, 106, 1894.

Korrektur in der Weise anbringen zu müssen, dass er folgende Gleichung einsetzt:

$$\gamma(Mv)^{2/3} = \frac{k(T-d)}{1 + \mu T}.$$

Es wird dann

$$x = \left[\frac{2,121}{k} (1 + \mu T) \right]^{3/2}.$$

Hiebei ist μ eine sehr kleine Korrekursionsgrösse (für Methylalkohol z. B. 0,00104, für Aethylalkohol 0,00193, für Wasser 0,00218, für Essigsäure 0,00163) und T die von der kritischen Temperatur abwärts gerichtete Temperaturzählung. Nach Anbringung dieser Korrekturen erhält Ramsay folgende Werthe:

	x für 20°
Methylalkohol	2,32,
Aethylalkohol	1,65,
Wasser	2,64, (an der betreffenden Litteraturstelle steht 1,644, das ist aber falsch).
Essigsäure	2,13.

Für Wasser von 0° berechnet sich 2,707, während van der Waals¹⁾ nach einer anderen Formel 1,90 erhält. Erwähnt sei noch die Bemerkung von van der Waals, dass sich aus seinen Berechnungen ergibt, dass Schichten, welche als ausgedehnte Flüssigkeit betrachtet werden dürfen, zur kapillaren Energie beitragen, aber dass hingegen Schichten, welche als zusammengedrückter Dampf betrachtet werden können, dieselbe verringern.

Wie Dutoit und Friderich²⁾ gefunden haben, ist die Konstante 2,12 in ihrer Grösse erheblich variabler als nach den Versuchen von Ramsay und Shields sich ergab. Sie fanden z. B. folgende Werthe für

	k		k
Benzophenon	2,63,	Dimethyl-o-toluidin	2,53,
Chinolin	2,43,	Dimethylanilin	2,39,
Diphenylamin	2,57,	Diäthylanilin	2,34,
s-Diphenyläthan	2,49,	Naphtalin	2,29.

Nehmen wir den hier beobachteten höchsten Werth, so ergibt sich für Wasser:

$$x = \left(\frac{2,63}{0,87} \right)^{3/2} = 6,62.$$

1) J. H. van der Waals, *ibid.* **13**, 657. 1893.

2) P. Dutoit u. L. Friderich, *Compt. rend.* **130**, 327, 1900; *Arch. sc. phys. nat.* **11**, 105, 1900.

oder nach Anbringung der Korrekursionsgrösse:

$$x = \left(\frac{2,63}{0,87} (1 - 0,00218 \cdot 88) \right)^{3/2} = 4,11.$$

Von anderen Verbindungen seien noch erwähnt:

Hexan	2,11,	p-Toluidin	1,72,
m-Xylol	2,10,	Pyridin	2,17,
Durol	2,14	Acetonitril	1,50—1,56 (16— 90 ^o),
Pentamethylbenzol	2,165,	Propionitril	1,67—1,74 (13— 36 ^o),
Diphenylmethan	2,83,	Butyronitril	1,89 (17— 96 ^o),
Anilin	1,60 bis 2,05,	p-Toluonitril	1,88—2,05 (57—180 ^o),
Methylanilin	1,99—2,08,	Aceton	1,83,
Aethylanilin	1,22,	Methylaethylketon	1,85,
o-Toluidin	2,05,	Acetophenon	2,14.

Ramsay und Aston¹⁾ erhielten nach der kapillarimetrischen Methode für flüssiges Brom gleichfalls den Werth Br₂, sowie für flüssigen Phosphor den Werth P₄. Auch folgerten Ramsay und Young aus ihren Dampfdruckmessungen, sowie aus den Untersuchungen von Kundt und Warburg über die spezifische Wärme des Quecksilbers, dass auch flüssiges Quecksilber einatomig sein müsse, indem dieselben zeigten, dass die Energie, welche dem Quecksilber als Wärme zugeführt wird, auch dann für die Fortbewegung der Molekeln vollständig verbraucht wird, wenn der Dampf des Quecksilbers mit flüssigem Quecksilber in Berührung war.

Gasförmiges Wismuth muss eventuell als zweiatomig angesehen werden und demgemäss auch infolge der Giltigkeit der Trouton'schen Regel auch die Molekel des flüssigen Wismuths²⁾.

Messungen der Kapillaritätskonstanten geschmolzener Metalle sind auch von Quincke und H. Siedentopf³⁾ ausgeführt worden.

Die Oberflächenspannung von Salzlösungen ist von H. Sentis⁴⁾ untersucht worden. Derselbe fand, dass die Substituierung von n-Molekülen Salz an Stelle von n-Molekülen Wasser eine Erhöhung der Oberflächenspannung erzeugt, welche ziemlich proportional n ist und in vielen Fällen erhält sich die Proportionalität bis zur Sättigung. Auch hat sich ein Einfluss der Natur des Salzes auf die Oberflächenspannung geltend gemacht, indem sich in einer grösseren Reihe der untersuchten

1) J. Traube, Ber. **31**, 1565, 1898; Ramsay u. Aston, Journ. Chem. Soc. **55**, 521.

2) Vgl. A. Mensching u. V. Meyer; Ber. **22**, 726, 1882; J. Traube, Ber. **31**, 1564, 1898.

3) H. Siedentopf, Inaug.-Diss. Göttingen 1897.

4) H. Sentis, Ann. del'Univ. de Grenoble **9**, 1, 1897; Naturw. Rundsch. **12**, 342, 1897; B. G. Dorsey, Phil. Mag. **44**, 369.

Fälle eine empirische Beziehung der Oberflächenspannung zur Zahl der Radikale im Salze zeigte.

L. Grummach¹⁾ erhielt folgende Resultate über die Kapillaritätskonstante von

Schwefeldioxyd	bei -25^0 zu 33,285 Dyne/cm,
Pictet'sche Flüssigkeit	„ -29^0 „ 41,778 „ „ ,
($0,64 \text{ SO}_2 + 0,44 \text{ CO}_2$)	
Chlor	„ -72^0 „ 33,649 „ „ ,
Ammoniak	„ -29^0 „ 41,778 „ „ .

Für diese Körper berechnet sich hieraus das gewöhnliche Molekulargewicht, nur für Chlor wird es zu 92 gefunden. Die Bestimmung geschah durch Messung der Oberflächenwellen, welche durch eine Stimmgabel auf der betreffenden Flüssigkeit erzeugt werden. Diese Methode wurde von Lord Kelvin angegeben.

6. Bestimmung des Molekulargewichtes auf kolorimetrischem und refraktometrischem Wege.

Mehr als Vorschläge sind die Methoden der Molekulargewichtsbestimmung und speciell zur Ermittlung des Associationsfaktors auf kolorimetrischen und refraktometrischem Wege anzusehen. Wirkliche Erfolge haben dieselben bisher noch nicht erzielt und sollen deshalb nur der Vollständigkeit halber kurz erwähnt werden. Beide Methoden sind von J. Traube²⁾ empfohlen worden.

Die kolorimetrische Methode dürfte vielleicht auch von einigem Werthe sein, bei gefärbten Molekularverbindungen, wie z. B. den Pikrinsäuredoppelverbindungen auf das Vorhandensein von noch unzersetzter Molekularverbindung in Lösungen zu schliessen aus der Intensität und der Nuance der Farbe der Lösung.

a) Die kolorimetrische Methode.

Nach Beobachtungen von W. Wislicenus tritt die Eisenchloridreaktion bei den gelösten tautomeren Formylphenyllessigestern je nach der Natur des Lösungsmittels mit sehr verschiedener Natur auf. Wislicenus verweist auf die Beziehung dieser Reaktion zum Dissociationsvermögen der Lösungsmittel, Brühl vermuthet eine ähnliche Beziehung zum Associationsvermögen. J. Traube untersuchte diese Verhältnisse näher und glaubt, dass es mittels eines einfachen Kolorimeters gelingen muss, eine sehr einfache Methode zur voraussichtlich quantitativen (?) Ermittlung der Associationsfaktoren zu gewinnen.

1) L. Grummach, Sitzungsber. Berl. Akad. 1900, 829.

2) J. Traube, Ber. 30, 266, 1897.

b) Die refraktometrische Methode.

Von J. Traube wurde festgestellt, dass der Quotient aus den molekularen Schwingungsräumen ΣnC und der Molekularrefraktion $\frac{m}{d} \frac{n^2 - 1}{n_2 + 2}$ für die verschiedensten Stoffe konstant ist. Für die Linie C hatte die Konstante für normale Flüssigkeiten sehr angenähert den Werth 3,46. Dagegen ist der Werth für Ameisensäure 3,19, Essigsäure 3,34, für Wasser 3,17, Aceton 3,34 etc. Diese Methode entspricht vollkommen der Methode von Guye und gestattet vorläufig nur qualitative Schlüsse.

7. Berechnung der Molekulargrösse aus den specifischen Wärmen.

Die Bewegungen, welche die Gasmoleküle ausführen, setzen sich aus der Bewegung der Moleküle selbst, sowie aus denen der Atome im Moleküle zusammen. Setzen wir die Bewegung der Moleküle selbst gleich der lebendigen Kraft $\frac{m v^2}{2}$ und die der Atome gleich $= e$, so giebt uns die Summe dieser beiden die geleistete Arbeit. Nun ist die specifische Wärme eines Gases bei konstantem Druck gleich der bei konstantem Volum vermehrt um die bei der Ausdehnung geleistete Arbeit, welche letztere nach der kinetischen Gastheorie $= \frac{2}{3}$ der lebendigen Kraft der Moleküle ist. Es lassen sich also C_v , d. i. die specifische Wärme bei konstantem Volum, und C_p , d. i. die specifische Wärme bei konstantem Druck, durch folgende Gleichungen wiedergeben:

$$C_v = \frac{m v^2}{2} + e; \quad C_p = \frac{m v^2}{2} + e + \frac{2}{3} \frac{m v^2}{2},$$

$$k = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{5}{6} m v^2 + e}{\frac{1}{2} m v^2 + e}.$$

Bei einatomigen Gasen ist $e = 0$, da ja keine intramolekulare Arbeit geleistet wird, und wir erhalten:

$$k = \frac{\frac{5}{6} m v^2}{\frac{1}{2} m v^2} = \frac{10}{6} = 1,67.$$

Mit steigendem e , d. h. mit Zunahme der Atomzahl der Moleküle, wird e schliesslich so gross, dass demgegenüber $\frac{5}{6} m v^2$ und $\frac{1}{2} m v^2$ verschwindend klein sind und vernachlässigt werden können. Man erhält alsdann

$$k = \frac{e}{e} = 1.$$

Für eine sehr grosse Anzahl von Atomen im Molekül wird also $e = 1$. Die Werthe für k fallen also mit Zunahme der Atome im Molekül von 1,67 bis auf 1.

Für zweiatomige Gase ergibt sich die Zahl 1,4, für dreiatomige 1,33. Diese Forderungen der Theorie konnten als wirklich vorhanden nachgewiesen werden für¹⁾:

	k berechnet.	k beobachtet.
Hg	1,67	1,66
O ₂	1,40	1,40
N ₂	1,40	1,40
H ₂	1,40	1,40
Cl ₂	1,40	1,30.

Aus der für das Argon erhaltenen Zahl für das Verhältniss der specifischen Wärmen schlossen Rayleigh und Ramsay²⁾ auf die Einatomigkeit dieses Gases.

Diese Beziehungen gelten nur für den gasförmigen Zustand, für den flüssigen sind sie complicirter³⁾. Doch konnten Kundt und Warburg zeigen, dass die dem gasförmigen Quecksilber zugeführte Wärmemenge auch dann vollständig für die fortschreitende Bewegung verbraucht wurde, wenn das Quecksilber theilweise im flüssigen Zustande vorhanden war, und schlossen daraus, dass auch flüssiges Quecksilber einatomig sei.

8. Berechnung des Molekulargewichtes aus der Verdampfungswärme.

a) Berechnung der Verdampfungswärmen.

Für die Berechnung der nicht bekannten Verdampfungswärme sind drei verschiedene Methoden vorhanden. Die erste ist die von Arrhenius bezw. Beckmann (vgl. S. 414) gegebene, welche sich auf die molekulare Siedepunktserhöhung d , die absolute Siedetemperatur T und die Verdampfungswärme für 1 g = W bezieht. Die hierfür geltende Gleichung lautet:

$$d = 0,02 \frac{T^2}{W}; \quad W = 0,02 \frac{T^2}{d}.$$

Eine zweite Methode ist von Clausius gegeben worden. Nach ihm gilt folgende Beziehung:

$$W = T \frac{dp}{dT} (v_1 - v_2).$$

Hierin bedeuten $\frac{dp}{dT}$ die Zunahme des Dampfdruckes in der Nähe des normalen Druckes bei Erhöhung der Temperatur um 1° und v_1 und

¹⁾ Vgl. hierzu A. Kundt u. E. Warburg, Ber. 8, 955, 1875; Wiedem. Ann. 157, 353, 1876.

²⁾ Rayleigh u. Ramsay, Zeitschr. physik. Ch. 16, 344.

³⁾ Vgl. hierzu R. Schiff, Liebig's Ann. 234, 300.

und v_2 die specifischen Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit. Vernachlässigt man v_2 und setzt für v_1 den Werth

$$v_1 = \frac{V_1}{M} = \frac{RT}{pM},$$

worin V_1 Molekularvolum und M das Molekulargewicht bedeuten, so ergibt sich folgende Gleichung¹⁾:

$$W = 1,98 \frac{T^2}{pM} \frac{dp}{dT}.$$

Aus den Abhandlungen von Barus²⁾, sowie Ramsay und Young³⁾ ergeben sich noch folgende Werthe für $\frac{dp}{dT}$ nach der Zusammenstellung von J. Traube:

	$\frac{dp}{dT}$	T.	
Brom	2,60	58,7 + 273	Ramsay und Young.
Jod	1,62	184,35 + 273	” ”
Schwefel	1,61	446,5 + 273	Regnault, Callendar u. Griffiths.
Zink	0,67	936,0 + 273	Troost, Violle.
Kadmium	0,83	765,0 + 273	Carnelley, William.
Quecksilber	1,33	357,2 + 273	Regnault.
Wismuth	0,44	1650 + 273	Mensching, V. Meyer. ⁴⁾

Auch die dritte Gleichung leitet sich nach Le Chatelier⁵⁾ durch einfache Umformung und Integration ab. Man erhält zunächst

$$\frac{MW}{T} + 2 \log p = \text{konstant.}$$

Wird p gleich dem Atmosphärendruck, so ergibt sich für die molekulare Verdampfungswärme MW :

$$\frac{MW}{T} = \text{konstant; } MW = T \text{ konstant.}$$

Dies ist aber die Formel der Trouton'schen Regel.

Mit Hilfe dieser Gleichungen lassen sich nun gewisse Beziehungen der Molekulargewichte, besonders Associationen bestimmen.

1) Vgl. W. Nernst, Theor. Chemie S. 50, 1893; J. Traube, Ber. **31**. 1562, 1898.

2) Barus, Phil. Mag. (5), **29**, 141, 1890; Physik. Beh. u. Mess, hoher Temp.

3) Ramsay u. Young, Journ. chem. soc. **49**, 457, 461, 1886.

4) Mensching u. V. Meyer, Ber. **22**, 726, 1889; Zeitschr. physik. Ch. **15**, 106, 1894; Proc. Roy. Soc. **56**. 171, 1894.

5) Le Chatelier, Ann. des Mines. **337**, 1888; vgl. J. Traube, Ber, **30**, 269, 1897.

b) Bestimmung des Molekulargewichts aus der Trouton'schen Regel.

Die Trouton'sche Regel besagt also:

$$M W = T \text{ konst.}; M = \frac{T}{W} \text{ konst.}$$

Wie die Untersuchung von ca. 50 verschiedenen Stoffen gezeigt hat, schwankt die Konstante zwischen 19,58 und 21,50. Der Mittelwerth ist gleich 20,63. Dagegen ist dieselbe für associirte Flüssigkeiten, wie Ameisensäure, Essigsäure und Nitrokohlenwasserstoff grösser, für Hydroxylverbindungen kleiner¹⁾.

Folgende Zusammenstellung, die von J. Traube²⁾ gegeben wurde, zeigt, welche Uebereinstimmung hier zu erwarten ist in Bezug auf die Berechnung der Verdampfungswärmen.

	W = Verdampfungswärme.		direkt gemessen.	M = Molekular- gewicht des Gasmoleküls.	$\frac{M W}{T}$.
	nach Clausius.	nach Trouton.			
Brom	46,7	43,3	43,69	2 × 79,8	22,5; 21,0
			(für t = 61,55°)		
Jod	34,9	37,3	—	2 × 126,5	19,4
Zink	390,1	383,1	—	1 × 65,1	21,0
Kadmium . .	209,6	191,9	—	1 × 111,6	22,5
Quecksilber .	69,0	65,1	62,0	1 × 199,7	11,9; 19,6
			(für t = 350°)		
Wismuth . .	201,6	190,4	—	1 × 208,4	21,8
Schwefel . .	339,9	—	362,0	2 × 32,0	30,2
			(für t = 316°)		

„Mit Ausnahme des Schwefels folgen sämmtliche Elemente, wie die letzte Kolumne lehrt, dem Trouton'schen Gesetze. Die Elemente Br, J, Zn, Cd, Hg und Bi haben daher im gasförmigen und flüssigen Zustande dasselbe Molekulargewicht. Die Metalle Zn, Cd, Hg und wahrscheinlich auch Bi sind einatomig; die Metalloide Br und J zweiatomig.“

„Bemerkenswerth ist das Verhalten des Schwefels. Setzt man das Molekulargewicht des gasförmigen Schwefels = S₂, so wird die Verdampfungswärme nach Clausius = 339,9, ein Werth, welcher den experimentell gefundenen W = 362,0 auch für t = 396° sehr nahe kommt, ja mit demselben bei Reduktion auf gleiche Siedetemperatur fast zusammenfallen dürfte.“ Immerhin darf nicht vergessen werden, dass das gasförmige Schwefelmolekül zunächst achtatomig ist und demgemäss auch die Verdampfungswärme entsprechend zu erwarten ist³⁾.

¹⁾ Vgl. hierzu Linebarger, Sillim. Journ. (3), 49, 380, 1895; E. van Aubel, Journ. de Phys. (3), 5, 70, 1896; W. Luginin, Ann. chim. phys. (7), 7, 251, 1896.

²⁾ J. Traube, Ber. 31, 1564, 1898.

³⁾ Vgl. hierzu H. Biltz, Zeitschr. physik. Ch. 2, 941; W. Ramsay, ibid. 3, 67; W. Ostwald, Allg. Chemie 1, 188.

Im Durchschnitt erhält man aber für $\frac{M W}{T}$ die Zahl 20,63, doch giebt es Ausnahmen, die sich auf die associirten Körper beziehen.

Für Ameisensäure ist $\frac{M \cdot W}{T} = 12,78$, für Essigsäure = 13,03.

Setzt man nun, wie J. Traube vorgeschlagen hat, für solche associirten Flüssigkeiten den Faktor x ein, so erhält man:

$$x M = \frac{T}{W} \cdot 20,63.$$

Für Ameisensäure ist der Associationsfaktor = 1,57, für Essigsäure 1,58. Setzt man die Werthe ein, so ergibt sich:

$$1,57 \cdot 12,78 = 20,06 \text{ für Ameisensäure,}$$

$$1,58 \cdot 13,03 = 20,59 \text{ für Essigsäure,}$$

also eine schöne Uebereinstimmung.

Wir können die Formel auch in anderer Weise schreiben:

$$M W = T \cdot \frac{20,63}{x}$$

und wollen einmal sehen, wie dieses Verhältniss für Quecksilber passt, für welches $M W = 12400$ und $T = 273 + 357 = 650^0$ ist. Wir erhalten die Gleichung, indem wir k als Unbekannte einsetzen:

$$12400 = 650 k; k = \frac{12400}{650} = 19,07.$$

Für Brom giebt sich unter der Annahme von Br_2 für den flüssigen und für den gasförmigen Zustand

$$7296 = 333 \frac{k}{1}, k = \frac{7296}{333} = 21,88.$$

Für Schwefel erhalten wir unter der Annahme von S_8 für den flüssigen und den gasförmigen Zustand

$$92672 = 727 k; k = \frac{92672}{721} = 128,53.$$

Es müssten also bei dem Schwefel, falls die Trouton'sche Regel auch hier ihre völlige Giltigkeit behält, Moleküle S_{48} in S_8 zerfallen sein, da $\frac{128,53}{6} = 21,42$ ist. Jedoch ist auch eine andere Annahme möglich, insofern als der Faktor entsprechend veränderlichen Charakter zeigen kann¹⁾.

1) Vergl. W. Vaubel, Journ. pr. Ch. 57, 537. 1898, 59, 490, 1899, sowie S. 366 dieses Bandes.

c) Berechnung des Molekulargewichts aus der Kombinirung der van't Hoff'schen Gleichung und der Trouton'schen Regel.

Die von Arrhenius bzw. Beckmann gegebene Gleichung lautete:

$$d = 0,02 \frac{T^2}{W}.$$

Ersetzt man hierin W durch die nach der Trouton'schen Regel gegebene Beziehung

$$W = \frac{T}{M} 20,63,$$

so ergibt sich folgende Gleichung:

$$d = \frac{0,02 \cdot T^2 \cdot M}{20,63 T} = TM 0,00096,$$

$$\frac{d}{M} = 0,00096 T.$$

Diese Gleichung wurde von Beckmann, Fuchs und Gernhardt¹⁾ aufgestellt, und es hat sich ergeben, dass die Zahl 0,00096, wie dies auch zu erwarten war, in gleicher Weise Veränderungen bei associirten Flüssigkeiten erleidet, die durch Multiplikation mit einem Faktor x korrigirt werden können, wie dies bei dem Faktor 20,63 der Trouton'schen Regel der Fall ist.

d) Anwendung des Gravitoaffinitätsfaktors nach Vaubel.

Bereits bei der Besprechung der chemischen Affinität und im Besonderen der Gravitoaffinität habe ich darauf hingewiesen, dass man mit Hilfe der Zahl 1,12, sowie der Verdampfungswärme die Associationsfaktoren für die den dem Siedepunkt nahe liegende Temperatur berechnen kann. Zur näheren Erläuterung sei das dort (S. 97—113) Gesagte nochmals kurz wiederholt.

Von Boltzmann²⁾ sind Rechnungen über die Dissociationswärme von Joddampf und Stickstofftetroxyd ausgeführt worden, die sich auf die Annahme von empfindlichen Bezirken der im Molekül verbundenen Atome, sowie unter Berücksichtigung der dann möglichen Konstellationen ergeben. Unter Zugrundelegung der von Deville und Troost³⁾ und von Naumann⁴⁾ über Dissociation der Untersalpetersäure und von Fr. Meier und

1) Beckmann, Fuchs u. Gernhardt, Zeitschr. physik. Ch. **18**, 473, 1895.

2) Boltzmann, Vorl. über Gastheorie 1898. Leipzig. Bd. II. 192; vgl. auch W. Vaubel, Journ. pr. Ch. **55**, 542, **57**, 537.

3) Deville u. Troost, Compt. rend. **64**, 237, 1867; **86**, 332 u. 1395, 1878.

4) A. Naumann, Thermochem. 115—128. Braunschweig. 1887.

Crafts¹⁾ über Dissociation des Joddampfes erhaltenen Versuchsergebnisse berechnete Boltzmann für die Dissociationswärme

von 1 Grammmol. N_2O_4 139,2 K (= 100 g cal.).

„ „ J_2 285,3 K.

Aus der Dissociation des N_2O_4 -Moleküls hatten Berthelot und Ogier²⁾ berechnet, dass zur Zerlegung des Moleküls N_2O_4 in $2NO_2$ 106 K nöthig sind. Aus unseren Zahlen berechnet sich in vorzüglicher Uebereinstimmung damit

$J_2 : N_2O_4$.

$254 : 92 = 285 : x$; $x = 104,9$,

während nach der Berechnung Boltzmann's 135,5 K verbraucht werden.

Diese Uebereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung lässt wohl den weiteren Schluss zu, dass bei sämtlichen associirten Körpern die Dissociationswärme im direkten Verhältniss zum Molekulargewicht steht. Dies musste sich dann aber speciell in der Verdampfungswärme offenbaren.

Die Verdampfungswärme setzt sich aus zwei Faktoren zusammen. Einmal kommt die Arbeit in Betracht, welche zur Ueberwindung des Atmosphärendrucks geleistet werden muss, wenn der betreffende Körper in Dampfform übergeht. Der andere Theil der Verdampfungswärme dient zur Zerlegung der complexen Moleküle.

Der für die eigentliche Verdampfung zu verwendende Betrag lässt sich leicht bestimmen.²⁾ „Die Arbeit bei der Ausdehnung eines Körpers ist nämlich gegeben durch das Produkt $p \Delta v$, wo p der Druck und Δv die Zunahme des Volums ist. Für eine Gasmenge, welche einem Grammmolekülgewicht entspricht, ist der Werth des Produkts für die Volumzunahme von 0^0 auf 1^0 oder die Grösse $\alpha p_0 v_0 = 84688$ g-Cm. in Gewichtsmaass oder zwei Kalorien in Wärmemaass. Da nun in der bekannten Gasgleichung $p v = RT$ die Grösse $R = \alpha p_0 v_0$ ist, so folgt, dass in Wärmemaass $p v = 2 T$ cal. zu setzen ist. Das Produkt $p v$ stellt die gesammte äussere Arbeit dar, welche verrichtet wird, wenn ein Gas aus flüssigen oder festen Stoffen, deren Volumen gegen das des Gases verschwindend klein ist, entsteht. Es ist von dem Drucke unabhängig, da nach dem Boyle'schen Gesetze das Produkt $p v$ bei gegebener Temperatur konstant ist, und wächst, wie aus der Formel $p v = 2 T$ ersichtlich, proportional der absoluten Temperatur.“

„Nun ergibt sich die Wärmemenge, welche ein Molekulargewicht

1) Fr. Meier u. Crafts, Ber. **13**, 851, 1880.

2) Berthelot u. Ogier, Compt. rend. **94**, 916, 1882; Ann. chim. et. phys. **30**, 382, 1883.

3) W. Ostwald, Allg. Chemie **1**, 346.

oder 18 g Wasser verbrauchen, wenn sie bei 100° aus dem flüssigen Zustande in den gasförmigen übergehen, gleich 9650 cal. Die entsprechende äussere Arbeit $2T$ beträgt aber, da der Siedepunkt des Wassers in absoluter Zählung bei $273 + 100 = 373^{\circ}$ liegt, nur 746 cal., also nur einen kleinen Bruchtheil davon. Daraus geht hervor, dass ausser der äusseren Arbeit bei der Verdampfung der Flüssigkeiten eine sehr bedeutende innere Arbeit zu leisten ist.“

Diese innere Arbeit kann aber, da die Kohäsion der flüssigen Körper eine sehr geringe ist, nur darin bestehen, dass bei der Verdampfung Molekularkomplexe zerlegt werden. Es entsteht nun die Frage, wird diese Zerlegung erst bei der Verdampfung selbst vor sich gehen, oder findet schon bei niederer Temperatur eine mit Erhöhung der Temperatur zunehmende, theilweise Dissociation der Molekularassocationen statt. Wir haben Ursache zu der Annahme, dass dies letztere thatsächlich der Fall ist. Boltzmann¹⁾ hat auf Grund der Molekulartheorie eine Rechnung ausgeführt, wonach etwa die Hälfte der Wärme, welche den festen Körpern zugeführt wird, innere Arbeit leistet. Nach der Annahme von Clausius folgt die wahre spezifische Wärme, d. i. diejenige Wärmemenge, welche nur zur Temperaturerhöhung und nicht zur inneren oder äusseren Arbeit verbraucht wird, dem Gesetze von Dulong und Petit und ist von dem Aggregat- und Verbindungszustand unabhängig.

Hiernach liesse sich also mit Hilfe des Dulong-Petit'schen Gesetzes berechnen, wie gross die Wärmemenge ist, welche bei Erhöhung der Temperatur zur Zerlegung von Molekülkomplexen verwendet wird. Nehmen wir auch hier wieder das Wasser zum Beispiel. Die spezifische Wärme desselben ist gleich 1, die Molekularwärme beträgt daher 18. Es müssten also bei dem flüssigen Wasser ca. $\frac{2}{3}$ der zugeführten Wärme zu innerer Arbeit verwendet werden. Für die Temperaturerhöhung von 1° auf 100° wird der gesammte für innere Arbeit zu verwendende Betrag gleich $100 \cdot 11,4 = 1140$ g cal. oder gleich 11,4 mittleren Cal. Fügen wir dies zu der reducirten Zahl 89,02 hinzu, so erhalten wir 100,42, welcher Werth späterhin näher besprochen werden soll.

Der neue Weg, den wir zur Bestimmung des Associationsfaktors von flüssigen Körpern einschlagen, ist also darauf gegründet, dass wir die zur Trennung gleichartiger Bestandtheile zu berechnenden Werthe — was nach der vorher angeführten Weise geschieht, — mit der eigentlichen Verdampfungswärme in Konnex setzen. Die Grösse der Molekularassocation lässt sich also leicht in der Weise bestimmen, dass wir mit der im direkten Verhältniss zum Atom- oder Molekulargewicht stehenden Zerlegungswärme in die eigentliche Verdampfungswärme dividiren. Die so erhaltene Zahl giebt uns an, wie viel Moleküle, bezw. Atome von einem

1) L. Boltzmann, Wien. Acad. **63**, II, 1823.

anderen getrennt worden sind beim Uebergang in den Dampfzustand. Wir erhalten also die eigentliche Grösse der durchschnittlichen Anzahl der Moleküle, indem wir zu dem betreffenden Quotienten die Anzahl der im Gasmolekül enthaltenen Atome hinzufügen.

Ehe wir nun zu den praktischen Ergebnissen unserer Theorie übergehen, wollen wir die Frage behandeln, ob die Schmelzwärme unter denselben Gesichtspunkten etwa zur Bestimmung der Molekulargrösse fester Körper verwendbar ist. Bei den festen Körpern spielt offenbar die Kohäsionskraft eine sehr grosse Rolle, während dies bei den Flüssigkeiten ein zu vernachlässigender Faktor ist. Kohäsion und Affinität sind beide Kräfte, die nur auf kleine Entfernungen wirken, wobei unter Affinität auch die zwischen den einzelnen Molekülen der Molekülkomplexe wirkende Kraft zu verstehen ist. Wie gross der für Ueberwindung der Kohäsionskraft oder für molekulare Dissociation zu verwendende Betrag der Arbeitsleistung ist, lässt sich jedoch zunächst wohl kaum entscheiden, und kann somit die Frage nach der Molekulargrösse fester Körper von unserem Gesichtspunkte aus vorerst nicht gelöst werden.

Die aus meiner Theorie sich ergebenden Werthe sind nun in der Weise geordnet, dass zunächst die Elemente, dann die anorganischen Verbindungen und hierauf die organischen Körper besprochen werden.

Die Eintheilungen der Tabellen ergeben sich aus den Ueberschriften. In der siebenten Reihe befindet sich die Grösse, welche man bei Multiplikation des Molekulargewichts mit der aus den vorher angegebenen Werthen für Cu, Hg, J und NO_2 berechneten Zahl 1,122 erhält. Die achte Reihe enthält den Quotient aus VI/VII, die neunte endlich giebt den durchschnittlichen Gehalt der betreffenden Moleküle an Atomen und zwar, wie schon vorher erwähnt wurde, für den flüssigen Zustand in der Nähe des Siedepunktes. Hinsichtlich der in der vierten Reihe angeführten molekularen Verdampfungswärmen ist noch zu bemerken, dass alle mit (Tr.) bezeichneten Zahlen nach der Trouton'schen Regel berechnet worden sind und zwar nach der Gleichung $MVW = 0,225 T$, wobei mit $K = 100$ g cal. gerechnet wird, ebenso wie auch bei den folgenden Berechnungen. Der Faktor 0,225 wurde aus der molekularen Verdampfungswärme des Broms berechnet. In Betreff der für Phosphor, Arsen und Antimon angeführten Zahlen möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass bei diesen vielleicht der Faktor mit 0,225 zu niedrig angenommen wurde, da sich derselbe z. B. für das achtatomige Gasmolekül des Schwefels zu 1,280 berechnet. Berücksichtigt man noch die für das einatomige Quecksilbermolekül geltende Zahl 0,17, so liegt anscheinend eine mit Erhöhung der Atomzahl stattfindende Zunahme des betreffenden Faktors vor. Man könnte aus den vorliegenden Daten folgende Regel ableiten:

Für ein einatomiges Gasmolekül gilt die Gleichung:

$$a + \frac{a}{10} = 0,17 + 0,017 = 0,187 \quad \text{Gefunden: } 0,17 \text{ (Hg).}$$

Für ein zweiatomiges Gasmolekül:

$$a + \frac{4a}{10} = 0,17 + 0,068 = 0,238 \quad \text{Gefunden: } 0,225 \text{ (Br).}$$

Für ein achtatomiges Gasmolekül:

$$a + \frac{64a}{10} = 0,17 + 64 \cdot 0,017 = 1,258 \quad \text{Gefunden: } 1,28 \text{ (S).}$$

Zunächst ist die Frage über die allgemeine Gültigkeit dieser Regel noch eine offene. Deshalb wurde für die vieratomigen Gasmoleküle von P, As und eventuell auch Sb vorerst der Faktor 0,225 als der richtigere angenommen. Das Gleiche gilt für einatomigen Gasmoleküle der Metalle. Für Ameisensäure und Essigsäure, die als komplexe Moleküle in den Dampfzustand übergehen, werden ebenfalls kleinere Werthe ($0,12 \cdot 0,13$) erhalten.

Wie die Tabelle zeigt, ergeben sich für Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff die Werthe 4,8; 2,43; 2,52 für die betreffenden Flüssigkeitsmoleküle beim Siedepunkt. Besonders auffallend ist der für Wasserstoff gefundene Werth 4,8. Derselbe erhöht sich auf 5,2, wenn wir den von Dewar¹⁾ zu -238° bestimmten Siedepunkt zu Grunde legen. Für die Richtigkeit der betreffenden Zahlen kann ich zunächst nicht einstehe, da einmal die Allgemeingiltigkeit der Trouton'schen Regel noch nicht sicher erwiesen ist, vielmehr dieselbe, wie ich vorhin zeigte, wahrscheinlich modificirt werden muss, dann aber gerade bei diesen Elementen eher Ausnahmen zu erwarten sind als bei anderen.

Für Kohlenstoff, Bor und Silicium sind infolge ihrer ausserordentlich hohen Vergasungspunkte sehr grosse Molekülassociationen anzunehmen. Die Verhältnisse beim Kohlenstoff finden nachstehend eine eingehendere Besprechung.

Für das Chlor wurde durch die Bestimmungen der Dampfdichte durch E. Ludwig²⁾, V. Meyer³⁾, J. M. Crafts⁴⁾ und wiederum V. Meyer⁵⁾ von 200° ab für das Molekül die Formel Cl_2 gefunden; bei den höchsten Temperaturen scheinen sich allmählich einatomige Moleküle zu bilden. Bei niederer Temperatur wird die Dichte in Folge der Abweichungen des Chlors von den Gasgesetzen stetig grösser. Die von mir für das flüssige Chlor berechnete Molekulargrösse $\text{Cl}_{2,62}$ dürfte mit den

1) F. Dewar, Journ. Chem. Soc. **23**, 528, 1898; vgl. auch W. Vaubel, Journ. pr. Ch. **59**, 490, 1899.

2) E. Ludwig, Ber. **1**, 232, 1867.

3) V. Meyer, Das. **12**, 1428, 2877.

4) J. M. Crafts, Compt. rend. **90**, 183.

5) V. Meyer, Ber. **13**, 400, 1721. Pyroch. Unters. 46 u. 54.

A. Elemente.

I. Formel für Dampfzustand.	II. Molekulargewicht	III. Siedepunkt.	IV. Molekulare Verdampfungs- wärme.	V. Abzug für äußere Arbeit.	VI. Restbetrag für innere Arbeit.	VII. Molekulargewicht × 1,122.	VIII. Quotient aus VI/VII.	IX. Durchschnittliche Anzahl der Atome.
H ₂	2	— 234,5°	6,75 (Tr.)	0,6	6,15	2,24	2,8	4,8
O ₂	32	ca. — 200°	16,43 (Tr.)	1,46	14,97	35,90	0,43	2,43
N ₂	28	— 198°	18,00 (Tr.)	1,60	16,40	31,42	0,52	2,52
Cl ₂	71	— 33,6°	54,00 (Tr.)	4,78	49,22	79,66	0,62	2,62
Br ₂	160	60°	72,96	6,66	66,3	179,52	0,37	2,37
J ₂	254	über 200°	61,21	11,56	49,75	285	0,19	2,19
S ₈	256	448°	926,72	14,40	912,32	287,32	3,18	11,18
P ₄	125	287°	64,58 (Tr.)	11,20	53,38	140,25	0,38	4,38
As ₄	300	ca. 564°	188,3 (Tr.)	16,74	161,56	336,60	0,48	4,48
Sb ₄	480	ca. 1437°	384,7 (Tr.)	34,20	350,50	588,56	0,65	4,65
Na	23	ca. 861°	254,2 (Tr.)	22,68	231,52	25,81	8,96	9,96
Hg	200	357°	124	12,60	111,4	224,4	0,496	1,496
Zn	65	929,6°	270,6 (Tr.)	24,10	246,50	72,93	3,35	4,35
Mg	24	1110°	308,9 (Tr.)	27,46	281,44	26,93	10,45	11,45
Pb	206,5	ca. 1450°	387,7 (Tr.)	34,46	353,24	231,69	1,52	2,52
Sn	117,5	ca. 1450°	387,7 (Tr.)	34,46	353,24	131,84	2,68	3,68
Bi	308	ca. 1700°	443,9 (Tr.)	39,76	404,43	233,38	1,74	2,73

bis jetzt bekannten Thatsachen, wozu auch die Analogie mit Brom und Jod zu rechnen ist, in guter Uebereinstimmung sein.

Für Brom hat H. Jahn¹⁾ die Dampfdichte bestimmt und folgende Zahlen gefunden:

Temperatur . . .	102,6°	131,9°	175,6°	210,3°	237,9°.
Luft = 1	5,728	5,640	5,604	5,546	5,524
Sauerstoff = 32 . . .	165,7	163,2	162,2	160,5	159,7.

Da das doppelte Atomgewicht für das Brom 159,93 beträgt, so spricht diese Bestimmung dafür, dass wie event. beim Chlor bei der niederen Temperatur noch einige Moleküle von mehr als zwei Atomen vorhanden sind. Bei höherer Temperatur sinkt diese Zahl, erreicht bei 227,9° den für Br₂ stimmenden Werth und fällt nach Versuchen von V. Meyer und H. Züblin²⁾, sowie V. Meyer und C. Langer³⁾ bis auf 100,7 bei Weissgluth (1400°—1500°).

Nach den Bestimmungen von Aston und Ramsay⁴⁾ aus der molekularen Oberflächenenergie ergab sich für das Brom bis zu 46° das Molekulargewicht zu 202,8 statt 160, also Br_{2,231}, während die nach meiner Theorie für die Siedetemperatur berechnete Zahl in naher Uebereinstimmung damit Br_{2,37} ergibt.

Für das Jod wurde nach den Bestimmungen der Dampfdichte von V. Meyer⁵⁾, Crafts und V. Meyer⁶⁾ beobachtet, dass das Molekül bei niederer Temperatur aus zwei Atomen besteht, bei höherer aber (von 700° an), sowie bei Verminderung des Drucks⁷⁾ in einatomige Moleküle übergeht, so dass bei ca. 1400° nur einatomige Moleküle bestehen.

Die Molekulargewichtsbestimmungen des Jods in Lösung durch Messung des Gefrierpunktes und der Dampfspannung hatten zu verschiedenen Werthen geführt. Aus den Beobachtungen von Paternò und Nasini, von Loeb und von Gautier und Charpy schien hervorzugehen, dass die Molekulargrösse des Jods in den verschieden gefärbten Lösungen hauptsächlich in den Grenzen J₄—J₂ schwankt, während die Untersuchungen von Beckmann, Hertz und Nernst für die Konstanz der Molekulargrösse J₂ sprechen. Diese Untersuchungen wurden von G. Krüss und E. Thiele⁸⁾ mit grosser Sorgfalt sowohl nach der Siedepunkts- als auch

1) H. Jahn, Wien. Mon. 1882, 176.

2) V. Meyer u. H. Züblin, Ber. **13**, 405, 1880.

3) V. Meyer u. C. Langer, Das. S. 394, 1880.

4) Aston u. Ramsay, Chem. News **69**, 57—58.

5) V. Meyer, Pyroch. Untersuchung. 24.

6) J. M. Crafts u. V. Meyer, Ber. **13**, 851, 1880; Compt. rend. **92**, 39, 1881.

7) Troost u. Deville, Ber. **14**, 1455, 1881.

8) G. Krüss u. E. Thiele, Zeitschr. f. anorg. Ch. **7**, 52—81, 1894. (Siehe auch Litteratur.) Vgl. auch W. Vaubel, Journ. pr. Ch. **63**, 381, 1901.

der Gefrierpunktsbestimmungsmethode wiederholt, indem sie als Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Aether, Alkohol und Eisessig wählten und die Versuche bis zu den möglichst starken Konzentrationen fortsetzten. Im Allgemeinen wurden stets Werthe erhalten, die für J_2 sprachen. Eisessiglösungen zeigten Abweichungen, dieselben erklären sich jedoch aus der geringen Löslichkeit des Jods in diesem Lösungsmittel. In Benzollösung wurden bei stärkerer Konzentration mittelst der Gefriermethode Werthe gefunden, die annähernd J_3 entsprachen; dasselbe hatten Paternò und Nasini beobachtet, was wahrscheinlich nicht auf dem Vorhandensein grösserer Molekülkomplexe, sondern auf der Bildung „fester Lösung“ beruht. Auch wurden nach der Siedemethode Werthe gefunden, die für J_2 sprechen. Nach weiteren Untersuchungen und Betrachtungen über die Beziehungen zwischen den Farben der Jodlösungen und dem Brechungsvermögen der Lösungsmittels, der Farbenänderung der Jodlösungen durch Aenderung der Temperatur sowie über das Verhalten von Molekularverbindungen im Allgemeinen in Bezug auf den Gefrierpunkt und Siedepunkt ihrer Lösungen kommen Krüss und Thiele zu dem Schlusse, dass die violetten Lösungen nur Moleküle J_2 enthalten, die braunen aber complicirtere $(J_2)_2$. Ein solcher Molekülkomplex wird nach dem Verfahren der Gefrier- und der Siedemethode einen Werth ergeben, welcher dem einfachen Molekül entspricht, während er kombinirt auf die Farbe der Lösung wirkt. Beispiele hierfür sind noch die Pikrinsäureverbindungen, welche bezüglich des osmotischen Drucks sich in Lösung wie getrennte Moleküle verhalten, bezüglich der Absorptionsspektren aber wie mindestens zum Theil ungetrennte Komplexe. Aehnlich liegen die Verhältnisse bei der von Behrend entdeckten Doppelverbindung von Nitrobenzylisobenzaldoxim und Benzylisonitrobenzaldoxim sowie bei concentrirten Jodkadmiumlösungen, welche nach Hittorf grössere Molekularkomplexe dieses Salzes enthalten, bei Gefrierpunktsbestimmungen jedoch Werthe für CdJ_2 ergeben. Die Auffassung von J_2 -Komplexen wird noch gestützt durch die Beobachtung, dass in den Jodadditionsprodukten der Jodide quaternärer Basen stets Moleküle J_2 und nie einfache Atome oder Moleküle mit einer ungeraden Zahl von Jodatomen als Komponenten enthalten sind.

Wie die Tabelle zeigt, ergibt sich aus meinen Berechnungen als Associationsfaktor beim Siedepunkt die Zahl 2,19, was mit den vorher erwähnten Ausführungen nicht in Widerspruch steht.

Für den Schwefel sind im Gaszustande nach Untersuchungen von Dumas¹⁾, von Mitscherlich²⁾, von Bineau, von Deville und

1) Dumas, Ann. chim. **50**, 178 u. Pogg. Ann. **21**, 559.

2) Mitscherlich, Pogg. Ann. **29**, 217.

Troost, V. Meyer¹⁾, H. Biltz²⁾ und H. Biltz und V. Meyer³⁾ bei niedrigerer Temperatur (468⁰) Moleküle S₇—S₈ anzunehmen, während bei höherer Temperatur ein allmählicher Zerfall bis zu S₂ bei 1719⁰ stattfindet. In Schwefelkohlenstofflösung fand E. Beckmann⁴⁾ nach der Siede- und Gefriermethode das Molekül S₈; den gleichen Werth erhielten J. Hertz⁵⁾, Sakurei und Helff. Indessen fanden Orndorff und Terrasse⁶⁾ nach der Siedemethode für Toluol und Schwefelkohlenstoff Zahlen, die mehr S₂ entsprechen, während für Flüssigkeiten, deren Siedepunkt höher liegt als der Schmelzpunkt des Schwefels, z. B. in Xylol, Phenetol, Phenol und Naphtalin Werthe gefunden werden, die für S₈ sprechen. Eine Lösung von Schwefel in Schwefelchlorür zeigte Werthe, die dem Molekül S₂ zukommen. Versuche nach der kryoskopischen Methode in Naphtalin ergaben die Formel S₇ und in Diphenyl S₈. Jedoch sind diese Werthe nicht sicher, weil die Temperatur der Ausscheidung des Lösungsmittels zu nahe an den kryohydratischen Punkten liegt.

Die von mir gegebene Zahl ist S_{11,18}, sie lässt sich insofern in Uebereinstimmung mit den oben angeführten Werthen bringen, als man annehmen kann, dass neben 10 Mol. S₈ je 1 Mol. S₃₂ vorhanden ist.

Für Selen⁷⁾ und Tellur⁷⁾ wurden für Se₂—Se₃, bzw. Te₂—Te₃ sprechende Dampfdichten gefunden. Die Berechnungen der Molekulargröße für das Flüssigkeitsmolekül in der Nähe des Siedepunktes ergeben ebenfalls Werthe, die für Se₂ bzw. Te₃ annähernd stimmen.

Hinsichtlich des Phosphors ist durch die Untersuchungen von Dumas⁸⁾, Deville und Troost⁹⁾, V. Meyer¹⁰⁾, V. Meyer und J. Mensching und V. Meyer und H. Biltz¹¹⁾ nachgewiesen, dass das Dampfmolekül aus 4 Atomen besteht, erst bei 1708⁰ wurde von den zuletzt erwähnten Forschern eine Zahl gefunden, die für P₃ spricht. Auch nach der Gefrierpunktsbestimmungs- und der Siedemethode wurden Werthe beobachtet¹²⁾, die für Lösungen dem Molekül P₄ entsprechen. Nach meinen Berechnungen ergibt sich unter Zugrundelegung der Trouton'schen Formeln das Molekül P_{4,38} in guter Uebereinstimmung mit den vorher-

1) V. Meyer, Ber. **21**, 2774.

2) H. Biltz, Zeitschr. physik. Chem. Ch. **2**, 290.

3) H. Biltz u. V. Meyer, Das. **4**, 266.

4) E. Beckmann, Das. **5**, 76.

5) J. Hertz, Das. **6**, 358.

6) Orndorff u. Terrasse, Am. Chem. J. **18**, 173—207, 1896.

7) Selen u. Tellur, Ann. chim. **58**, 273.

8) Dumas, Das. **49**, 210.

9) Deville u. Troost, Ber. **14**, 1455.

10) V. Meyer, Götting Nachr. 1887, 258.

11) V. Meyer u. H. Biltz, Zeitschr. physik. Ch. **4**, 259.

12) E. Beckmann, Zeitschr. physik. Ch. **5**, 76; J. Hertz, das. **6**, 358.

angeführten Werthen, sowie mit den von Aston und Ramsay¹⁾ beobachteten, welche aus der molekularen Oberflächenenergie die Zahl P_4 bestimmten.

In Bezug auf Arsen und Antimon ist zu bemerken, dass deren Dampfdichten annähernd zu 4—3 gefunden²⁾ wurden. Die von mir unter Zugrundelegung der unveränderten Trouton'schen Regel gefundenen Zahlen entsprechen den Formel $As_{4,48}$ und $Sb_{4,65}$, wobei bei beiden das Dampf molekül zu 4 Atomen angenommen wurde. Für die Zweiatomigkeit des Wismuths sprechen auch die Untersuchungen von V. Meyer und A. Mensching³⁾. Doch sollte dann auch nach der Trouton'schen Regel die Gasmolekel zweiatomig sein.

Die bisher für die Dampfdichten der Metalle gefundenen Zahlen zeigen, dass diese Stoffe im dampfförmigen Zustande einatomig sind, und zwar sind dies: Hg, Cd, Zn, Na, K. Für die Einatomigkeit des Hg sprechen auch noch die Versuche von Kundt und Warburg⁴⁾, die für das Verhältniss der specifischen Wärme bei konstantem Druck und konstantem Volumen einen Werth erhielten, wie er theoretisch für einatomige Gase voraus berechnet war.

Auch für die Bestimmung der Anzahl der Atome in den Molekülen der flüssigen Metalle, bzw. in Lösungen liegen zahlreiche Untersuchungen vor. So fand W. Ramsay⁵⁾ bei Bestimmung der Dampfdrucke von Amalgamen Zahlen, welche für die Einatomigkeit folgender Metalle in der Quecksilberlösung sprechen: Li, Ba, Mg, Zn, Cd, Ga, Tl, Sn, Pb, Bi, Mn, Ag, Au. Dagegen wurden bei Na, K und Ca Zahlen gefunden, die nur dem halben Atomgewicht entsprechen. Ausserdem ist bei Al und Sb ausgesprochene Neigung zur Bildung grösserer Metallkomplexe vorhanden.

Für die Einatomigkeit der Metalle in Lösung sprechen die Resultate, welche Tammann⁶⁾ bei Untersuchung der Gefrierpunktserniedrigung des Hg durch die Metalle erhielt. Lösungen in Natrium gaben Erscheinungen, welche noch keine einfache Deutung zulassen. Weiterhin haben Heycock und Neville⁷⁾ Untersuchungen in dieser Richtung ausgeführt, indem sie andere Metalle als Lösungsmittel nahmen. In Sn fanden sie regelmässige, für die Einatomigkeit sprechende Erniedrigungen für

1) Aston u. Ramsay, Chem. News **69**, 57.

2) Vgl. V. Meyer u. H. Biltz, Zeitschr. physik. Ch. **4**, 262.

3) V. Meyer u. A. Mensching, Ber. **22**, 726, 1889; vgl. J. Traube, Ber. **31**, 1564, 1898.

4) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. **127**, 497; **135**, 337, 527.

5) W. Ramsay, Chem. Soc. 1889, 521; Zeitschr. physik. Ch. **3**, 351.

6) G. Tammann, Zeitschr. physik. Ch. **3**, 441.

7) Heycock u. Neville, Chem. Soc. 1889, 666; 1890, 376 u. 158; Chem. News 1893, **68**, 304; 1896/97, **176**, 60.

alle Metalle ausser In und namentlich Al, welche hier die Neigung zur Bildung zusammengesetzter Moleküle zeigen. Die weitere Ausdehnung der Versuche auf Bi, Cd, Pb ergab für Pb, Tl, Hg, Sn, Pd, Pt, Cd, Au, As, Ag bei Anwendung von Bi als Lösungsmittel Werthe, die den theoretischen nahe sind, wenn ein Atomgewicht der Metalle aufgelöst wird. Zn und Co gaben niedrigere Werthe, As nur $\frac{1}{3}$ des theoretischen, während Sb hier wie gegenüber Sn einen grösseren Werth ergab, als die Theorie verlangt. In Cd gaben den theoretischen Werth: Sb, Pt, Bi, Sn, Na, Pb, Tl; andere Metalle, unter ihnen Hg und Zn, zeigten niedrigere Werthe; für As wurde wieder nur $\frac{1}{3}$ der Theorie erhalten. Noch geringer ist die Anzahl der Metalle, deren Atomgewicht in Pb gelöst die berechneten molekularen Erstarrungspunktserniedrigung hervorruft. Es sind dies: Au, Pd, Ag, Pt, Cu; dagegen geben Hg, Bi, Cd nur die Hälfte des theoretischen Werthes, verhalten sich also wie zweiatomig, während Sn hiernach sogar vieratomig erscheint. Für Tl als Lösungsmittel wurde eine Erhöhung des Gefrierpunktes durch Pb konstatiert; Au, Ag und Pt gaben den richtigen Werth.

Einige der hier auftretenden Anomalien lassen sich vielleicht durch die Natur des ausgeschiedenen Metalls (feste Lösung), sowie eventuell durch isomorphe Mischung (Küster) erklären. Vor Allem scheinen die Edelmetalle ausgesprochene Einatomigkeit auch hier zu besitzen, As und Sb dagegen Mehrwerthigkeit.

Die Einatomigkeit des Molekularzustandes gelöster Metalle bestätigen auch noch die Untersuchungen von G. Meyer¹⁾ über die elektromotorische Kraft einer Kette, die aus zwei verschieden concentrirten Lösungen desselben Metalls in Hg gebildet ist. Er fand diese Annahme als richtig für Zn, Cd, Pb, Sn, Cu, Na.

Diese Versuche insgesamt sprechen zum Theil für die Einatomigkeit der Metalle in Lösungen, zum Theil für die Mehrwerthigkeit; so wurde Mehrwerthigkeit für In und Al in Sn, Zn, Cu und As in Bi, Hg, Zn und As in Cd nachgewiesen. Hg, Bi und Cd verhalten sich in Pb wie zweiatomig, während Sn hiernach sogar vieratomig erscheint. Diese Beobachtungen deuten, abgesehen von den oben erwähnten, mitunter gezwungenen Erklärungsversuchen für einzelne Ergebnisse darauf hin, dass thatsächlich in den flüssigen, bezw. festen Metallen Molekülkomplexe vorhanden sind.

Die von mir berechneten Werte sprechen in Uebereinstimmung mit dem vorher Gesagten für die Vieratomigkeit des Zinns, sowie die Mehratomigkeit von Arsen, Antimon und Blei. Auch für Quecksilber wurden einmal Werthe beobachtet (Lösung in Cd), die für Mehratomigkeit des

1) G. Meyer, Zeitschr. physik. Ch. 7, 477, 1891, S. 431 d. Bds.

Moleküls sprechen. Auffallend hoch erscheinen die von mir für Natrium und Magnesium berechneten Zahlen.

Der für das flüssige Quecksilber in der Nähe des Siedepunktes angegebene Werth 1,49 lässt sich nur so deuten, dass bei niedriger Temperatur das betreffende Molekül wenigstens zweiatomig ist. Ein Theil der zur Temperaturerhöhung zugeführten Wärme müsste alsdann bereits zur theilweisen Zerlegung des Moleküls verbraucht werden. Da nun nach Clausius die wahre specifische Wärme, d. h. der zur Temperaturerhöhung verwendete Antheil dem Gesetze von Dulong und Petit folgen soll, die specifische Wärme des Quecksilbers von 0,0334 bei 5° — 36° bis 0,03192 bei 40° — 78° abnimmt, so ergibt sich, dass bei Zugrundelegung dieser Zahlen des von allen Elementen am besten hierzu geeigneten Quecksilbers sowie unter der Berücksichtigung, dass ein Theil der specifischen Wärme für innere Arbeit verbraucht wird, die Forderung, dass als maassgebendes Produkt beim Dulong-Petit'schen Gesetze nicht die Zahl 6,4, sondern nur 6,09 anzusehen ist.

Von der anorganischen Verbindungen betrachten wir zunächst das Wasser. Für dasselbe fand J. E. Eyckman¹⁾ in Phenollösung die Molekularformel H_2O , in p-Toluidinlösung dagegen die Formel H_4O_2 . Dieselbe Molekulargrösse kommt dem Wasser auch in der Form von Krystallwasser zu, wie durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung

einerseits der krystallisirten p-Oxybenzoësäure $C_6H_4 \begin{matrix} (1) OH \\ (4) COOH \end{matrix}$, H_2O und

andererseits der wasserfreien Säure in p-Toluidin nachgewiesen wurde. Unter Zugrundelegung der van't Hoff'schen Gesetze der Lösungen leitete J. Walker²⁾ aus thermodynamischen Grundsätzen eine Gleichung ab, welche die Schmelzwärme von Stoffen zu berechnen gestattet. Er fand bei Anwendung derselben auf eine wässrige p-Toluidinlösung die Schmelzwärme des p-Toluidins = 44,5 cal., während sie direkt zu 39 cal. bestimmt wurde. Bei der Berechnung der Schmelzwärme des Eises mit Hilfe einer Lösung von Wasser in Aether, erhielt er dagegen den Werth 154 cal., während direkt 80 cal. gefunden wurden. Der Unterschied des berechneten von dem beobachteten Werthe rührt daher, dass das Molekulargewicht des Wassers gleich 18 gesetzt wurde; nimmt man dasselbe gleich 36, so erhält man die Schmelzwärme = 77 cal., also in befriedigender Uebereinstimmung mit den direkten Bestimmungen.

Ebenso schloss P. Eötvös³⁾ aus der Oberflächenspannung des Wassers, dass dessen Molekül im flüssigen Zustande noch grösser als H_4O_2

1) J. E. Eyckman, Zeitschr. physik. Ch. 5, 510.

2) J. Walker, Das. 5, 197.

3) P. Eötvös, Wied. Ann. 27, 452.

ist. W. Nernst¹⁾, der die Walker'schen Versuche für nicht genügend beweiskräftig hält, fand, dass in ätherischer Lösung bereits bei 35° 58% der Doppelmoleküle des Wassers in Einzelmoleküle zerlegt seien. Nach der kapillarimetrischen Methode von Ramsay und Shields (a. a. O.) wurde für das Wasser der Associationsfaktor 3,55 berechnet, während dieser Werth 4,11 korrigirt ergibt. Traube berechnet dagegen aus dem molekularen Volum den Werth 3,06.

Nach meiner Methode ergibt sich dagegen der Werth 4,4 oder abgerundet = 6²⁾. Offenbar befinden sich im flüssigen Wasser auch Moleküle, die nicht zu dem Komplex (H₂O)₆ zusammengetreten sind, wenigstens müssen wir dies für den äusserst geringen Bruchtheil annehmen, der elektrolytisch dissociirt ist. Dass aus meinen Berechnungen sich nicht genau die Zahl 6 ergibt, mag wohl darin seine Ursache haben, dass eben bei 100° schon einige Molekularkomplexe mehr in einfache Moleküle zerlegt sind als bei gewöhnlicher Temperatur, und der flüssige Zustand durch das Vorhandensein von Dampfmolekülen neben Molekülen (H₂O)₆ bedingt ist, so dass das Mittel etwa 4,4 ergibt. Nicht unerwähnt will ich lassen, dass die Zugehörigkeit der Eiskristalle zum hexagonalen System für die Zahl 6 spricht, obwohl natürlich hier auch (H₂O)₂, bzw. (H₂O)₃ in Betracht kommen können.

Von Interesse ist noch die Betrachtung der Stickstoffverbindungen, von denen nach meiner Berechnung N₂O, N₂O₄, N₂O₅, HNO₃ und H(CN) im flüssigen Zustand beim Siedepunkte annähernd 2 Mol. vereinigt enthalten. Dagegen bestimmte W. Ramsay³⁾ das Molekulargewicht des Stickstofftetroxyds in Eisessiglösung nach der Gefrierpunktmethode zu N₂O₄. Auffällig hoch erscheint der Associationsfaktor der Cyanwasserstoffsäure, nämlich zu 2,74. Für die Salpetersäure wird in Uebereinstimmung mit Aston und Ramsay⁴⁾ der Associationsfaktor zu zwei gefunden.

Für die Schwefelsäure haben diese Forscher zwischen gewöhnlicher Temperatur und 132,5° ein 32 mal so grosses Molekulargewicht, als der Formel H₂SO₄ entspricht, gefunden. Von 132,5° an erfolgt rasche Dissociation, so dass zwischen 227° bis 289° das Molekül 2,8 mal so gross ist, als aus der Formel H₂SO₄ folgt. Diese Beobachtung steht in verhältnissmässig guter Uebereinstimmung mit meiner Berechnung, nach welcher

1) W. Nernst, Zeitschr. physik. Ch. 8, 235.

2) Wie vorher erwähnt wurde, lässt sich der Werth von J. Traube, wenn man für die Ringschliessung ein besonderes Dekrement einführt, nicht aufrecht erhalten, wohl aber ist dies der Fall mit den von Ramsay und Shields aus der Oberflächenspannung erhaltenen Werthen. Vgl. S. 344 u. 356.

3) W. Ramsay, Chem. Soc. 1890, 590; Zeitschr. physik. Ch. 5, 221.

4) Aston u. Ramsay, Chem. News. 69, 57.

B. Anorganische Verbindungen.

I. Formel für Dampfzustand.	II. Molekulargewicht	III. Siedepunkt.	IV. Molekulare Verdampfungs- wärme.	V. Abzug für äußere Arbeit.	VI. Restbetrag für innere Arbeit.	VII. Molekulargewicht × 1.122.	VIII. Quotient aus VI/VII.	IX. Durchschnittliche Anzahl der Atome.
H ₂ O	18	100°	96,48	7,46	89,02	20,20	4,4	4,4
NH ₃	17	-38,5°	5,03	4,7	0,33	19,07	0,02	1,02
SO ₂	64	-8°	59,0	5,3	55,70	71,81	0,78	1,78
CO ₂	44	-78°	24,8	3,9	20,90	49,37	0,44	1,44
CS ₂	76	46°	65,89	6,38	59,51	85,27	0,70	1,70
(CN) ₂	58	-21°	12,26	5,02	7,24	65,08	0,11	1,11
H(CN)	27	26,5°	57,2	4,94	52,26	30,29	1,74	2,74
N ₂ O	44	-87,9°	44,26	3,70	40,56	49,37	0,83	1,83
N ₂ O ₄	92	26°	86,00	5,98	80,02	103,22	0,77	1,77
N ₂ O ₅	108	47°	48,40	6,4	42,00	121,18	0,32	1,32
HNO ₃	63	86°	72,45	7,11	65,34	70,69	0,93	1,93
SO ₃	80	46°	118,00	6,38	111,62	89,76	1,31	2,31
H ₂ SO ₄	98	338°	119,56	12,22	107,34	109,96	0,98	1,98
S ₂ Cl ₂	135	133°	66,69	8,22	58,47	151,47	0,37	1,37
PCl ₃	137,5	78,3°	70,60	7,02	73,58	154,28	0,48	1,48
AsCl ₃	181,5	134°	116,60	8,1	108,50	207,64	0,50	1,50
SiCl ₄	169,5	23°	63,00	5,92	58,08	190,18	0,30	1,30
SnCl ₄	260	120°	91,78	7,86	83,92	299,72	0,29	1,29

C. Organische

I. Formel für Dampfzustand.	II. Molekular- gewicht	III. Siedepunkt.	IV. Molekulare Ver- dampfungs- wärme.	V. Abzug für äussere Arbeit.
CHCl_3	119,5	61°	69,79	6,68
CCl_4	154	78°	71,46	7,02
CH_3J	142	44°	66,09	6,34
$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	156	72°	74,26	6,90
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	109	41°	63,88	6,40
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	188	85,5°	21,50	7,50
C_6H_{14} (norm.)	86	72°	68,11	6,90
C_5H_{12} (iso-)	70	25°	51,50	5,96
$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ (Diiso-)	140	156°	69,80	8,58
CH_3OH	32	66°	83,71	6,82
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46	78°	96,10	7,02
$\text{C}_2\text{H}_7\text{OH}$ (norm.)	60	97°	98,40	7,40
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (iso-)	60	85°	96,00	7,16
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (n. diiso-)	74	117°	99,80	7,80
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	88	137°	106,87	8,20
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	74	35,5°	66,53	6,16
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$	158	17,6°	109,65	8,98
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (Aethylenoxyd)	44	13,5°	61,12	5,80
$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ (Acetaldehyd)	44	21,8°	25,52	5,90
$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{CHO}$	149,5	96°	80,88	7,38
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	58	56°	81,20	6,58
HCOOH	46	99°	55,52	7,44
CH_3COOH	60	118°	61,14	7,82
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	88	163°	100,97	8,72
$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	102	165°	105,57	8,76
C_6H_6	78	80°	73,63	7,04
C_7H_8	92	111°	76,91	7,68
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_2\text{H}_5$	106	134°	80,49	8,14
$\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} (1) \text{CH}_3 \\ (3) \text{CH}_3 \end{array} \right.$	106	140°	83,00	8,26
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_3\text{H}_7$	120	157°	86,16	8,60
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ (Mesitylen)	120	163°	86,16	8,72
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ (Pseudokumol)	120	166°	87,36	8,78
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ (Cymol)	134	175°	88,57	8,96
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	93	182°	108,92	9,10

Verbindungen.

VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
Restbetrag für innere Arbeit	Molekular- Gewicht × 1,122	Quotient aus VI/VII	in der Nähe des Siedep.	Associationsfaktor nach Eötvös, bezw. Ramsay korr.	nach J. Traube
63,11	134,08	0,47	1,47	1,00	1,00 ₁₅
64,44	172,88	0,38	1,38	1,05	1,00 ₁₅
59,95	159,32	0,38	1,38	—	1,30 ₁₅
67,35	175,03	0,38	1,38	1,05	1,19 ₁₅
57,48	122,30	0,44	1,44	—	1,28 ₁₅
14,00	210,94	0,07	1,07	1,01	—
61,21	96,40	0,62	1,62	0,98	1,00 ₁₅
45,14	38,61	0,6	1,60	0,97	1,00 ₁₅
61,20	157,0	0,4	1,40	—	—
80,89	30,0	2,28	3,28	2,53 (3,41 uncorr.)	1,79 ₁₅
89,10	51,8	1,74	2,74	1,80 (2,74 uncorr.)	1,67 ₁₅
91,00	67,4	1,36	2,36	1,70 (2,25 uncorr.)	1,66 ₁₅
88,84	67,4	1,33	2,33	2,00 (2,86)	1,53 ₁₅
92,00	82,9	1,12	2,12	1,53 (1,95)	1,54 ₁₅
106,60	98,64	1,08	2,08	1,54 (1,97)	1,53 ₁₅
60,47	83,96	0,73	1,73	1,04	1,00 ₁₅
100,6	177,0	0,59	1,59	—	—
55,3	49,47	1,12	2,12	—	—
19,4	49,47	0,49	1,49	—	—
73,5	167,0	0,44	1,44	1,05	1,20 ₂₀
74,6	64,88	1,15	2,15	1,18	1,53 ₁₅
48,1	51,61	0,94	1,94+0,9 =2,84	2,41 (3,61)	1,80 ₁₅
53,3	67,4	0,80	1,80+0,5 =2,3	2,32 (3,62)	1,56 ₁₅
92,3	98,5	0,96	1,96+0,21 =2,17	1,35 (1,58)	1,39 ₁₅
96,8	114,5	0,85	1,85	1,23 (1,36)	1,23 ₁₅
66,6	87,4	0,76	1,76	1,05	1,18 ₁₆
69,2	103,2	0,68	1,68	1,01	1,08 ₁₅
72,3	118,8	0,61	1,61	—	—
74,8	118,8	0,62	1,62	—	—
77,5	134,5	0,59	1,59	—	—
77,4	134,5	0,59	1,59	—	—
78,6	134,5	0,60	1,60	—	—
79,6	150,4	0,53	1,53	—	1,09 ₁₅
99,8	104,3	0,96	1,96	1,07	1,35 ₂₀

das Molekulargewicht der Schwefelsäure in der Nähe des Siedepunktes der Formel $(\text{H}_2\text{SO}_4)_{1,98}$ entspricht.

Für Phosphor- und Arsen-trichlorid ergibt sich das Molekül in flüssigem Zustande zu 1,5 des Dampf-moleküls, während sich nach Traube (a. a. O.) für PCl_3 der Associationsfaktor 1 berechnet. Ebenso ergibt sich nach meinen Berechnungen das Molekulargewicht des Schwefelchlorürs etwas höher (zu 1,4), während sich nach Ramsay und Shields¹⁾ hierfür die Zahl 1,01 ergibt.

Die von mir für die organischen Verbindungen berechneten Werthe zeigen im allgemeinen nicht vollständige Uebereinstimmung mit den von Eötvös, Ramsay und Traube gefundenen; jedoch sind die Differenzen meist nicht sehr beträchtlich und betragen nur in einzelnen Fällen mehr als eine Einheit. Ausserdem haben meine Zahlen durchschnittlich dieselbe steigende Tendenz wie die Werthe dieser Forscher. Häufig liegen die von mir berechneten Zahlen den unkorrigirten von Eötvös und Ramsay näher als den korrigirten oder zeigen gar völlige Uebereinstimmung wie bei $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Durchaus mit den mit Hilfe der Gefrier- und Siedemethode gemachten Beobachtungen bei Lösungen stimmt es überein, dass bei den Alkoholen und Säuren der Fettreihe höhere Molekulargewichte gefunden wurden, obwohl sich ein Werth, wie ihn z. B. E. Beckmann²⁾ für die Lösung von Aethylalkohol in Benzol als Maximum beobachtete, nicht findet (nämlich das Siebenfache des gewöhnlichen Molekulargewichtes). Dagegen ergab die Untersuchung der Essigsäure in Benzollösung auch bei den verdünnten Lösungen Werthe, welche annähernd doppelt so gross sind als das normale Molekulargewicht. Mit wachsender Konzentration stieg der Werth nicht viel mehr als bei den meisten anderen sich normal verhaltenden Stoffen. Dies Ergebniss würde nicht allzu sehr von den von mir sowie von Ramsay berechneten Werthen abweichen. Aehnliche Resultate erhielt Beckmann³⁾ nach der Siedemethode.

Im allgemeinen zeigen also die auf Grundlage der von mir ausgeführten Berechnungen der Dissociationswärmen der Elementarmoleküle gemachten Bestimmungen der Associationsfaktoren von Elementen und Verbindungen hinreichende Uebereinstimmung mit den früheren Beobachtungen, um die Verwendbarkeit dieser Methode beweisen zu können. Einige grössere Verschiedenheiten, wie z. B. bei dem für den Molekularkomplex des Wassers nicht übereinstimmenden Werthe, haben ebenfalls ihre Erklärung gefunden.

1) Ramsay u. Shields, Zeitschr. physik. Ch. **12**, 433.

2) E. Beckmann, Zeitschr. physik. Ch. **2**, 175; vgl. auch J. Traube, Ber.

3) E. Beckmann, Zeitschr. physik. Ch. **6**, 437.

e) Kohlenstoffmolekül.¹⁾

Nach der Trouton'schen Regel berechnete sich unter der Annahme von 2000° als Siedepunkt die molekulare Verdampfungswärme

$$M. V. W. = 2273 \cdot 0,225 = \text{ca. } 511 \text{ K (1 K} = 100 \text{ g cal.)}$$

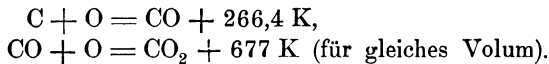
Setzen wir weiter voraus, das Molekül des gasförmigen Kohlenstoffs sei einatomig, so erhält man für das Molekül des flüssigen Kohlenstoffs ohne weitere Korrektur die Zahl

$$\frac{511}{12 \cdot 1,122} = \frac{511}{13,5} = 37,7 \text{ Atome C.}$$

Die Zahl von 37,7 Atomen C besitzt natürlich nur eine geringe Zuverlässigkeit, da einmal der Siedepunkt des Kohlenstoffs nicht bekannt ist, dann aber auch die Existenzmöglichkeit eines flüssigen Zustandes dieses Elementes immerhin noch fraglich ist, obgleich H. Moissan²⁾ glaubt, dass auch der Kohlenstoff im geschmolzenen Zustande bestehen könne; aber dieser Zustand wird sich nur unter einem mehr oder weniger starken Druck erreichen lassen. Ausserdem muss auch, wie vorher ausgeführt wurde, die Trouton'sche Regel bei mehratomigen Molekülen eine entsprechende Abänderung erfahren.

Wir können den vorstehenden Werth jedoch kontrolliren, indem wir von einem anderen Gesichtspunkte ausgehen, und zwar den Unterschied in der Verbrennungswärme von Kohlenstoff und Kohlenoxyd zu dieser Berechnung benutzen.

Für die Verbrennung des Diamanten, sowie des Kohlenoxyds gelten nach Berthelot und Petit³⁾ folgende Zahlen:



Machen wir auch hier die bereits früher mit Erfolg benutzte Voraussetzung, dass bei der Vereinigung annähernd gleichartiger Stoffe auch annähernd die gleiche Wärmetönung auftreten müsste, so würde die Wärmemenge von 677 — 266,4 = 410,6 K zur Trennung von Kohlenstoffatomen aus einem grösseren Komplex verwendet worden sein.

Diese Zahl bedarf insofern noch einer Korrektur, als die in Frage kommenden Gewichtsverhältnisse nicht ganz übereinstimmend sind. So geben

$$\begin{aligned} \text{CO} + \text{O} &\text{ nach den Gew. } (28 + 16) \times 1,122 = 49,4 \text{ K} \\ \text{C} + \text{O} &\text{ „ „ „ } (12 + 16) \times 1,122 = 31,4 \text{ K.} \end{aligned}$$

1) W. Vaubel, Journ. pr. Ch. **55**, 542, 1827; Zeitschr. angew. Ch. **13**, 60, 520, 1900.

2) H. Moissan, Compt. rend. **119**, 776, 1894.

3) Berthelot u. Petit, Ann. chim. phys. (6), **18**, 80, 1889; vgl. auch W. Ostwald, Allg. Ch. Bd. II. 172.

Setzen wir diese Werthe ein, so erhalten wir als Differenz

$$\begin{array}{r} 677 - 49,4 = 627,6 \text{ K} \\ 266,4 - 31,4 = 235,0 \text{ K} \\ \hline \text{Differenz} = 392,6 \text{ K.} \end{array}$$

Von dieser Zahl sind noch 45,5 K abzuziehen für Ueberwindung des Atmosphärendrucks. Somit bleiben 347,1 K. Hieraus berechnet sich die Molekulargröße des Diamantmoleküls zu

$$\frac{347,1}{13,5} = 25,7 \text{ C.}$$

Hätten wir den unkorrigirten Werth benutzt, so hätte dies

$$\frac{410,6}{13,5} = 30,4 \text{ C ergeben.}$$

Für Graphit, dessen Verbrennungswärme = 948,2 K ist, berechnet sich eine ähnliche Molekulargröße, wie für den Diamanten, nämlich 25,3 C.

Für amorphe Kohle hatten Berthelot und Petit den Werth 976,5 K bei der Verbrennung zu CO_2 gefunden. Setzen wir diesen Werth ein, so ergibt sich, dass hier bei Vergasung der Kohle eine geringere Arbeit zu leisten war als beim Diamanten und beim Graphit, nämlich

$$\begin{array}{r} 677 - 49,4 = 627,6 \text{ K}; 976,5 - 943 = 33,5 \text{ K}, \\ 266,4 + 33,5 - 31,4 = 268,5 \text{ K} \\ \hline \text{Differenz} = 359,1 \text{ K} \\ - 45,5 \\ \hline 313,6. \end{array}$$

Hieraus berechnet sich die Molekulargröße der amorphen Kohle zu

$$\frac{313,6}{13,5} = 23,3 \text{ C (Atome).}$$

Da die amorphe Kohle, wie bei Holzkohle, Steinkohle und Braunkohle, sich aus der Cellulose gebildet hat, so ist es sehr wahrscheinlich ¹⁾, dass bei der Kohlenbildung 2 Mol. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ zusammentreten, um je nach Umständen eine mehr oder weniger innige Verbindung zu bilden. Berücksichtigen wir ferner, dass es schwierig ist, absolut reine amorphe Kohle zu erhalten, so kann sehr wohl die sehr geringe Differenz von $24,0 - 23,3 = 0,7 \text{ C}$ sich aus unvermeidlichen Versuchsfehlern ergeben. Diese Zahl von C_{24} im Molekül der amorphen Kohle gilt natürlich nur für den hypothetischen Siedepunkt bzw. den Vergasungspunkt.

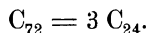
Eine Untersuchung von G. Bumcke und R. Wolfenstein ²⁾ über Cellulose ergibt aus einer Molekulargewichts-Bestimmung der Nitro-

1) Vgl. die Diskussion über den Vortrag von Prof. Ferd. Fischer, Zeitschr. angew. Ch. **12**, 950, 1899.

2) G. Bumcke u. R. Wolfenstein, Ber. **32**, 2943, 1899.

cellulose nach der Methode von Landsberger-Blasius für diese die Molekulargrösse 1350, woraus sich für die Hydrocellulose die Formel $6 C_6H_{10}O_5 + H_2O$ berechnet. Nach der von den beiden vorerwähnten Forschern angenommenen Bildungsweise der Hydralcellulose aus Cellulose, kommt der Cellulose die Formel $C_{72}H_{120}O_{60}$ zu.

Entspricht diese Formel der Wirklichkeit, so würde also ein Cellulosemolekül bereits bei der Umwandlung in amorphe Kohle oder erst beim Erwärmen bis zum Vergasungspunkt in drei Moleküle zerfallen:



Die Art des Aufbaus einer solchen amorphen Verbindung bietet kein allzu grosses Interesse. Wahrscheinlich sind immer je vier Sechskerne zu einem Ganzen verknüpft. Da diese Vereinigung in sehr vielen Variationen möglich ist, kann sehr wohl eine grössere Mannigfaltigkeit von Konfigurationen vorhanden und hierdurch der amorphe Charakter dieser Art Kohle bedingt sein.

Ganz anders liegt die Sache beim Diamanten und beim Graphit. Da sich dieselben in Bezug auf Krystallsystem, Dichte, Härte, Durchsichtigkeit und Leitvermögen für Wärme und Elektrizität so sehr verschieden verhalten, ist es wohl notwendig, diese Eigenschaften etwas ausführlicher zu besprechen.

Von besonderem Interesse sind die Unterschiede in Bezug auf die spezifische Wärme. Ich gebe deshalb hier die Daten, wie sie von H. F. Weber¹⁾ beobachtet worden sind. (Ostwald).

„Dieser Forscher bemerkte, dass die Untersuchungen über die spezifische Wärme des Kohlenstoffs diese um so grösser ergeben hatten, je höher die Temperatur war, auf welche der Kohlenstoff vorher erwärmt worden war. Es war somit möglich und wahrscheinlich, dass dieses Element eine starke Zunahme der spezifischen Wärme bei steigender Temperatur besass, wodurch Aussicht gegeben war, seine Ausnahmestellung gegenüber dem Gesetz von Dulong und Petit zu beseitigen.“

„Weber hat die Frage in der umfassendsten Weise angegriffen, indem er die spezifische Wärme verschiedener Kohlenarten zwischen den Temperaturgrenzen -80° bis $+1000^{\circ}$ untersuchte. Die Ergebnisse der Messungen zeigten eine ganz ausserordentliche Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur. Die mittlere spezifische Wärme für die nachstehenden Temperaturgrade ergab sich wie folgt:

t.	Specifiche Wärme.	
	Diamant.	Graphit.
— 50	0,0653	0,1138
— 10	0,0955	0,1437

1) H. F. Weber, Pogg. Ann. 154, 367, 1875; Ostwald, Allg. Ch. Bd. I. 979.

	Specifische Wärme.	
	Diamant.	Graphit.
+ 10	0,1128	0,1604
+ 33	0,1318	—
+ 58	0,1532	0,1990
+ 86	0,1765	—
+ 140	0,2218	0,2542
+ 206	0,2733	0,2966
+ 247	0,3026	—
+ 600	0,4408	0,4431
+ 800	0,4489	0,4529
+ 1000	0,4589	0,4670.

„Zwischen -50° und $+20^{\circ}$ steigt also die specifische Wärme des Diamanten auf den doppelten, bis 1000° auf den siebenfachen Werth! Der Graphit zeigt keine ganz so grosse Veränderlichkeit, die kleinste und grösste specifische Wärme stehen im Verhältniss 1:4, doch übertrifft diese Aenderung bei weitem die sonst beobachteten Steigerungen der specifischen Wärme mit der Temperatur.“

Aus diesen Untersuchungen, sowie denjenigen anderer Elemente ergibt sich, dass dieselben bei höherer Temperatur wohl durchgängig dem Dulong-Petit'schen Gesetze gehorchen. Ebenso wie der Graphit verhielt sich eine dichte amorphe Kohle (Graphit?) aus dem Kalkstein bei Wunsiedel, so dass es also thermisch nur zwei Modifikationen des Kohlenstoffs giebt, deren Unterschiede bei Rothglühhitze verschwinden. Von besonderem Interesse ist noch ein Hinweis von Favre und Silbermann¹⁾, welche bei der Bestimmung der Verbrennungswärme zweier verschiedenen Diamanten grössere Unterschiede erhielten, als den Versuchsfehlern entsprechen hätte. „Die Autoren erwähnen, dass die zum zweiten Versuche dienenden Diamanten vorher ausgeglüht waren und stellen fragweise die Vermuthung auf, dass der Diamant beim Abkühlen einen Theil der Wärme zurückbehalten habe, indem sie dies Verhalten als analog dem Zurückbehalten des Lichtes bei der Phosphorescenz des Diamanten ansehen.“

„Ist diese Vermuthung begründet, so wäre auch die auffallend kleine specifische Wärme des Diamanten damit in Zusammenhang zu bringen, da die gebräuchlichen Messmethoden nur die bei schneller Abkühlung abgegebenen Wärmemengen zu messen gestatten.“

Würden wir dementsprechend den kleineren der von Favre und Silbermann gefundenen Werthe an Stelle der von Berthelot bei der Verbrennung des Diamanten beobachteten Zahl den Rechnungen bezüglich der Grösse der Moleküle im Diamanten zu Grunde legen, so würde

¹⁾ Favre u. Silbermann, Ann. chim. phys. (3). **34**, 408, 1852; Ostwald, Allg. Ch. II. 130.

sich die betreffende Zahl von 25,7 auf ca. 24,7 erniedrigen. Damit wäre aber ein Unterschied in der Molekulargrösse beim Diamanten und beim Graphit anzunehmen. Jedoch kann die nach Berthelot's Untersuchungen geringe Differenz von 5 K zwischen den molekularen Verbrennungswärmen von Graphit und Diamant, auch abgesehen von allen sonstigen Unterschieden in der Verschiedenheit der Kohäsion der Molekülkomplexe bedingt sein. Wir wissen, dass die

Dichte des Diamanten = 3,53

„ „ Graphits = 2,2

ist. Ein derartiger Unterschied kann auch sehr wohl noch beim Uebergang aus dem festen bzw. flüssigen Zustand in den gasförmigen bestehen und die kleine Differenz in den Verbrennungswärmen hervorrufen.

Ausserdem geht Diamant nach allen bisherigen Untersuchungen bei sehr starkem Erhitzen unter Abschluss der Luft in Graphit¹⁾ über. Wenngleich sich dieser Umstand doch nicht als entscheidendes Kriterium benutzen lässt, da nach den Beobachtungen von H. Moissan²⁾ jede Art von Kohlenstoff in Graphit übergeht, so spricht dies doch für eine gleiche Molekulargrösse. Ebenso muss auch erwähnt werden, dass infolge der Einwirkung von Induktionsströmen oberflächlich geschwärzte und zwar in Graphit verwandelte Diamanten nach den Beobachtungen von W. Crookes³⁾ bei jahrelangem Liegen wieder hell werden, also eine Umwandlung von Graphit in Diamant wieder stattfindet.

Berücksichtigt man den von Favre und Silbermann gemachten Einwurf, dass es sehr wohl möglich ist, dass der Diamant einen Theil einer ihm zugeführten Wärmemenge längere Zeit zurückbehält, und benützt demgemäss die kleinere Zahl, so ergibt sich für das Molekül des Diamanten die Zahl 24,7 und dementsprechend das des Graphits zu C_{24} . Da es möglich sein muss, die Kohlenstoffatome im Graphit- und Diamantmolekül so anzuordnen, dass sie allen Bedingungen, wie zunächst Durchsichtigkeit und reguläres Krystallsystem bei dem Diamanten, Undurchsichtigkeit und hexagonales bzw. monoklines Krystallsystem beim Graphit, entsprechen, habe ich versucht hierin erfolgreich zu sein. Ich muss jedoch zugeben, dass mir dies nur für ein Diamantmolekül von C_{24} und ein Graphitmolekül von C_{24} hinreichend gelungen ist.

Alle folgenden Ausführungen sind auf der Annahme aufgebaut, dass
 das Graphitmolekül aus C_{24} ,
 das Diamantmolekül aus C_{24} ,
 das Molekül der amorphen Kohle aus C_{24} ,
 besteht. Bei dem Uebergang von Diamant in Graphit wird also einfach

1) Vgl. R. G., Rose, Monatsber. Berl. Acad. Juni 1872, 511.

2) H. Moissan, Compt. rend. **119**, 976, 1894; **121**, 538, 1895.

3) W. Crookes, Chem. News. **74**, 39, 1896.

eine Umlagerung stattfinden und desgleichen bei dem der amorphen Kohle in Graphit.

Bei dem Graphitmolekül ist nun zunächst in Rücksicht zu ziehen, dass die Konfiguration der rhomboëdrisch-hexagonalen bzw. monoklinen Krystallform Rechnung trägt. Nun ist es sicher nicht leicht, beiden Forderungen zugleich gerecht zu werden; aber ich glaube, dass die Krystallform dem hexagonalen System sich so sehr nähert, dass man erst durch sehr genaue Messungen davon überzeugt wird, dass man es mit dem monoklinen System zu thun hat.

Dies vorausgesetzt, muss weiterhin die Konfiguration des Graphitmoleküls darüber Aufschluss geben, warum Graphit ein undurchsichtiger Körper ist. Dies würde dann auch genügen, den Unterschied zwischen der Leitfähigkeit für Elektrizität gegenüber dem Diamanten zu erklären, da bekanntlich alle Leiter der Elektrizität der ersten Klasse undurchsichtig sind, während alle durchsichtigen Körper Nichtleiter sind.

Dann ist auch die Spaltbarkeit, Dichte und Härte des Graphits genügend zu berücksichtigen. Die leichte Spaltbarkeit in einer Richtung spricht dafür, dass wir es mit einer plattenförmigen Anordnung zu thun haben. Dies würde auch, indem sich stufenweise Platte an Platte reiht, die Undurchsichtigkeit des Graphits erklären.

Hier dürfte wohl kaum die Beobachtung von H. Erdmann und P. Köthner¹⁾ in Rücksicht zu ziehen sein, dass sich Naphtalinderivate unter dem Einfluss von Kupferpulver in geringer Menge in Graphit verwandeln. Eine derartige Umwandlung würde einer Aneinanderlagerung von $12C_{10}$ zu $5C_{24}$ entsprechen. Aber sicher geht dabei doch eine Umlagerung damit vor sich. Nun liefert Acetylen ebenfalls verhältnissmässig leicht Graphit, wobei dann $12C_2$ zu C_{24} werden würde.

Unter Umständen vermag nachstehende Figur 42 die Konfiguration des Graphits = C_{24} in entsprechender Weise wiederzugeben. Hierin sind 24 C in einem regulären Sechseck, der hexagonalen Krystallform entsprechend, angeordnet. Sämmtliche Tetraëderspitzen sind nach einer Fläche gerichtet, wodurch die Anlagerung an andere Moleküle einmal mit der Fläche, das andere Mal mit der Spitze geschehen kann und so Veranlassung giebt zu der leichten Spaltbarkeit des Graphits, seiner glatten Fläche, seiner Undurchsichtigkeit und der schweren Angreifbarkeit gegenüber chemischen Reagentien.

Bei dem Diamanten, C_{24} , haben wir es mit regulären und zwar tetraëdrisch-hemiëdrischen Formen zu thun; $+\frac{0}{2}$ und $-\frac{0}{2}$ sind beide meist zugleich und im Gleichgewicht vorhanden, so dass die grosse Mehrzahl der Diamanten scheinbar holoëdrisch ausgebildet ist. Die Krystalle

1) H. Erdmann u. E. Köthner, *Zeitschr. f. anorg. Ch.* **18**, 48, 1898.

sind gewöhnlich krummflächig und oft mehr oder weniger der Kugelform genähert. Häufig liefern auch zwei Tetraëder ein scheinbar holoëdrisches Oktaëder, dessen Kanten durch eingekerbte Rinnen ersetzt sind. Ich gebe

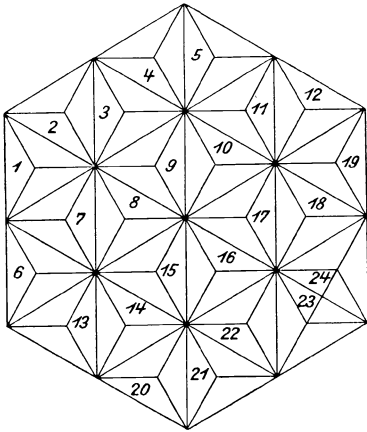


Fig. 42.

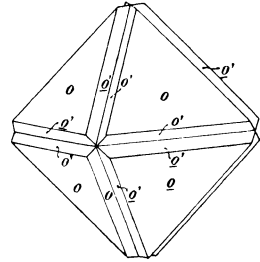
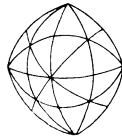


Fig. 43.

in den vorstehenden Figuren 43 zwei Abbildungen, die dem Lehrbuch der Mineralogie von Naumann-Zirkel entnommen sind, und welche die eben besprochenen Verhältnisse klar wiedergeben.

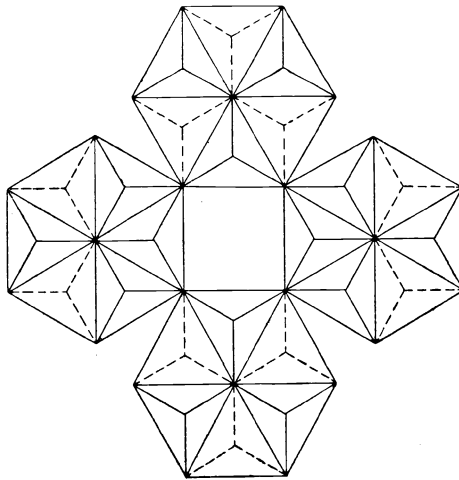


Fig. 44.

Meines Erachtens lassen sich nun die Verhältnisse beim Diamanten dadurch am besten wiedergeben, dass man die Tetraëder in der Weise anordnet, wie es vorstehende Figur 44 zeigt.

Je vier reguläre Sechsecke sind so aneinandergelagert, dass sie ein Quadrat umschliessen.

Die reguläre Natur des Diamantkrystals ist durch diese Anordnung durchaus gewahrt. Nach vier Richtungen ist das Molekül gleichartig entwickelt, sie stellen die beiden Axen von vorn nach hinten und von links nach rechts dar. Die Entwicklung nach oben und unten ist eine davon verschiedene.

Die Durchsichtigkeit des Diamanten ergibt sich durch das Aneinanderlagern mit je zwei Sechsecken, so dass an ein Molekül sich je vier direkt anzugliedern vermögen. Da der zwischen je zwei Sechsecken an der äusseren Umrandung gebildete Halbstern, der sich mit einem anderen Molekül zu einem vierstrahligen Stern ergänzen würde, unbesetzt bleibt, sind an jedem Molekül genügend Oeffnungen für den geradlinigen Durchlass der Lichtstrahlen. Ebenso kann sehr wohl dieselbe Ursache einer sternförmigen Einkerbung das grosse Lichtbrechungs- und Farbenzertreuungsvermögen des Diamanten bewirken. Die einzelnen Seiten der Strahlen des freibleibenden Sterns wirken wie Facetten und bedingen dadurch dieses Farbenspiel.

Auch kann das Phosphoreszenzvermögen des Diamanten durch die Bewegungen der vier innenständigen Tetraëder bedingt sein, deren Schwingungen den Aether in gewisse Wellenbewegungen zu versetzen und dadurch je nach Umständen ein Leuchten hervorzubringen vermögen.

Die oben gegebene Anordnung des Kohlenstofftetraëders liefert auch ein sehr gutes Bild, wie die Einkerbungen bei den Kanten entstanden gedacht werden können. Der sternförmige Einschnitt am Einzelmolekül giebt sozusagen schon die Bedingungen zum Auftreten derselben Erscheinung bei dem Krystal, indem eine derartige Lagerung vieler Moleküle in der Weise, dass eine grössere Einkerbung bewirkt wird, sehr leicht möglich ist.

Die Härte des Diamanten ist anscheinend auch durch die hier gegebene Konfiguration genügend erklärt. Bei jedem Druck auf ein Atom wird ein ganzes Sechseck in Mitleidenschaft gezogen. Dieses kann sich wieder infolge des Drucks einem anderen so weit nähern, dass der spitze einspringende Winkel gänzlich verschwindet. Das gesammte Molekül wird dadurch wohl zusammengepresst, aber kann nur schwierig aus seiner Lage entfernt werden, da es ja in jedem Sechseck noch mit zwei anderen Molekülen zusammenhängt. Beim Graphit besteht dagegen, worauf ich nochmals hinweisen will, der Zusammenhang einmal nur an einer Fläche und dann durch Lagerung der Tetraëderspitzen aneinander oder zwischen einander. Die Fläche nun bietet den besten Angriffspunkt. Beim Diamanten dagegen bietet die Kante des aussenstehenden Tetraëders eine geeignete Formation zum Einritzen in andere Körper. Hier ist der Widerstand eben infolge der Konfiguration des Moleküls und des dadurch bedingten Aufbaus des

Krystalls genügend stark, um den Widerstand anderer Stoffe, den sie dem Einritzen entgegenstellen, leichter zu überwinden. Ein Eindringen eines äusserst fein zugespitzten Körpers in die Einkerbungen dürfte immerhin doch an der Kleinheit der sich darbietenden Rinne scheitern.

Ich glaube annehmen zu dürfen, durch vorstehende Ausführungen wenigstens in etwas zur Aufklärung der Unterschiede bei den verschiedenen Arten, in denen der Kohlenstoff auftreten kann, beigetragen zu haben. Vielleicht gelingt es durch Abänderungen späterhin die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung noch überzeugender zu gestalten.

Erwähnt sei noch, dass H. v. Jüptener, Stansfield und W. H. Bakhuis Roozeboom¹⁾ Berechnungen angestellt haben über die Molekulargrösse der in flüssigem Eisen gelösten Kohlenstoffe. Sie kamen zu dem Resultat, dass er die Formel C_1 und C_2 , bei niederer Temperatur aber eine grössere besitzt. Doch sind die betreffenden Schlüsse unsicher.

9. Berechnung aus den Krystallaxen und dem specifischen Gewicht der Krystalle.

Nach G. Linck²⁾ versteht man unter eutropischen Reihen solche Verbindungen, bei denen der gleiche Rest verbunden ist mit einem wechselnden Elemente einer Verwandtschaftsreihe des periodischen Systems bei ähnlicher Krystallform und ähnlichen, aber den Atom- bzw. Molekular-Gewichten äquivalent sich ändernden, geometrischen, physikalischen und chemischen Konstanten.

Hieraus ergibt sich bezüglich des Volumens und des Gewichtes der Moleküle in eutropischen Reihen, dass die wirklichen Volumina KV_1 der Moleküle zu den aus dem Axenverhältniss berechneten KV in einfachstem rationalen Verhältniss stehen, dessen Genauigkeit nur durch die Beobachtungsfehler, sowie die Anomalien der Natur selbst beschränkt ist. Innerhalb einer Reihe steigt die Grösse des Volumens mit dem Molekulargewichte.

Es gelten also folgende zwei Sätze:

1. „Bei den regulär krystallisirenden, eutropischen Körpern ist das Krystallvolum $KV = 1$, und somit stehen die Quotienten Q aus dem specifischen Gewicht durch das Molekulargewicht $\frac{D}{M}$ oder auch deren reciproke Werthe,

¹⁾ Vgl. W. H. Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. physik. Ch. **34**, 479, 1900.

²⁾ G. Linck, Ber. **32**, 881, 1899; **33**, 288, 1900; Zeitschr. für Kryst. u. Mineral. **26**, 280, 1896; **30**, 170, 1898; Zeitschr. physik. Ch. **19**, 193, 1896; vgl. auch W. Muthmann, Ber. **33**, 1771, 1900; u. S. 350 d. Bandes. W. Ortloff, Zeitschr. physik. Ch. **19**, 201, 1896.

die Molekularvolumina $\frac{M}{D}$, in einfachem rationalen Verhältnisse zu einander.“

2. „Bei allen nicht regulär krystallisirenden Substanzen stehen die Molekularvolumina in einfachem rationalen Verhältniss, wenn man sie durch das zugehörige Krystallvolum dividirt $\left(\frac{M}{D \cdot KV}\right)$.“

Bei heteromorphen Modifikationen müssen auch die relativen Gewichte der Krystallmoleküle $KV \cdot D$ in einfachem rationalen Verhältniss zu einander stehen.

Diese Gesetzmässigkeiten lassen sich zur Entscheidung folgender Fragen verwenden:

1. Ob ein Körper zu einer eutropischen Reihe gehört;
2. welche Eigenschaften in angenäherter Weise derselbe besitzt;
3. zur Bestimmung des einfachsten Molekulargewichts (M) eines Gliedes einer eutropischen Reihe.
4. zur Feststellung des specifischen Gewichtes (D) oder des Krystallvolumens KV eines Gliedes einer eutropischen Reihe;
5. ob zwei Körper heteromorphe Modifikationen desselben Stoffes sind oder nicht;
6. zur Bestimmung des specifischen Gewichtes oder des Krystallvolumens einer von zwei heteromorphen Modifikationen.

Die Berechnungen erfolgen aus den Gleichungen:

$$x \frac{KV_1 \cdot D_1}{M_1} = y \frac{KV_2 \cdot D_2}{M_2} = z \frac{KV_3 \cdot D_3}{M_3} \text{ etc.}$$

Für die verschiedenen Modifikationen von Phosphor, Arsen und Antimon ergibt sich hieraus nach Linck:

- a) dass der rhomboëdrische, rothe Phosphor nicht mit den metallischen, rhomboëdrischen As, Sb, Bi eutropisch und somit auch nicht isomorph ist;
- b) dass der Arsenspiegel nicht regulär und nicht mit dem regulären Phosphor eutropisch ist;
- c) dass die Eutropie des rothen Phosphors und des Arsenspiegels danach höchst wahrscheinlich ist;
- d) Es konnte die reguläre Modifikation des Arsens mit den vorausgesagten Eigenschaften aufgefunden werden.

Für die verschiedenen Formen des Einfach-Schwefel-eisens wie Troilit, Magnetkies und künstliches Einfach-Schwefeleisen ergibt sich krystallographische Identität und damit gleiche Molekulargrösse.

Die Methode von G. Linck¹⁾ beruht also auf der Möglichkeit aus den Krystallaxen und dem specifischen Gewicht der Krystalle das Molekulargewicht zu berechnen.

Bezeichnet man mit KV bei Krystallen mit rechtwinkligem Axensystem das Produkt aus den krystallographischen Axen, bei den Krystallen mit schiefwinkligem Axensystem jenes Produkt aus dem Eckensinus. Das specifische Gewicht sei mit D und das Molekulargewicht mit M bezeichnet. Es ergibt sich, dass die Quotienten

$$Q = \frac{KV \cdot D}{M}$$

I. bei den einer eutropischen Reihe angehörigen Krystallen in einfachem, rationalen Verhältniss zu einander stehen. Und zwar bilden diese Verhältnisszahlen meist — die Ausnahmen sind noch nicht erklärt — eine arithmetische Reihe;

II. bei heteromorphen Modifikationen einer Substanz stehen die Produkte KV · D in einfachem rationalen Verhältniss zu einander.

Zu der I. Thatsache sei als Beispiel die eutropische Reihe Kalium-Rubidium-, Cäsium-Sulfat in nachstehender Tabelle gegeben, aus der man ersieht, dass die Rationalität gegenüber dem Kaliumsalz beim Rubidiumsalz nur $\frac{1}{1000}$ 4,74 pro Mille und beim Cäsiumsalz gar nur — 1,25 pro Mille beträgt:

Chem. Bestandtheil.	Rhombisch. a : b : c.	KV = abc	D = spec. Gew.	D · KV	M = Mol. Gew.	Q = $\frac{D \cdot KV}{M}$	Verhältnisszahlen.
K ₂ SO ₄	0 5727 : 1 : 0,7418	0,42483	2,663	1,1313	173,9	0,0065056	9
Rb ₂ SO ₄	0,5723 : 1 : 0,7485	0,42863	3,611	1,5468	266,22	0,0058102	8 (8,037)
Cs ₂ SO ₄	0,5712 : 1 : 0,7531	0,43017	4,243	1,8252	361,22	0,0050528	7 (6,999)

Wäre nun das Atomgewicht des Rubidiums unbekannt, bekannt dagegen von seinem krystallisirten Sulfate das Axenverhältniss und das specifische Gewicht und alle Werthe des Kaliumsulfats und des Cäsium-sulfats, so kann man schliessen: da $Q_K : Q_{Cs} = 9 : 7$, so ist $Q_K : Q_{Rb} = 9 : 8$; und es berechnet sich dann das Molekulargewicht des Rubidiumsulfats nach folgenden Formeln:

$$\begin{aligned} \frac{8}{9} Q_K = Q_{Rb} &= \frac{D_{Rb} \cdot KV_{Rb}}{M_{Rb}}, \text{ also} \\ M_{Rb} &= \frac{9 \cdot D_{Rb} \cdot KV_{Rb}}{8 \cdot Q_K}, \text{ oder da } Q_K = \frac{D_K \cdot KV_K}{M_K} \text{ ist, so wird} \\ M_{Rb} &= \frac{9 \cdot D_{Rb} \cdot KV_{Rb} \cdot M_K}{8 \cdot D_K \cdot KV_K}. \end{aligned}$$

1) G. Linck, Zeitschr. f. Kryst. **26**, 283, 1896; **30**, 170, 1898; Ber. **33**, 2284, 1900; vgl. Muthmann, Ber. **33**, 1771, 1900 u. S. 350 d. Bandes.

Setzt man in dieser Gleichung die in obiger Tabelle enthaltenen Zahlen ein, so ist das Molekulargewicht des Rubidiumsulfats

$$M_{\text{Rb}} = \frac{9 \cdot 3,611 \cdot 0,42836 \cdot 173,9}{8 \cdot 2,663 \cdot 0,42483} = 267,48.$$

Aus dem Werthe 267,48 berechnet sich dann in bekannter Weise das Atomgewicht des Rubidiums zu 85,83.

Zu der II. Thatsache sei als Beleg in der folgenden Tabelle das Titanoxyd in den drei Formen des Anatas, Brookit und Rutil gegeben, von welchen der Brookit am wenigsten gut untersucht erscheint. Aus der Tabelle ersieht man, dass für das Produkt D · KV das Verhältniss Anatas : Brookit : Rutil = 5 : 2 : 2 ist, und die Abweichung von diesem rationalen Verhältniss gegenüber dem Anatas bei Brookit — 7,14 pro Mille und bei Rutil 0,11 pro Mille ausmacht.

TiO ₂ als:	Krystall-system:	Achsenverhältniss:	KV = abc.	D = spec. Gew.	D · KV.	Verhältniss-zahlen:
Anatas	tetragonal	a : c = 1 : 1,7771	1,7771	3,84	6,824	5
Brookit	rhombisch	a : b : c = 0,5941 : 1 : 1,1222	0,6667	4,065	2,7101	2(1,986)
Rutil	tetragonal	a : c = 1 : 0,6440	0,6440	4,239	2,7299	2(2,002)

Es sei nun vom Rutil die Axe c nicht bekannt, aber sein spezifisches Gewicht und sein Krystallsystem, alsdann könnte man die Axe c nach folgender Formel aus dem Werthe D · KV des Anatas oder mutatis mutandis, des Brookit finden:

$$\begin{aligned} KV_{\text{Br}} \cdot D_{\text{Br}} &= nKV_{\text{R}} \cdot D_{\text{R}} \\ \text{oder } nKV_{\text{R}} &= \frac{KV_{\text{Br}} \cdot D_{\text{Br}}}{D_{\text{R}}}, \end{aligned}$$

und da $c_{\text{R}} = KV_{\text{R}}$, so ist nach Einsetzung der entsprechenden Zahlen:

$$nc_{\text{R}} = \frac{0,6667 \cdot 4,065}{4,239} = 0,6393.$$

Aus dem Anatas würde sich, entsprechend gerechnet für $n \cdot c_{\text{R}}$ ergeben 1,6098 ($\frac{2}{5} 1,6098 = 0,6439$). Wie man sieht, ist das aus dem Brookit gefundene nc_{R} nahezu gleich dem beobachteten Werthe und das aus dem Anatas berechnete nc_{R} fast genau gleich $\frac{5}{2}$ von dem wirklich beobachteten Werthe für die Axe c des Rutil.

„Der Faktor n ist immer ein einfacher, rationaler Werth, wie sich aus dem Gesetze selbst ergibt, und kann somit bei der Berechnung von c nach dem Grundgesetz der Krystallographie (Gesetz von der Rationalität der Indices) gleich 1 gesetzt, d. h. weggelassen werden.“

10. Bestimmung des Molekulargewichtes in Lösungen.

Die Molekulargrössen der flüssigen Stoffe stimmen theils mit denen der aus den betreffenden Dampfdichten erhaltenen überein, theils sind sie

Vielfache davon. Die betreffenden Methoden sind in der Art ihrer Ausführung von einander verschieden. Das gleiche gilt für gelöste Stoffe. Die für die Lösungen geltenden Gesetze sind vorher bereits kurz erwähnt worden. Die hier in Frage kommenden Methoden sind folgende:

- a) Bestimmung aus dem osmotischen Druck,
- b) Bestimmung nach der Gefrierpunktmethode,
- c) Bestimmung nach der Siedepunktmethode,
- d) Bestimmung durch Vertheilung zwischen zwei Lösungsmitteln,
- e) Bestimmung aus dem Reibungskoeffizienten,
- f) Bestimmung aus der elektrischen Leitfähigkeit,
- g) Bestimmung aus der elektromotorischen Kraft.

a) Bestimmung nach der osmotischen Methode.

Wie van't Hoff gefunden hat, gilt das Avogadro'sche Gesetz auch für Lösungen und lässt sich folgendermassen formuliren:

Isotonische Lösungen, d. h. Lösungen mit gleichem osmotischen Druck enthalten eine gleiche Anzahl von Molekülen.

In entsprechender Weise lassen sich auch das Boyle-Mariotte'sche und das Charles-GayLussac-Dalton'sche Gesetz ableiten und in folgender Weise wiedergeben:

Der osmotische Druck einer Lösung ist ihrer Konzentration proportional. Er ist auch proportional der absoluten Temperatur, wenn das Volum der Lösung oder die Konzentration unverändert bleibt.

Durch Bestimmung des betreffenden osmotischen Druckes und durch Vergleich mit bekannten Lösungen lässt sich also die Molekulargrösse bestimmen. Nun sind jedoch die diesbezüglichen Methoden durchaus nicht einfach zu handhaben, so dass dieselben wenig Anwendung finden, zumal wir Verfahren nach anderen Methoden haben, die die Bestimmungen aus dem osmotischen Druck an Genauigkeit und Raschheit der Ausführung weit übertreffen.

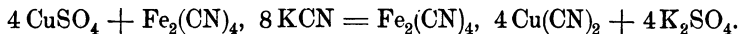
Die direkten osmotischen Methoden beruhen einmal in der Messung des osmotischen Druckes selbst, dann aber auch in vergleichenden Untersuchungen, die an lebenden Zellen und mit bekannten Lösungen ausgeführt wurden. (Vgl. hierzu S. 193—201 dieses Bandes.)

Die direkte Messung des osmotischen Druckes geschieht mit Hilfe der Niederschlagsmembranen, wie sie zuerst von M. Traube¹⁾ angewandt und später besonders von W. Pfeffer²⁾ sehr

1) M. Traube, Arch. Anat. Phys. 1867, 87.

2) W. Pfeffer, Osmotische Unters. Leipzig 1877.

verbessert worden sind. Diese Niederschlagsmembranen wurden in Thonzellen erzeugt, und zwar erhielt man solche von Ferrocyanokupfer in der Weise, dass man die Thonzellen zunächst mit Kalilauge, dann mit Salzsäure behandelte und hierauf mehrere Stunden lang in eine 3%ige Kupfersulfatlösung stellte. Nach dem Ausspülen der Kupferlösung innen und aussen wurde die Thonzelle mit 3%iger Ferrocyankaliumlösung gefüllt und wieder in eine Kupfersulfatlösung gestellt. Im Innern der Zelle entstand dann eine Ferrocyanokupfermembran nach der Gleichung:



Nachdem sich diese Membran gebildet hat, wird dieselbe, ehe sie zur Anwendung fertig ist, einem langsam steigenden Druck ausgesetzt. Bei den Versuchen selbst wurde nach vollständiger Reinigung die Thonzelle mit einer Glasröhre versehen, die oben fest eingekittet war; aus der Höhe des Flüssigkeitsstandes in der Röhre wurde die Grösse des Druckes berechnet, für welche Untersuchungen dann noch von G. Tammann¹⁾ entsprechende Korrekturen angebracht worden sind.

Auch erwähnte derselbe an anderer Stelle, dass die Bestimmung von Differenzen im osmotischen Druck durch Schlierenbildung möglich sei, wobei der Töpler'sche Schlierenapparat zur Anwendung kommen soll.

Ausführliche Untersuchungen von G. Tammann¹⁾ bezw. P. Walden²⁾ über die Durchlässigkeit der Membranen für Farbstoffe und andere Körper ergaben folgende Resultate, die von Walden zusammengestellt wurden:

Die nebenstehenden Niederschlagsmembranen sind für nachstehende an Halogen gebundene positive Ionen:

Niederschlags- membran:	permeabel:	impermeabel:
Gerbsäure, β Leim.	Alle Alkalibasen; Cu, Ba, Mg, Fe _{II} , Ni, Co, Hg _{II} , Cu _{II} , Pb, Al.	Cd, Zn, Mn _{II} .
Ni ₂ Fe(CN) ₆ .	Alkalien, Mg, Ba; As als AsJ ₃ .	Ni, Co, Cu, Zn, Cd, Mn.
Ni ₃ (Co(CN) ₆) ₂ .	Alkalien, BaCl ₂ , AsJ ₃ , SbFl ₃ .	Ni, Co, Cu, Zn, Cd, Mn.
Co ₃ (Co(CN) ₆) ₂ .	Alkalien, BaCl ₂ , SbFl ₃ .	FeCl ₃ , Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Mn.
Cd ₃ (Co(CN) ₆) ₂ .	Alkalien, BaCl ₂ , SbFl ₃ .	Cd, Co, Ni, Zn, Cu, Mn.

¹⁾ G. Tammann, Zeitschr. physik. Ch. **9**, 97, 1892. Wiedem. Ann. **34**, 299, 1888. Zeitschr. physik. Ch. **10**, 255, 1892.

²⁾ P. Walden, *ibid.* **10**, 699, 1892; vgl. auch J. H. Meerburg, *ibid.* **11**, 446, 1893.

Niederschlags- membran:	permeabel:	impermeabel:
$\text{Co}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$.	Alkalien.	Mg, Ca, Sr, Ba (wenig p), As, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Mn.
$\text{Cu}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2$.	Alkalien.	FeCl_3 , AsJ_3 , CuCl_2 , BaCl_2 , Zn, Cu, Co, Ni, Mn, Cd.
$\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$.	Li, Na, K, Tl, NH_4 , NH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}_2$ ist wenig permeabel.	Ca, Mg, As; Zn, Cu, Mn, Co, Ni, Cd (Membran- nogene), $\text{NH}(\text{CH}_3)_3$, $\text{N}(\text{CH}_3)_4$, $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.
$\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$.	Li, Na, K, Tl, NH_4 , NH_3OH , CH_3NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3$; wenig p: $\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}_2$.	Ba, Mg, Cu, Sr, Ba, As; alle Metalle als Mem- branogene; $(\text{CH}_3)_3\text{NH}$, $(\text{CH}_3)_4\text{N}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}$.

Weiterhin sind die nachfolgenden Membranen durchlässig für die Alkalisalze der Halogene von CN, SCN, ClO_3 , ClO_4 , BrO_3 , JO_3 , NO_2 , NO_3 , Ameisensäure, Essigsäure, Trichloressigsäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Salicylsäure, Schwefelsäure, Thioschwefelsäure, arsenige Säure und Borsäure, dagegen verhalten sie sich gegen nachstehende folgendermassen (p = permeabel, i = impermeabel):

	Tannin	PO_4	AsO_4	$\text{SO}_4(\text{SeO}_4)$	CrO_4	P_2O_7	COO COO	III $\text{Fe}(\text{CN})_6$	IV $\text{Fe}(\text{CN})_6$	$\text{Co}(\text{CN})_6$	SiO_3
Gerbsäure β -Leim	i	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p
$\text{Ni}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2$	i	p	p	p	p	p	i	i	i	i	i
$\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	i	p	p	p	p	p	i	i	i	i	i
$\text{Co}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2$	i	p	p	i(i)	p	i	i	i	i	i	i
$\text{Co}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	i	p	p	i(p)	i	i	i	i	i	i	i
$\text{Cd}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2$	i	p	i	i	i	i	i	i	i	i	i
Nickelsilikat	i	—	—	i	i	i	i	i	i	i	i
Kobaltsilikat	i	—	—	i	i	i	i	i	i	i	i
$\text{Cu}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2$	i	i	i	i	i	i	i	i	i	i	i
$\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	i	i	i	i	i	i	i	i	i	i	i
$\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	i	i	i	i	i	i	i	i	i	i	i

In Betreff weiterer Einzelheiten muss auf die betreffenden Abhandlungen verwiesen werden.

Mit Hilfe eines Osmometers von Pergamentpapier bestimmte C. E. Linebarger¹⁾ die Molekulargrösse der kolloidalen Wolframsäure. Er fand dieselbe zu 1693 bzw. 1718, also fast der Formel $(\text{H}_2\text{WO}_4)_7$ entsprechend.

1) E. C. Linebarger, Sill. Americ. Journ. **43**, 218, 1892.

Die Bestimmung des Molekulargewichts nach der plasmolytischen Methode erfolgt mit Hilfe von pflanzlichen oder thierischen Zellen. Die betreffenden Figuren sind bereits bei Besprechung des osmotischen Druckes Seite 193—201 gegeben.

H. de Vries¹⁾ hat auf diese Weise unter Verwendung von Zellen von *Tradescantia discolor* nach der bei der Besprechung des osmotischen Druckes geschilderten Methode das Molekulargewicht der Raffinose bestimmt. Für dieselbe waren folgende Formeln möglich:

Molekulargewicht:

$C_{12}H_{22}O_{11} + 3 H_2O$	396	Berthelot u. Ritthausen.
$C_{18}H_{32}O_{16} + 5 H_2O$	594	Loiseau u. Scheibler.
$C_{36}H_{64}O_{32} + 10 H_2O$	1188	Tollens u. Rieschbieth.

Alle drei Formeln entsprechen derselben elementaren Zusammensetzung, aber verschiedenem Krystallwassergehalt. de Vries stellte Vergleiche mit Rohrzucker an und erhielt folgende Resultate:

	Rohrzucker.	Raffinose.	Konzentration der Raffinose, isotonisch mit 0,1 Mol. Rohr- zucker.
	Mol.	Proc.	zucker.
I	0,19	10,5	5,526 Proc.
II	0,17	10,5	6,176 „
III	0,17	10,0	5,882 „
IV	0,20	12,5	6,250 „
			Im Mittel: 5,957 Proc.

Somit ist eine Lösung von 5,957% krystallisirter Raffinose isotonisch mit einer 0,1 Mol. Rohrzucker im Liter enthaltenden Lösung. Das Molekulargewicht der Raffinose muss also in der Nähe von 595,7 liegen. Dies spricht aber für den von Loiseau und Scheibler angenommenen Werth 594, und die Formel der Raffinose ist $C_{18}H_{32}O_{16} + 5 H_2O$.

Das gleiche Princip verwendete J. H. Hamburger²⁾ bzw. H. Köppe³⁾ bei den Blutkörperchen. Das Verfahren besteht darin, dass die Pflanzenzellen und auch die Blutkörperchen, indem sie für viele Stoffe undurchlässig sind, bei Lösungen mit grösserem osmotischen Drucke zusammengepresst werden, bei solchen mit kleinerem osmotischen Drucke dagegen leicht zerplatzen. Man ändert also die Konzentration der Vergleichs- und auch der zu untersuchenden Flüssigkeit so lange, bis eine

¹⁾ H. de Vries, Zeitschr. physik. Ch. **2**, 431, 1888.

²⁾ J. H. Hamburger, Arch. Anat. Phys. Physiol. Abth. **1887**, 31; Zeitschr. physik. Ch. **6**, 319, 1890; *ibid.* **11**, 275, 1893.

³⁾ H. Köppe, Zeitschr. physik. Ch. **16**, 261, 1895; vgl. auch W. Loeb, *ibid.* **14**, 424, 1894; S. G. Hedin, *ibid.* **21**, 272, 1896.

Aenderung an den Zellen nur noch sehr geringfügig oder gar nicht mehr vorhanden ist. Aus der Koncentration der Vergleichsflüssigkeit lässt sich dann leicht die der zu untersuchenden Flüssigkeit hinsichtlich der Anzahl der Moleküle berechnen.

b) Bestimmung nach der Gefrierpunktmethode.

Theorie. Nachdem bereits von Raoult und auch von Blagden und Rüdorff eine grosse Zahl von Beobachtungen vorlagen über die Gefrierpunktserniedrigung, welche eine Lösung gegenüber dem Lösungsmittel erfährt, führten die theoretischen Betrachtungen van't Hoff's zur Klarstellung dieser Frage, indem er den Satz aufstellte und bewies, dass Lösungen von gleichem Gefrierpunkt isotonisch sind, d. h. gleichen osmotischen Druck besitzen.

Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung steht, wie J. H. van't Hoff¹⁾ ausführte, „in nothwendiger und einfacher Beziehung zur latenten Schmelzwärme des Lösungsmittels, wie folgender umkehrbarer Kreisprocess unter Anwendung des zweiten Hauptsatzes ergibt. Wir denken uns dabei eine sehr verdünnte P %ige Lösung, die eine Gefrierpunktserniedrigung von Δ zeigt; das Lösungsmittel selbst gefriert bei T und seine latente Schmelzwärme ist W pro Kilogramm:

1. Die Lösung wird vermittelst Kolben und Cylinder mit halb durchlässiger Wand bei T derjenigen Menge des Lösungsmittels beraubt, worin das Kilogrammolekül (M) des gelösten Körpers vorhanden ist; die Menge der Lösung ist dabei eine so grosse, dass Konzentrationsänderung hierdurch nicht eintritt und also die Arbeitsleistung $2 T$ beträgt.

2. Dann lässt man bei T die erhaltenen $\frac{100 M}{P}$ Kilogramm des Lösungsmittels gefrieren; indem man $\frac{100 M W}{P}$ Kalorien erhält, kühlt Lösung und festes Lösungsmittel um Δ ab und lässt letzteres in Berührung mit der Lösung schmelzen, unter Aufnahme der eben erhaltenen Kalorien. Schliesslich wird die Temperatur wieder um Δ erhöht.“

„In diesem umkehrbaren Kreisprocess sind $\frac{100 M W}{P}$ Kalorien um Δ bis T erhöht, was einer Arbeitsleistung von $\frac{100 M W \Delta}{P T}$ entspricht, darin ist aber $\frac{M \Delta}{P}$ die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, welche wir durch den Buchstaben t bezeichnen wollen; die Arbeitsleistung wird somit $\frac{100 W t}{T}$, und diese ergab sich im ersten Theil des obigen Processes auf

1) J. H. van't Hoff, Zeitschr. physik. Ch. 1, 496, 1887.

2 T, also:

$$\frac{100 W t}{T} = 2 T \text{ oder } t = 0,02 \frac{T^2}{W}.$$

„Die so erhaltene Beziehung findet in den Thatsachen eine höchst befriedigende Erklärung. Zur Beurtheilung stellen wir neben die von Raoult¹⁾ erhaltenen molekularen Gefrierpunktserniedrigungen die aus der entwickelten Formel berechneten Werthe:

Lösungs- mittel.	Gefrier- punkt (T).	Lat. Schmelzw. (W)	$t = \frac{0,02 T^2}{W}$	Mol. Erniedrigung.
Wasser	273	79	18,9	18,5
Essigsäure	273 + 16,7	43,2	38,8	38,6
Ameisensäure	273 + 8,5	55,6	28,4	27,7
Benzol	273 + 4,9	29,1	53	50
Nitrobenzol	273 + 5,3	22,3	69,5	70,7

Für Aethylenbromid wurde die molekulare Gefrierpunktserniedrigung zu 117,9 gefunden. Hieraus berechnet sich die latente Schmelzwärme zu 13. Die Bestimmung von Petersson²⁾ ergab thatsächlich 12,94.

Der Werth für Wasser hat noch ausführliche Untersuchung erfahren durch Abegg³⁾, Raoult⁴⁾, Loomis⁵⁾. Letzterer findet den Werth endgiltig zu 18,6, woraus sich für die Schmelzwärmen der Werth 79,3 berechnet.

Weitere Werthe sind beobachtet bzw. berechnet worden für:

Lösungsmittel.	Gefrierpunktserniedrigung	
	beobachtet.	berechnet.
Phenol	74 ⁰	77 ⁰
Naphtalin	69	69,4
p-Toluidin	51	49
Diphenylamin	88	98,6
Naphtylamin	78	102,5
Laurinsäure	44	45,2
Palmitinsäure	44	44,3 (?)

Die Berechnung des Molekulargewichts aus der Gefrierpunktserniedrigung geschieht nach folgender Weise:

1) F. M. Raoult, Ann. de Chim. et de Phys. (5), 28, (6), 11.

2) Pettersson, Journ. prakt. Ch. (2), 24, 129.

3) R. Abegg, Zeitschr. physik. Ch. 20, 207, 1896.

4) F. M. Raoult, ibid. 27, 617, 1898.

5) E. H. Loomis, ibid. 32, 578, 1900.

Es seien p g in 30 g Lösungsmittel angewandt worden; die molekulare Gefrierpunktserniedrigung sei t_m , die beobachtete t_p . Dann gelten für die Berechnung des Molekulargewichtes M folgende Proportionen, wobei noch darauf hingewiesen sei, dass die molekulare Gefrierpunktserniedrigung für 100 g Lösungsmittel berechnet ist.

$$30 : p = 100 : 3,33 \cdot p.$$

$$M : t_m = 3,33 p : t_p; \quad M = \frac{3,33 p \cdot t_m}{t_p}.$$

Hieraus erhält man dann aus den einzelnen Beobachtungen bestimmte Daten für das Molekulargewicht, die je nach der Natur des Stoffes, der Art des Lösungsmittels und der Konzentration mehr oder minder genau sein werden. Meist wird man für die verdünnteren Lösungen die zuverlässigeren Werthe erhalten. Von Ausnahmen ist nachstehend eine ganze Anzahl erwähnt.

Ausführung der Bestimmung.

Die Ausführung der Bestimmung wird am besten in dem von E Beckmann¹⁾ konstruirten Apparate vorgenommen. Die erste Figur stellt ein Gefrierrohr in $\frac{1}{3}$ der wirklichen Grösse mit seitlichem Ansatz

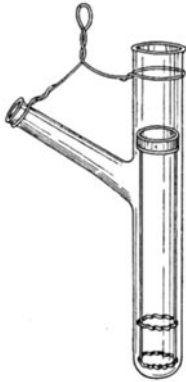


Fig. 45.

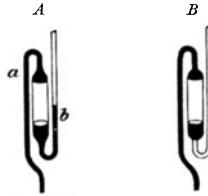


Fig. 46.

zur Einführung der Substanz dar, in welches zunächst die Flüssigkeit eingeführt und der Gefrierpunkt mittels eines eigenartig eingerichteten Thermometers bestimmt wird. Dasselbe besitzt eine grosse Quecksilbermasse und zeigt eine Eintheilung in $\frac{1}{100}$ Grade, innerhalb eines Bereiches von 4—5 Graden. Das Thermometer lässt sich mittels einer eigenartigen Vorrichtung auf beliebige Temperaturen einstellen. Am oberen Ende

¹⁾ E. Beckmann, Zeitschr. physik. Ch. **2**, 638, 715, 1888; **7**, 323, 1891; **21**, 240, 1896, **22**, 677, 1897.

befindet sich nämlich ein Vorratsgefäß, aus dem man Quecksilber in entsprechender Menge entnehmen, oder in das man überschüssiges Quecksilber überführen kann. Nebenstehende Figur 46 zeigt diese Anordnung in verkleinertem Massstabe und zwar einmal in der Verfassung, wie sie brauchbar ist, Fig. 46 A und dann in der fehlerhaften Weise, Fig. 46 B.

Eine Verbesserung des Beckmann'schen Thermometers wird von Kühn¹⁾ in der Weise vorgenommen, dass er den oberen Quecksilberbehälter mit Graduierung versieht. Durch diese Hilfstheilung ist man in der Lage, durch einmaliges Abtrennen der Quecksilbersäule im Reservoir ohne jedes weitere Abklopfen kleinerer Quecksilberperlen sofort den gewünschten Grad einzustellen.

Das Gefrierrohr wird bei der Bestimmung in einen gläsernen Luftmantel gegeben und dieser befindet sich wieder in einem Abkühlungsgemisch, dessen Temperatur einige Grade unter der zu beobachtenden liegt. Dieselbe richtet sich natürlich ganz nach dem zu verwendenden Lösungsmittel. Mittels eines Rührers wird nun bei der Abkühlung die betreffende Flüssigkeit so lange in Bewegung versetzt, bis der Gefrierpunkt erreicht ist, der sich durch einen für kürzere oder längere Zeit konstanten Stand der Quecksilbersäule kund thut und direkt erreicht werden kann beim Absinken der Temperatur, oder, was meist ein genaueres Ablesen ermöglicht, durch Wiederansteigen der unter den Gefrierpunkt gesunkenen Quecksilbersäule erreicht wird. Der dann eingenommene höchste Stand ist der richtige. Man kann sagen, dass jedes Lösungsmittel bei dem Gefrieren seine Eigenart hat, die man erst kennen muss, ehe man genaue Ablesungen machen kann.

Hat man auf diese Weise mehrere Male den eigentlichen Gefrierpunkt, bei dem noch Tausendstel Grade geschätzt werden müssen, abgelesen, so kann man mit der eigentlichen Bestimmung beginnen. Man weiss, dass in dem Gefrierrohr, sagen wir 30 g des Lösungsmittels vorhanden sind. Man führt nun durch das seitliche Rohr mit Hilfe eines Wiegerröhrchens ca. 0,1 bis 0,2 g der zu untersuchenden Substanz ein, löst dieselbe und bestimmt wieder mehrere Male den Gefrierpunkt. Als dann erhöht man den Zusatz und wiederholt diese Operation so oft als es nöthig erscheint. Man wird für jede Menge des angewandten Stoffes einen bestimmten Werth erhalten, rechnet dies von 30 g Lösungsmittel um auf 100 g und erhält hieraus nach der obigen Formel das Molekulargewicht in mehr oder weniger genauer Weise. Ueber Einzelheiten wird nachher noch berichtet.

Nebenstehend Fig. 47 wird eine Anordnung gegeben, wie sie von Beckmann bei hygroskopischen Verbindungen angewandt wurde.

1) Kühn, Chem. Ztg. **26**, 337, 1902.

Bei derselben ist das Gefriergefäß gegen die Luftfeuchtigkeit vollkommen gesichert, und zwar wird dies dadurch ermöglicht, dass der Rührer durch einen Elektromagneten in Bewegung gesetzt wird. Links befindet sich in der Figur der eigentliche Gefrierpunktsapparat, rechts die aus einer Gülicher'schen Thermosäule bestehende Stromquelle, und in der Mitte ein Stromunterbrecher, für welchen ein Metronom hergerichtet wurde.

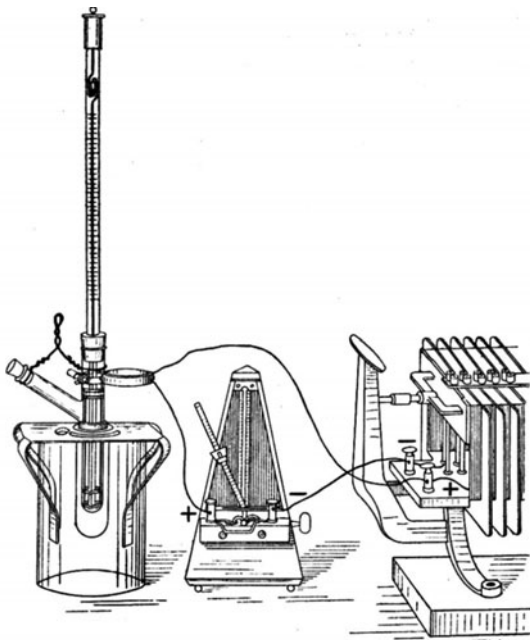


Fig. 47.

Weitere Apparate zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung sind von J. F. Eykman¹⁾ sowie von N. v. Klobukow²⁾ hergestellt worden.

Bei der Ausführung der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung kann man unter Umständen etwas Krystall einimpfen oder nach dem Vorschlage von N. v. Klobukow³⁾ das Gefrieren vermittelst einer dünnwandigen Kapillare einleiten, in der ein Tropfen des betreffenden Lösungsmittels gefroren ist.

1) J. F. Eykman, Zeitschr. physik. Ch. **2**, 964, 1888; **4**, 497, 1889.

2) N. v. Klobukow, *ibid.* **4**, 10, 1889.

3) N. v. Klobukow, Zeitschr. physik. Ch. **4**, 10, 1889.

Anordnung von Raoult.

Nachstehend sei eine Anordnung angeführt, wie sie von F. M. Raoult¹⁾ gegeben worden ist (Fig. 48). Die Beschreibung gilt speciell für die Anwendung von Wasser.

„Das Kältebad besteht aus einem Glasgefäß B von 15 cm Durchmesser und 25 cm Höhe, welches durch einen Kupferdeckel hermetisch verschlossen ist. Dieser Deckel trägt ein unten geschlossenes Rohr aus dem gleichen Metall, 5 cm im Durchmesser, welches fast bis zum Boden des Gefäßes B reicht und zur Aufnahme des eigentlichen Gefriergefäßes C

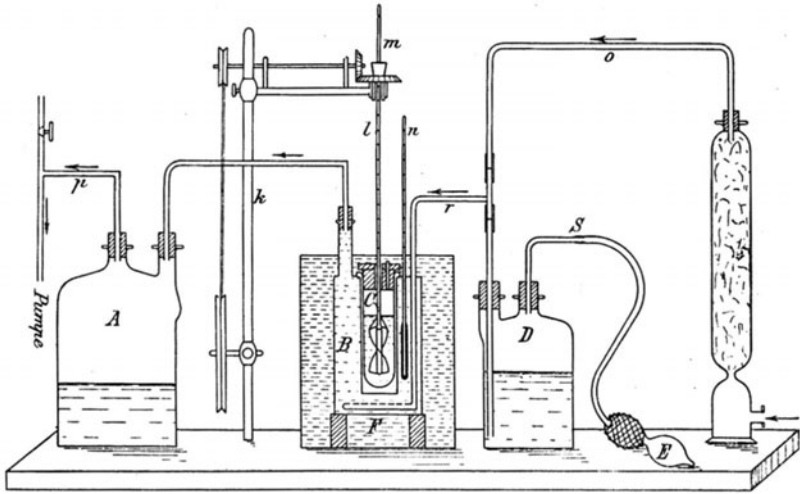


Fig. 48.

dient. Die Dichtung wird durch ein Gemenge von Gelatine und Glycerin, welches im geschmolzenen Zustande aufgetragen wird, bewirkt. Das Gefäß B ist mit Aether gefüllt. Mit Hilfe der Pumpe P kann durch diesen Aether ein Strom trockener Luft hindurch aspirirt werden. Die Luft tritt durch das Rohr O ein, passirt das Messingrohr r und tritt in den Aether durch die kleinen Löcher hinein, mit welchen der horizontale, kreisförmige Theil des Rohres versehen ist. Durch Reguliren der Geschwindigkeit des Luftstromes kann der Aether nach Belieben mehr oder weniger abgekühlt werden. In der Flasche D befindet sich Aether von Zimmertemperatur. Durch Hineinpressen desselben mit Hilfe der Kautschukbirne E kann die Temperatur in B wieder erhöht werden. Der

1) F. M. Raoult, Zeitschr. physik. Ch. 27, 625, 1898.

überschüssige Aether aus dem Kältebad B wird in der Flasche wieder gesammelt. Man kann auf diese Weise das Kältebad nach Belieben abkühlen oder wieder erwärmen und die Temperatur desselben konstant bei einem beliebig bestimmten Punkt zwischen der Temperatur des Arbeitsraumes und -15° halten.“

Bei einer Arbeitszeit von 10 Stunden beträgt der tägliche Verbrauch nicht mehr als ein Liter. Bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff verstopfen sich manchmal die kleinen Oeffnungen, durch welche die Luft in das Kältebad eintritt, besonders wenn die Luft nicht vorher sorgfältig getrocknet war.

Das mit dem Rührer versehene Thermometer macht drei bis fünf Umdrehungen pro Sekunde; alsdann ist die Durchrührung sowohl in horizontaler wie in vertikaler Richtung sehr wirksam.

Weiterhin ist zu bemerken, dass man, um den Einfluss der Kältemischung auf den Gefrierpunkt zu eliminiren, die Konvergenztemperatur des Gefriergefässes mit der Temperatur, bei der das Gefrieren stattfinden soll, zusammenfallen lassen muss. Unter Konvergenztemperatur ist dabei diejenige Temperatur zu verstehen, gegen welche die Lösung, ohne zu gefrieren, asymptotisch hinstreben würde. Zur Bestimmung derselben bringt man das Gefriergefäss in das innere Rohr des Kältebades, bringt es auf die gewünschte Temperatur und ertheilt dem Rührer eine gleichmässige und bestimmte Geschwindigkeit. Man bringt das Kältebad auf fast dieselbe Temperatur, darauf wartet man, dass sowohl das Thermometer im Gefriergefäss wie das im Kältebade einen regelmässigen Gang annehmen. Steigt das Thermometer des Gefriergefässes, so kühlt man das Aetherbad sehr langsam ab. Man sieht, wie das Thermometer im Gefriergefäss sein Ansteigen verlangsamt, darauf still steht und endlich zu sinken beginnt. Im Moment, wo es stationär ist, zeigt es einen ersten Werth für den Ueberschuss der Konvergenztemperatur über die Temperatur der Kältemischung; dieser erste Werth ist ein wenig zu gross. Um einen zweiten Werth dieser Grösse zu haben, erwärmt man die Kältemischung sehr langsam. Das Thermometer im Gefriergefäss, welches in diesem Moment im Sinken begriffen ist, verlangsamt sein Sinken, bleibt darauf einige Zeit stationär und steigt dann wieder. Diese zweite stationäre Temperatur giebt einen neuen Werth für die Differenz zwischen der Konvergenztemperatur und der Temperatur des Kältebades; diese Differenz ist diesmal ein bisschen zu klein. Das Mittel aus diesen beiden Werthen ist die gesuchte Grösse: die Annäherung beträgt zwei bis drei Hundertstel Grade, was vollständig genügend ist.

Weiterhin bespricht Raoult noch ausführlich den Einfluss der Ueberkältung sowie der gelösten Luft. Der letztere Fehler kann in wässriger Lösung $0,00205^{\circ}$ ausmachen.

A begg's Beobachtungen.

Nach R. A begg's Beobachtungen¹⁾ sind die bei der Gefriermethode zu vermeidenden Fehlerquellen folgende:

Das Kältebad, welches die gefrierende Lösung umgibt, beeinflusst durch Abkühlung, wenn seine Temperatur unter dem Gefrierpunkte der Lösung liegt, anderenfalls durch Erwärmung die Temperatur der Lösung.

Bei dem nothwendigen Rühren wird Wärme entwickelt; diese sucht die Temperatur in der gefrierenden Lösung zu steigern.

Die Unempfindlichkeit der Thermometer gegen kleine Temperaturschwankungen infolge der Trägheit bedingt Fehler, die durch ununterbrochenes Klopfen zu eliminiren sind.

Die rechnerische Behandlung zur Elimination der ersten, hauptsächlichsten Fehlerquelle hat folgendes ergeben. In jedem einzelnen Falle ist die stationäre „scheinbare Gefriertemperatur“ (t') um einen gewissen Betrag von der „wahren Gefriertemperatur“ (T_0), die dem durch keine äusseren Einflüsse gestörten Gleichgewicht zwischen Lösung und Eis entspricht, verschieden, und es gilt

$$t' = T_0 - \frac{R}{K}(t' - t_0),$$

worin t_0 die „Konvergenztemperatur“ bezeichnet, d. h. diejenige, der die Lösung ohne Eis, also nur vermöge der Einflüsse vom Kältebad und Rühren zustreben würde, R die Geschwindigkeitskonstante des Temperaturausgleiches zwischen Kältebad und Lösung und K die Konstante der Geschwindigkeit, mit der sich Eis und Lösung ins Gleichgewicht setzen.

Sollen die Gefrierpunktserniedrigungen wirklich Garantie für Genauigkeit bieten, so sind die durch diese Fehlerquellen bedingten Korrekturen auf jeden Fall anzubringen.

„Will man den Koeffizienten der Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung genau berechnen, so muss man nach Raoult²⁾ die Erniedrigung durch die Konzentration des Theiles dieser Lösung theilen, der im Moment der Messung noch flüssig ist. Diese Konzentration ist aber nicht bekannt, und man nimmt dafür gewöhnlich die ursprüngliche Konzentration, die natürlich kleiner ist; man erhält also zu grosse molekulare Gefrierpunktserniedrigungen, die aber um so falscher sind, je mehr Eis sich bei der Abkühlung ausgeschieden hat. Raoult hatte einen mathematischen Aus-

1) R. A begg, Wiedem. Ann. **64**, 486, 1898; vgl. hierzu auch W. Nernst u. R. A begg, Zeitschr. physik. Ch. **15**, 686, 1895; M. Wildermann, *ibid.* **19**, 63, 1895; **30**, 508, 577, 1899; **32**, 288, 1900.

2) F. M. Raoult, Ann. de l'Universit. de Grenoble. **9**, 489, 1897; Naturw. Rundsch. **13**, 150, 1898; Zeitschr. physik. Ch. **27**, 617, 1898; vgl. ferner Jones, Philosophical Mag. **1893**, 465; Loomis, Physic. Review. IX **X**, 199, 1893; Ponsot, Ann. chim. phys. 1897, 111.

druck für das Verhältniss der wirklichen zur gefundenen Erniedrigung gegeben und gezeigt, dass bei der nöthigen Vorsicht der Fehler infolge der Ueberschmelzung leicht unter $0,01^{\circ}$ gebracht werden und somit praktisch vernachlässigt werden kann; für die Theorie genügt aber diese Genauigkeit nicht; sie verlangt eine Annäherung bis auf $0,001^{\circ}$.

„Die von Raoult aufgestellte Formel lautete

$$C = C_1 (1 - K S),$$

wo C die korrekte, C_1 die gefundene Erniedrigung, S die Ueberschmelzung und K eine bei derselben Methode und bei gleichem Apparat gleichbleibende Konstante ist. Aus dieser Formel würde folgen, dass unter gleichen Umständen bei derselben Ueberschmelzung das Verhältniss C/C_1 ein konstantes sein muss. Raoult hat nun Messungen an wässrigen Lösungen von Chlornatrium und von Alkohol ausgeführt, welche zeigen, dass diese lange allgemein getheilte Ansicht nicht richtig ist. Die nach den sorgfältigsten Methoden ausgeführten Messungen führten zu folgenden Resultaten:

„Entgegen der allgemeinen Ansicht ist der relative Fehler K nicht immer von der Koncentration unabhängig, er kann bis auf das Doppelte steigen in dem Maasse, als die Verdünnung grösser wird; er kann $2,5\%$ der beobachteten Erniedrigung erreichen, wenn $S = 1^{\circ}$ ist. Die gewöhnliche Korrektion nach der obigen Formel, bei der man $K = 0,0125$ setzt, genügt also nicht, besonders für sehr verdünnte Lösungen. Der begangene Fehler ändert die Kurve der molekularen Erniedrigung und hebt sie merklich am Anfange“.

„Die korrekten molekularen Erniedrigungen, welche $S = 0^{\circ}$ entsprechen, ändern sich mit der Koncentration sehr verschieden für das Chlornatrium und den Alkohol. Beim Chlornatrium erleiden die korrekten molekularen Erniedrigungen eine schnelle Zunahme, wenn die Verdünnung sehr gross wird, und sie streben der Grenze 37,4 zu, in Uebereinstimmung mit der Ionisations-Theorie von Arrhenius. Bei den Alkohollösungen bleiben die korrekten molekularen Erniedrigungen stets gleich 18,3; sie haben also einen konstanten und von der Verdünnung unabhängigen Werth. Diese wichtige Thatsache, welche gleichfalls mit den Voraussagungen von Arrhenius übereinstimmt, war noch nicht in so scharfer Weise nachgewiesen, hingegen war das Ergebniss bezüglich der Kochsalzlösung von Raoult bereits 1896 beobachtet“.

Allgemeine Resultate.

Den Gesetzen über den osmotischen Druck entsprechend zeigt sich auch bei den Gefrierpunktserniedrigungen, dass dieselben nur für verdünnere Lösungen Giltigkeit besitzen, mit Zunahme der Koncentration jedoch entsprechend mehr oder weniger grosse Abweichungen zeigen. Eine

ausführliche Abhandlung hat R. A begg¹⁾ hierüber veröffentlicht. Erwähnt sei, dass sich die Gefrierpunktsdepression zweier gleichzeitig gelösten Stoffe als beträchtlich grösser erweist, wie die Summe der jedem einzelnen zukommenden Depression.

In Betreff des Molekulargewichts anorganischer Salze wurden folgende Beobachtungen gemacht:

A. Werner²⁾ fand das für CuCl_2 und CoCl_2 in Pyridinlösung nach der Gefrierpunktmethode der Formel entsprechend. N. Castoro³⁾ beobachtete dasselbe für Urethanlösung bei HgCl_2 , AgNO_3 , Co_2Cl_4 , Cu_2Cl_4 , CdCl_2 , ZnCl_2 , MnCl_2 . Nur bei der letzteren machte sich mit steigendem Gehalte Polymerisation bemerkbar.

Bei den wässrigen Lösungen der Elektrolyte macht sich natürlich die elektrolytische bzw. hydrolytische Dissociation geltend und vermehrt entsprechend die Moleküle. Doch müssen diese Resultate nicht allzusehr von den durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit gewonnenen abweichen.

Die Beobachtungen von H. C. Jones und V. J. Chambers⁴⁾, welche die abnormen Gefrierpunktserniedrigungen bei den Chloriden von Calcium, Strontium, Baryum, Magnesium und Kadmium betreffen, ergaben, dass die vier ersten sämtlich ein Minimum der Erniedrigung aufweisen, das zwischen $N/_{10}$ bis $N/_{15}$ gelegen ist, während beim Kadmiumchlorid die molekulare Gefrierpunktserniedrigung von der konzentriertesten Lösung zur verdünntesten stetig abnahm. Bei den Bromiden zeigte sich dasselbe. Auch gaben die betreffenden Körper in den sehr konzentrierten Lösungen eine Gefrierpunktserniedrigung, die ebenso gross oder grösser war als die theoretische Erniedrigung bei vollkommener Dissociation der Salze.

Die Untersuchung der Leitfähigkeit bei dem Minimum der Gefrierpunktserniedrigung ergab ein vollständig normales Verhalten: die Leitfähigkeit nahm kontinuierlich mit steigender Verdünnung ab und zeigte ein stetiges Anwachsen der Dissociation.

Das abnorme Verhalten der konzentrierten Lösungen führen Jones und Chambers auf komplexe Hydrate zurück, das bei den $N/_{10}$ — $N/_{5}$ Lösungen vermögen sie nicht zu erklären.

Einige anorganische Chloranhydride, wie POCl_3 , SOCl_2 , POBr_3 , PSCl_3 , S_2Cl_2 , CrO_2Cl_2 , SO_2Cl_2 zeigen sich in CCl_4 , C_6H_6 ,

1) R. A begg, Zeitschr. physik. Ch. **15**, 209, 1895; **20**, 207, 1896; vgl. auch P. R. Lewis, *ibid.* **15**, 365, 1895; F. M. Raoult, *ibid.* **20**, 601, 1896; H. E. Loomis, *Wiedem. Ann.* **57**, 495, 1896; Zeitschr. physik. Ch. **32**, 3, 1900; **37**, 407, 1901; H. Goldschmidt u. O. Girard, *Ber.* **29**, 1224, 1896.

2) A. Werner, Zeitschr. anorg. Ch. **15**, 1,

3) N. Castoro, *Gazz. chim. ital.* **28**, II, 317, 1898.

4) H. C. Jones u. V. J. Chambers, *Americ. Chem. Journ.* **23**, 89, 1900.

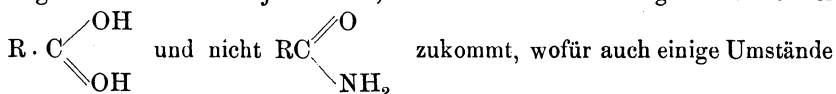
CS_2 , CHCl_3 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ nach der kryoskopischen und der Siedepunktmethode theilweise anormal, wie die Untersuchungen von G. Oddo und E. Serra¹⁾ ergeben haben.

Bereits seit längerer Zeit sind abnorme Gefrierpunkterniedrigungen bei organischen Verbindungen bekannt geworden²⁾.

Ein abnormes kryoskopisches Verhalten tritt erstens dann auf, wenn gelöste Substanz und Lösungsmittel eine ähnliche Konstitution besitzen. So verhält sich z. B. das dem Benzol chemisch nahestehende Thiophen, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$, in einer Lösung von Benzol, dagegen zeigt das Dithiényl, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S} - \text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, im Benzol keinerlei kryoskopische Abweichungen. Dies ist jedoch der Fall im Diphenylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Bei derartig verwandten Körpern hat sich die Neigung zum Zusammenkrystallisiren gezeigt, indem sich beim beginnenden Erstarren der Lösung ein Gemisch ausscheidet, das als eine feste Lösung des gelösten Körpers im Lösungsmittel anzusehen ist.

Eine zweite Gruppe von Ausnahmen betrifft die hydroxylhaltigen Verbindungen. Auch hier treten bei Anwendung von Lösungsmitteln indifferenten Charakters, wie Benzol, Naphtalin, Phenanthren und anderen abnorme Erscheinungen ein, während in Lösungen von Säuren, Phenolen u. s. w. die Hydroxylverbindungen normale Erniedrigungen des Erstarrungspunktes hervorrufen, gerade so wie hydroxylfreie Substanzen. Hierbei spielt die Konzentration eine grosse Rolle, indem bei sehr starker Verdünnung die meisten Hydroxylverbindungen normale Molekulargewichtswerthe zeigen.

Von Interesse ist das Verhalten der Säurederivate primärer organischen Basen, die ebenfalls das typische Verhalten der Alkohole zeigen. Nimmt man jedoch an, dass diesen Verbindungen die Formel



sprechen, so gehören diese Verbindungen zu der zweiten Gruppe der hydroxylhaltigen Körper.

Als allgemeines Resultat findet Auwers, dass Hydroxyl im gelösten Körper Anomalie hervorruft und Hydroxyl im Lösungsmittel dieselbe wieder aufhebt. Ferner, dass Halogen in den Phenolen eine untergeordnete Rolle spielt, im Lösungsmittel dagegen einen ausserordentlichen Einfluss und zwar im Sinne einer wesentlichen Steigerung des

¹⁾ G. Oddo u. E. Serra, Gazz. chem. ital. **29**, II, 318, 1899.

²⁾ Vgl. hierzu K. Auwers, Zeitschr. physik. Ch. **12**, 689, 1894; **15**, 33, 1895; **18**, 595, 1895; **22**, 170, 1897; **23**, 449, 1897; K. Auwers u. K. Orton, *ibid.* **2**, 337, 1896; vgl. auch G. Biilert, *ibid.* **8**, 344, 1891, G. Bodländer, *ibid.* **21**, 378, 1896.

Anomalisierungsvermögens ausübt. Bei der Nitrogruppe zeigt sich das umgekehrte Verhalten.

Ausnahmen bei den hydroxylhaltigen Verbindungen finden sich nach Auwers bei denjenigen Alkoholen und sonstigen aliphatischen Hydroxylkörpern, bei denen sich das Hydroxyl an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom befindet. Derartige Körper verhalten sich wie hydroxylfreie, d. h. normal. Obwohl z. B. dem Formyl- oder

richtiger Oxymethylenkampfer sicher nicht die Formel C_8H_{14} $\begin{matrix} \nearrow CH-CHO \\ | \\ \searrow CO \end{matrix}$, sondern C_8H_{14} $\begin{matrix} \nearrow C=CHOH \\ | \\ \searrow CO \end{matrix}$ zukommt, wird das Vorhandensein einer

Hydroxylgruppe kryoskopisch in keiner Weise angezeigt.

Als dritte sich abnorm verhaltende Gruppe sind die Säuren anzusehen. Ihre kryoskopischen Kurven zeigen ein regelmässig wiederkehrendes Bild: sie steigen rasch an und nähern sich schnell einem Maximum, das etwa dem doppelten Molekulargewicht entspricht. Der weitere Verlauf der Kurve erfolgt dann annähernd horizontal. Diese Verbindungen existieren also als Doppelmoleküle und zerfallen nur bei sehr weitgehender Verdünnung.

Aehnlich verhalten sich die Oxime, jedoch scheinen hier auch Ausnahmen vorhanden zu sein.

Von besonderem Interesse ist die vierte Gruppe, die der Phenole. Phenol selbst verhält sich wie Alkohol. Jedoch kann man von einem bestimmten kryoskopischen Verhalten aller Phenole nicht sprechen. Vielmehr haben die Untersuchungen von Auwers¹⁾ im Benzol und speciell im Naphthalin auffallende Ergebnisse gehabt, die unter den einzelnen Lösungsmitteln beschrieben sind.

Das Studium der folgenden Systeme von Substanzen ähnlicher Konstitution:

1. p-Oxy- und p-Amidoazobenzol in Azobenzol,
2. o-m-p-Nitrophenol und -Nitranilin in Nitrobenzol,
3. Dinitro-2.4-phenol und -anilin in m-Dinitrobenzol,
4. p-Oxy- und p-Amidoacetophenon in Acetophenon,
5. p-Oxybenzophenon in Benzophenon,
6. p-Xylidin in p-Xylol,
7. Triphenylkarbinol im Triphenylmethan,
8. Glykolsäure in Essigsäure,

1) Auch K. Auwers, Zeitschr. physik. Ch. **30**, 300, 1899.

durch F. Garelli und F. Calzolari¹⁾ zeigten, dass ausser den Substitutionsunterschieden, welche die Bildung fester Lösungen ermöglichen, auch die Stellung der betreffenden Substituenten in der Molekel von solchem Einfluss ist, dass feste Lösungen dort ausbleiben, wo sie nach der Substitutionsverschiedenheit allein zu erwarten sind.

Weitere Untersuchungen über Menthol-Thymol, Dibenzyl-Stilben, Dibenzyl und Azobenzol, sowie Benzylidenanilin, Benzylanilin, Hydrazobenzol sind ebenfalls von F. Garelli und F. Calzolari²⁾ ausgeführt worden.

Hinsichtlich der Hydroxylverbindungen sei in Bezug auf Benzollösungen noch erwähnt, dass dieselben bei sehr grosser Verdünnung wohl normale Werthe erwarten lassen, dass aber bei höheren Konzentrationen immer stärker hervortretende Molekularassoziationen auftreten. Folgende von E. Beckmann³⁾ aufgestellte Tabelle wird dies zeigen:

Proc.-Gehalt.	Erniedrigung.	Molekulargew.
1. Aethylalkohol, $C_2H_5OH = 46$.		
0,164	0,175	45,9
0,494	0,480	50,4
1,088	0,875	60,9
2,290	1,360	82,5
3,483	1,705	100
5,811	2,220	128
8,843	2,725	159
14,63	3,445	208
22,58	4,180	265
32,45	5,000	318
2. Borneol, $C_{10}H_{18}O = 154$.		
0,428	0,140	150
1,213	0,385	154
2,789	0,835	164
4,602	1,285	175
6,913	1,765	192
11,01	2,475	218
14,00	2,950	232
(Erniedrigung der gesättigten Lösung = 3,565)		

1) F. Garelli u. F. Calzolari, Gazz. chim. ital. **29**, II, 357, 1899; Ref. Zeitschr. physik. Ch. **35**, 113, 1900.

2) F. Garelli u. F. Calzolari, Gazz. chim. ital. **29**, II, 258, 1899.

3) E. Beckmann. Zeitschr. physik. Ch. **2**, 715, 1888.

3. Benzhydrol, $(C_6H_5)_2CHOH = 184$.

1,054	0,285	181
2,605	0,670	191
4,138	1,013	200
8,501	1,820	229
13,47	2,575	256
16,81	3,045	272

4. Phenol, $C_6H_5OH = 94$.

0,337	0,115	144
1,199	0,385	153
2,481	0,755	161
3,970	1,155	168
7,980	2,070	188
17,29	3,795	223
26,77	5,205	252

5. Benzoësäure, $C_6H_5COOH = 122$.

0,268	0,060	219
0,567	0,125	223
1,444	0,310	228
2,603	0,550	232
4,725	0,983	236

6. Essigsäure, $CH_3COOH = 60$.

0,465	0,208	110
1,195	0,510	115
2,321	0,970	117
4,470	1,790	122
8,159	3,105	129
15,18	5,290	141
22,80	7,300	153.

Bei den Oximen treten, wie die betreffenden Kurven zeigen, wahrscheinlich Doppelmoleküle auf. Bei Ersatz der Hydroxylgruppe durch ein Alkohol- oder Säureradikal werden die Erscheinungen sofort normal.

In Eisessig zeigen alle diese Stoffe nahezu normal. Bei Benzoësäureanhydrid findet ein etwas stärkeres Ansteigen statt.

Anormal in Benzol verhält sich auch das Pyrrol¹⁾, Thiophen, Furfur, Pyridin, Anilin. Tribromphenol ist normal.

1) G. Magnanini, Zeitschr. physik. Ch. **3**, 348, 1890: E. Paternó, Gazz. chim. **19**, 1889; Ref. Zeitschr. physik. Ch. **5**, 94, 1890.

Bei der Untersuchung des kryoskopischen Verhaltens der substituirten Phenole in Naphtalin erhielt K. Auwers ¹⁾ folgende Resultate:

a) O-substituirte Phenole verhalten sich kryoskopisch normal, para-substituirte anormal. Metaderivate stehen in der Mitte, nähern sich jedoch meist mehr den Paraverbindungen.

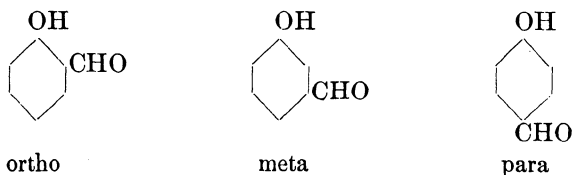
b) Unter den bisher untersuchten Substituenten übt die Aldehydgruppe, CHO den stärksten Einfluss aus; es folgt die Karboxalkylgruppe, CO₂R, darauf die Nitrogruppe NO₂; schwächer wirken Halogene, am schwächsten Alkyle.

c) Die Wirkung des o-Substituenten ist ceteris paribus stärker als die der Meta- oder Parasubstituenten bei mehrfach substituirten Verbindungen.

Weiterhin bearbeitete K. Auwers ²⁾ im Vereine mit F. H. Bette-ridge, W. Bartsch, M. Dohrn und H. M. Smith auch das Verhalten der Oxyketone in Naphtalin, der Nitroverbindungen in Naphtalin, ausserdem stellte er Versuche in Oxalsäuredimethylester und p-Azoanisol als Lösungsmittel an. Letztere Verbindung ist auch von R. Schenck ³⁾ bereits als Lösungsmittel angewendet worden.

Von Auwers wurde folgende Beobachtung gemacht:

„Der Einfluss der Stellung der Substituenten tritt besonders stark bei den drei Monoxybenzaldehyden zu Tage:



Im folgenden sind die Molekulargewichtswerthe zusammengestellt, welche bei der Untersuchung einer 1, 5 und 8 %igen Lösung der drei Aldehyde gefunden werden:

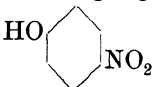
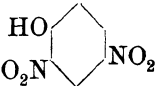
	1 Proc.	5 Proc.	8 Proc.
ortho	125	128	131
meta	134	175	210
para	150	225	275.

Das wahre Molekulargewicht ist 122. Konstruirt man aus diesen Zahlen die entsprechenden Kurven, so findet man, dass die Kurve der Ortho-Verbindung nahezu horizontal verläuft, die des Metaderivates ziemlich, die der Paraverbindung sehr steil ansteigt.“

1) K. Auwers, Zeitschr. physik. Ch. **18**, 595, 1895.

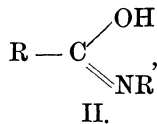
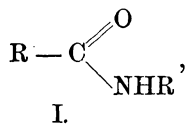
2) K. Auwers, Zeitschr. physik. Ch. **32**, 39, 1900.

3) R. Schenck, ibid. **25**, 337, 1898; **27**, 167, 1898; **28**, 280, 1899.

„Als Beleg für die dritte Regel genügt es anzuführen, dass das stark abnorme p-Nitrophenol, , durch den Eintritt einer zweiten Nitrogruppe in Orthostellung zum Hydroxyl in das kryoskopisch vollständig normale Dinitrophenol, , verwandelt wird. Die orthoständige Nitrogruppe vernichtet also den Einfluss der paraständigen.“

Im allgemeinen sind die für die Phenole festgestellten Gesetzmässigkeiten auch für die Anilide gültig. Auwers wies ferner auf das abnorme Verhalten des Acetanilids und der ihm isomeren Toluide in Naphthalinlösung hin. In Diphenylamin und auch in p-Toluidin giebt Acetanilid bei geringen Konzentrationen nach meinen nicht publicirten Untersuchungen gute Resultate.

Bei der Untersuchung der Säureamide stellte K. Auwers¹⁾ fest, dass hier ebenfalls Anomalien auftreten können, und zwar in Benzol und Naphthalinlösung in höherem Grade als bei den Phenolen. Die Anomalie verschwindet jedoch, wenn ein Anilid in Nachbarstellung zur Imidogruppe einen stark negativen Substituenten enthält. Die weitere Untersuchung ergab Resultate, die für die Bevorzugung der folgenden Formel I für gewisse Säureamide sprach gegenüber der Formel II.



Ueber die Anwendung des Anilins in der Kryoskopie machen G. Ampola und C. Rimatori²⁾ Mittheilungen. Die Gefrierpunkts-erniedrigungen mit sorgfältig gereinigtem Anilin (Schmelzp. $-5,96^{\circ}$) ergeben als Molekularerniedrigung $58,7^{\circ}$. Die Schmelzwärme ist nicht bekannt. Hinsichtlich der dissociirenden Kraft entspricht es den saueren Lösungsmitteln. Alkohole und Valeriansäure zeigen bis in ziemlich hohe Konzentrationen normale Erniedrigungen. Toluol, Benzaldehyd, Dimethylanilin, Chinolin, Toluidin, Koniin, Kaprylalkohol und Diäthylglycerin zeigen eine viel zu hohe Erniedrigung. Dies Verhalten ist um so merkwürdiger, als beim Benzaldehyd die zu grosse Molekulardepression von 84° mit steigender Konzentration zunimmt (bis 118°). Da die aus der Gefrierkonstante berechnete Schmelzwärme von 24,3 Kal. den für die

1) K. Auwers, Zeitschr. physik. Ch. **12**, 689, 1893; **15**, 33, 1894; **23**, 449, 1897; **30**, 529, 1899.

2) G. Ampola u. C. Rimatori, Gazz. chim. ital. **27**, I, 35, 1897; Ref. Zeitschr. physik. Ch. **27**, 183, 1898.

meisten organischen Verbindungen zwischen 20 und 30 Kal. liegenden Werthen entspricht, ist dies Verhalten besonders auffallend.

Ueber die Anwendung des Dimethylanilins haben ebenfalls G. Ampola und C. Rimatori¹⁾ Versuche angestellt. Das Dimethylanilin schmolz bei $-1,96^{\circ}$, die Molekulardepression ergab sich als Mittelwerth zu 58° , die latente Schmelzwärme würde sich hiernach zu 26 Kal. berechnen. Die dissociirende Kraft des Dimethylanilins ist viel kleiner als die des Anilins. Die Alkohole polymerisiren sich, indem sie bis über zehnfach zu geringe Depressionen bei steigender Koncentration zeigen. Kaprylalkohol giebt im Gegensatz zu dem Verhalten in Anilin nur bei sehr geringer Koncentration fast die doppelte der normalen Erniedrigung. Phenole verhalten sich annähernd normal. Säuren zeigen sich etwas polymerisirt; bei Ameisensäure bis zum achtfachen Molekulargewicht. Valeriansäure zeigt bei geringen Koncentrationen eine Dissociation, dann eine Polymerisation. Aehnlich verhält sich Chinolin.

Konstitutionsbestimmung auf kryoskopischem Wege.

Durch die Arbeiten von Beckmann²⁾ und Auwers³⁾ ist eine Konstitutionsbestimmung auf kryoskopischem Wege ausgebildet worden, welche noch reiche Früchte zu tragen berufen ist. Die betreffenden Resultate sind hinsichtlich der Alkohole, Phenole u. s. w. vorher schon ausführlicher besprochen worden. Hier seien nun noch folgende Beobachtungen mitgetheilt.

Bei der Untersuchung der Alkohole hat sich ergeben, dass im allgemeinen primäre Alkohole die am stärksten ansteigenden kryoskopischen Molekelkurven bilden, sekundäre weniger und tertiäre noch weniger. Dies zeigt sich um so deutlicher, je höher das Molekulargewicht ist⁴⁾. Primäre Alkohole neigen also am meisten zu der Bildung von Molekularassocationen, auch bei sekundären und tertiären Alkoholen zeigt sich dies in den niederen Reihen, nimmt jedoch mit Erhöhung des Molekulargewichts ab.

Die Untersuchungen von W. Biltz⁵⁾ in der Terpenreihe ergaben folgende Resultate:

1. Die hydroxylfreien Körper der Terpenreihe unterscheiden sich scharf dadurch von den hydroxylhaltigen, dass sie ausnahmslos normale Molekelkurven geben.

2. Karvenon ist als Keton aufzufassen.

1) G. Ampola u. C. Rimatori, Gazz. chim. ital. **27**, I. 51, 1897; Ref. Zeitschr. physik. Ch. **27**, 183, 1898.

2) G. Beckmann, Zeitschr. physik. Ch. **2**, 638, 715, 1888.

3) K. Auwers; *ibid.* **12**, 689, 1893; **15**, 33, 1894; **18**, 595, 1895; **21**, 337, 1896.

4) W. Biltz, Zeitschr. physik. Ch. **27**, 541, 1898; **29**, 263, 1899.

5) W. Biltz, *ibid.* **27**, 529, 1898.

3. Die primären Alkohole der Terpenreihe zeigen in konzentrierten Lösungen die stärkste Association; die sekundären etwas weniger; noch etwas weniger die tertiären Alkohole.

4. Die kryoskopischen Kurven von Borneol und Isoborneol sind scharf unterschieden. Die erste ist die Kurve eines sekundären Alkohols.

c) Bestimmung nach der Siedepunktmethode.

Theorie. In derselben Beziehung zu dem osmotischen Druck wie die Gefrierpunktserniedrigungen stehen auch die Dampfdruckverminderungen bezw., was dasselbe ist, die Siedepunktserhöhungen, welche durch Auflösen anderer Substanzen in einer Flüssigkeit bewirkt werden. Auch diese Erscheinungen sind zuerst von M. Raoult¹⁾ empirisch erkannt worden. Die theoretische Ableitung ist wiederum von J. H. van't Hoff²⁾ ausgeführt worden.

Raoult folgerte aus seinen Beobachtungen, dass die molekulare Dampfdruckverminderung für dasselbe Lösungsmittel konstant ist und gleich dem 100. Theil des Molekulargewichts desselben ist.

Van't Hoff gelangte auf thermodynamischem Wege zu demselben Ergebniss, dass $d = \frac{m}{100}$.

Lösungsmittel.	Molekulargewicht.	Molekulare Dampfdruckveränderung.
Wasser	18	0,185
Chlorphosphor	137,5	1,49
Schwefelkohlenstoff	76	0,80
Chlorkohlenstoff	154	1,62
Chloroform	119,5	1,30
Amylen	70	0,74
Benzol	78	0,83
Jodmethyl	142	1,49
Brommethyl	109	1,18
Aether	74	0,71
Aceton	58	0,59
Methylalkohol	32	0,33

Nach den Untersuchungen von Sv. Arrhenius³⁾, bezw. E. Beckmann⁴⁾ lässt sich die molekulare Siedepunktserhöhung d nach folgender

1) M. Raoult, Compt. rend. **103**, 1125, 1886; **104**, 1430, 1887.

2) J. H. van't Hoff, Zeitschr. physik. Ch. **1**, 493, 1887.

3) Sv. Arrhenius, Zeitschr. physik. Ch. **4**, 550, 1899.

4) E. Beckmann, Zeitschr. physik. Ch. **40**, 144, 1902; vgl. hierzu J. H. van't Hoff, Ber. **27**, 14, 1894.

Formel aus dem Siedepunkt des Lösungsmittels in absoluter Zählung $= T$ und der Verdampfungswärme des Lösungsmittels für 1 g $= W$ berechnen nach der Formel:

$$d = 0,02 \frac{T^2}{W}$$

Dieselbe entspricht vollkommen der für die Gefrierpunktserniedrigung abgeleiteten.

In Bezug auf leichtere Ausführbarkeit ist die Ermittlung der Siedepunktserhöhung der Bestimmung der Dampfdruckverminderung weit überlegen. Es sollen deshalb nachstehend nur die ersteren Methoden als besonders wichtig näher besprochen werden.

Die molekulare Siedepunktserhöhung für die bekannteren Lösungsmittel ist nach der Zusammenstellung von E. Beckmann¹⁾ folgende, wobei die Lösung in der Weise hergestellt war, dass je ein Grammmolekül in 100 ccm des Lösungsmittels, bezw. 0,25 g in 25 ccm Lösungsmittel u. s. w. enthalten war.

Lösungsmittel.	Absol. Siedepunkt.	Verdampfungswärme in cal.	Molekulare Siedepunktserhöhung.
Benzol	353,3 ⁰	93,4	26,7 ⁰
Chloroform	334,2	61,0	36,6
Schwefelkohlenstoff	319,2	84,82	23,7
Essigsäure	391,1	121,0	25,3
Aethylalkohol	351,1	214,9	11,5
Aethylacetat	347,6	62,68	26,1
Aethyläther	307,97	90,11	21,1
Aceton	329,3	129,7	16,7
Wasser	373,0	536,35	5,2
Aethylenbromid	404,6	—	63,2
Anilin		—	32,2 ⁰
Phenol		—	30,4 ⁰

Die molekulare Siedepunktserhöhung des Ammoniaks bestimmten E. C. Franklin und C. A. Kraus²⁾ zu 300—340.

E. Beckmann³⁾ empfiehlt für die Siedepunktbestimmungen speciell Aethyläther, da ihn sein grosses Lösungsvermögen, die chemische Indifferenz und die Leichtigkeit, mit welcher die gelösten Substanzen daraus wiedergewonnen werden, vor anderen Lösungsmitteln auszeichnen. Dazu kommen noch Leichtflüchtigkeit und Grösse der Dissociationskraft.

1) E. Beckmann, Zeitschr. **6**, 437, 1890; **8**, 226, 1891.

2) C. A. Franklin u. C. A. Kraus, Ann. Chem. Journ. **20**, 836, 1898.

3) E. Beckmann, Zeitschr. physik. Ch. **6**, 472, 1890.

Nach W. Rose Innes¹⁾ und anderen ist Pyridin ein sehr gutes Lösungsmittel. Es braucht allerdings mehrere Stunden, bis es einen konstanten Siedepunkt angenommen hat, dann aber sind die Ergebnisse befriedigende. Die Konstante ist gleich 29,5 nach den Bestimmungen sowie der Berechnung aus der Verdampfungswärme. Eine Neigung zur Bildung von komplexen Molekeln, insbesondere bei organischen Säuren ist nicht vorhanden.

Die Berechnung erfolgt wie bei der Gefrierpunktmethode einfach nach der Gleichung:

$$t_p : p = t_m : M; M = \frac{t_m p}{t_p}.$$

Die beobachtete Siedepunktserhöhung t_p verhält sich zu dem Gewicht der angewandten Substanz p in 100 ccm Lösungsmittel wie die molekulare Gefrierpunktserniedrigung t_m zu dem Molekulargewicht M .

Bestimmung mit dem Beckmann'schen Apparat.

Als der am weitesten verbreitete Apparat zur Bestimmung der Siedepunktserhöhung ist der von E. Beckmann²⁾ anzusehen, der in nebenstehender Figur 49 abgebildet ist, und der soeben noch einige Veränderungen erfahren hat. Die neueste Form ist in der Zeitschrift für physikalische Chemie 1902 beschrieben. Auch hier kommt ein gleiches Thermometer zur Verwendung, wie bei der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung.

„Der Apparat besteht aus dem Siedegefäß A, welches zwei seitliche Tuben t_1 und t_2 besitzt. t_1 dient zum Einbringen der Substanz, t_2 zum Einführen eines inneren Kühlers K. Das Siedegefäß A setzt sich nach unten bis über den angepassten Ausschnitt einer Asbestpappe L fort und ruht mit dem Boden auf einem darunter liegenden Drahtnetze D. Unterhalb des Verschlusspfropfens r wird das Siederohr durch eine gewöhnliche Stativklammer N gehalten. Drahtnetz und Asbestpappe ruhen auf einem Stativringe. Zum Schutze gegen äussere Abkühlung dient der Glaszylinder G, den man durch Absprengen eines Lampencylinders erhalten kann, und der nach oben durch eine dünne Glimmerplatte oder eine Platte aus anderem Material (Glas, Asbestpapier u. s. w.) abgeschlossen wird. Die punktierten Fortsetzungen des Siedegefäßes A und des seitlichen Tubus t_1 stellen den Apparat dar, wie er zu Versuchen mit Substanzen, welche die Stopfen angreifen, modificirt werden kann. Der Tubus t_1 kann auch ganz fortfallen. Bei Substanzen, welche über 100° sieden, genügt

1) W. Rose Innes, Jour. Chem. Soc. **1901**, 761.

2) G. Beckmann, Zeitschr. physik. Ch. **7**, 539, 1889; **8**, 224, 1891; **15**, 664, 1894; **21**, 245, 1896; **40**, 129, 1902; vgl. ferner P. Fuchs, *ibid.* **22**, 72, 1897.

blosse Luftkühlung. An dem seitlichen Tubus t_2 ist für alle Fälle ein punktirt gezeichnetes Chlorcalciumrohr C vorgesehen, wo hygroskopische Substanzen untersucht werden, oder wo die Temperatur des Kühlwassers unter dem Taupunkt der Luft liegt.“

Als Füllmaterial verwendet man am besten Platintetraëder aus Platinblech, von denen jedes etwa 0,25 g wiegt. Eine Uebererhitzung wird dadurch vermieden, dass man Füllmaterial in Portionen von etwa 2 g nachfüllt, sobald die Flüssigkeit siedet. Man giebt so lange Füllmaterial zu, bis weitere Zusätze eine Erniedrigung des Siedepunktes um höchstens $\frac{1}{100}^\circ$ hervorrufen. Ueber 16 bis 20 g Füllmaterial werden kaum jemals nöthig sein. Bei nicht zu schweren Flüssigkeiten kann man auch Glas oder Granaten u. s. w. verwenden.

Sehr nothwendig ist die Anwendung sehr reiner Lösungsmittel. Im übrigen geschieht die Ausführung wie bei der Gefrierpunktmethod. Sie vereinfacht sich dadurch, dass man direkt nach Zuführung der Substanz beobachten kann, da sich die Substanzen in der siedenden Flüssigkeit ja reichlicher lösen; doch bedarf es meist einiger Zeit zur Einstellung des Thermometers.

Ueber Erfahrungen bei der Siedepunktbestimmung mit dem Beckmannschen Apparate berichten auch W. Marckwald und A. Chwolles¹⁾.

Sie verwenden zwei nebeneinanderstehende Siedeapparate, von denen der eine mit Wasser, der andere mit der zu untersuchenden wässerigen Lösung beschickt ist, um die Fehlerquelle der Luftdruckschwankungen auszuschliessen, da die Aenderung des Barometerstandes um 0,1 mm bereits eine Verschiebung des Siedepunktes um $\frac{4}{1000}$ Grade bewirkt.

F. Krafft²⁾ empfiehlt den Siedecylinder sorgfältig am unteren Ende mit einem etwa 3—4 cm breiten Streifen aus glattem Asbestpapier zu umgeben, sowie durch festes Eindrücken von Asbest in die Austrittsstelle des

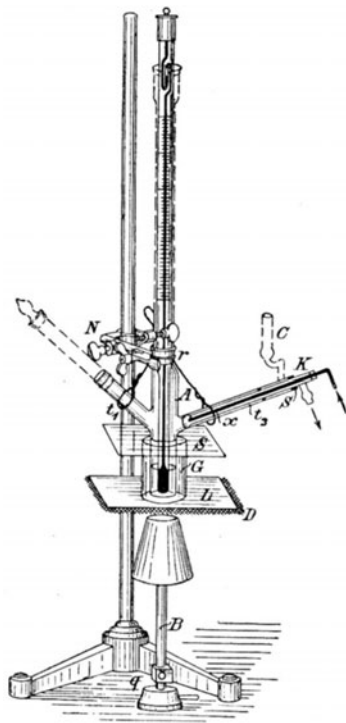


Fig. 49.

¹⁾ W. Marckwald u. A. Chwolles, Ber. **31**, 791, 1898.

²⁾ F. Krafft, Ber. **32**, 1587, 1899.

Siedecylinders aus dem Dampfmantel das Eindringen von Heizgasen zwischen Cylinder und Glasmantel völlig auszuschliessen. Das Herausziehen des nach Beendigung des Versuches sehr fest im Mantel sitzenden Cylinders gelingt unschwer durch Befeuchten des Asbestpapieres. Man heizt mit Hilfe eines Kranzbrenners, dessen volle Wirkung gegen den Boden des äusseren Glasmantels gerichtet wird; ausserdem wird auch unter dem inneren Siedecylinder ein kleiner Bunsenbrenner angebracht. Für die Untersuchungen der wässerigen kolloidalen Lösungen verwendet man zweckmässig eine 12—15 mm hohe Schicht aus grossen Glasperlen, zwischen denen die siedende Kolloidlösung selbst bei grösserer Konzentration cirkulieren kann.

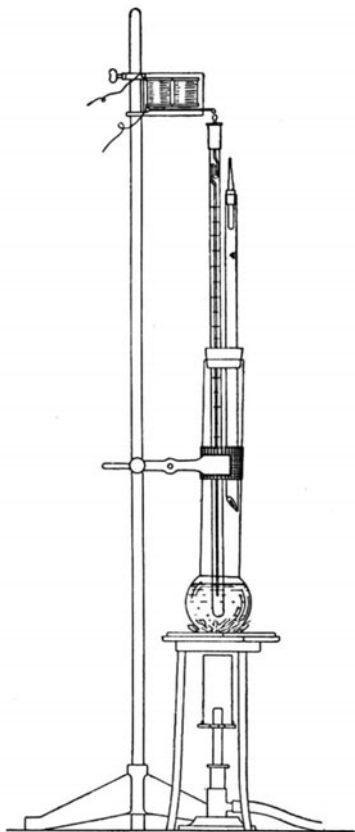


Fig. 50.

Andere Apparate.

Von R. W. Orndorff und F. K. Cameron¹⁾ wird ein Apparat für Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedepunktmethode empfohlen, der in nebenstehender Figur 50 wiedergegeben ist, und dessen Benützung sich aus der Figur ergibt. Am Boden befinden sich Platinschnitzel, die ein möglichst rasches Sieden bewirken und die vor jedesmaligem neuen Gebrauch ausgeglüht werden. An dem Kopf des Thermometers ist ein kleiner elektrischer Hammer angebracht, der die Einstellung des Thermometers möglichst beschleunigt. Die mit dem Apparat erhaltenen Resultate sollen sehr gute sein, doch werden keine Belege gegeben.

Abänderungen der Beckmannschen Siedemethode sind verschiedentlich vorgeschlagen worden. Einige derselben hat Beckmann²⁾ selbst besprochen.

Erwähnt sei hier zunächst die Methode von Sakurai³⁾, der an Stelle des Platinstiftes ein gleichmässiges Sieden bewirkt mit Hilfe des

1) R. W. Orndorff u. F. K. Cameron, *Zeitschr. physik. Ch.* **17**, 637, 1895.

2) E. Beckmann, *Zeitschr. physik. Ch.* **15**, 656, 1894; **40**, 129, 1902.

3) J. Sakurai, *Journ. Chem. Soc.* **61**, 989, 1892.

Dampfes des siedenden Lösungsmittels, welchen er in einem von einem Luftbade umgebenen Kolben erzeugt und dann denselben in die bereits siedende Flüssigkeit einleitet.

W. Landsberger¹⁾ ändert diese Methode in der Weise ab, dass er die Versuchsflüssigkeit einzig durch den eingeleiteten Dampf erwärmt. Die Ermittlung der angewandten Menge Lösungsmittel geschieht durch Wägen des leeren Gefäßes und des nach der Beobachtung des Siedepunktes mit einer gewissen Menge Flüssigkeit beschickten Apparates. Die Differenz ergibt die angewandte Menge des Lösungsmittels.

Nebenstehend ist eine Zeichnung des Apparates (Fig. 51) wiedergegeben, wie derselbe bei Anwendung von Alkohol oder Benzol als Lösungsmittel benutzt wird. *a* ist das eigentliche Siedegefäß; es besteht aus einem ge-

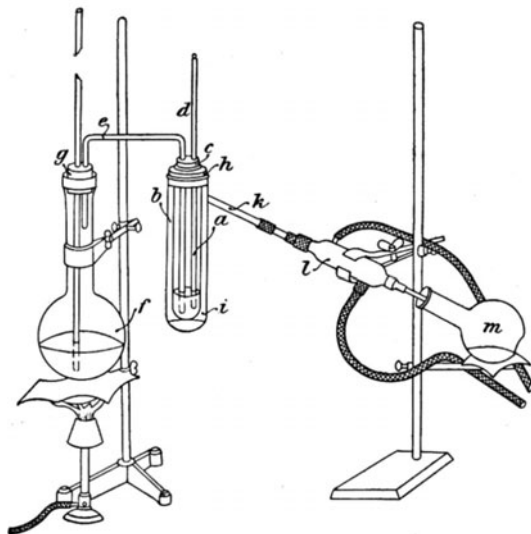


Fig. 51.

wöhnlichen Reagenzglase von 3 cm innerem Durchmesser und 16 cm Höhe, welches in 2 cm Entfernung vom Rande eine Oeffnung *b* besitzt. Es wird durch einen zweifach durchbohrten Kork *c* geschlossen, in dem das Thermometer *d* sowie das unten abgeschrägte Zuleitungsrohr *e* befestigt ist. Letzteres führt den Dampf aus dem Kolben *f* in das Gefäß *a*; von hier aus geht er durch die Oeffnung *b* in das Mantelrohr *i* und von da aus durch das Rohr *h* in den Kühler *l*, wo er kondensirt wird, und in dem Gefäße *m* wird die Flüssigkeit wieder aufgefangen.

¹⁾ W. Landsberger, Ber. **31**, 458, 1898; vgl. auch J. Walker, u. J. S. Lumsden, Journ. Chem. Soc. **1898**, 502.

An Stelle des Beckmann'schen Thermometers, dessen Einstellung eine so lange Zeit beansprucht, und dessen Anwendung bei dem vorhandenen Apparat des grossen Eigengewichtes wegen unvortheilhaft sein würde, wird eine Serie¹⁾ von ca. 22 cm langen, in $\frac{1}{20}^{\circ}$ getheilten Thermometern benützt, welche ein Intervall von ca. 10° umfassen. Derartige Thermometer gestatten besonders unter Zuhilfenahme einer Lupe leicht eine genaue Ablesung auf einige Tausendstel Grade, eine Genauigkeit, die bei Molekulargewichtsbestimmungen für gewöhnliche Laboratoriumszwecke genügt.

Das vorstehend beschriebene Verfahren ermöglicht eine rasche Ausführbarkeit, so dass z. B. elf Molekulargewichtsbestimmungen in vier Stunden ausgeführt werden konnten. Ein Nachtheil liegt höchstens darin, dass man nicht fortgesetzt neue Mengen des zu untersuchenden Körpers zugeben kann, sondern immer wieder andere Versuche anstellen muss, worauf auch Beckmann (l. c.) hinweist. Die beigegebenen Resultate zeigen befriedigende Uebereinstimmung mit den von der Theorie geforderten Werthen.

Der von Landsberger konstruirte Apparat zur Siedepunkterhöhung ist von C. N. Riiber²⁾ modificirt worden (Fig. 52), so dass weniger Lösungsmittel nothwendig ist (ca. 70 ccm), im Nothfalle kann man mit 30 ccm auskommen.

Der ganz aus Glas gefertigte Apparat besteht aus einem Siedekölbchen A aus Jenaer Gerätheglas von 200 ccm Inhalt, in welchem die Dämpfe des Lösungsmittels durch direktes Erhitzen mit einem Bunsenbrenner entwickelt werden; sie dringen durch das vertikale weite Dampfrohr B in das Gefäss C hinein, in welchem sie die Lösung durchströmen, deren Siedetemperatur man bestimmen will, und gehen von diesem in den äusseren Mantel D hinaus und weiter in den Kugelkühler E, von welchem das verdichtete Lösungsmittel durch das Rohr F in das Siedekölbchen zurückkehrt. Durch das Rohr G communicirt das Innere des Apparates mit der Atmosphäre; es wird zweckmässig mit einem Schlauch verbunden, dessen anderes Ende weit von der Flamme entfernt ist. Das genannte Gefäss C, in welchem die Temperatur bestimmt wird, kann mittels eines Schlifses H nach Belieben in den Mantel D eingesetzt oder herausgenommen werden und besteht aus zwei concentrisch in einander angebrachten weiten Röhren; das äussere Rohr ist oberhalb der Schliiffstelle dem inneren angeschmolzen und endet unten in einen runden Boden; das innere Rohr ist oben und unten offen. In der Schliiffstelle des äusseren Rohres ist ein Loch K so angebracht, dass es beim Einsetzen des Ge-

1) Ein Satz derartiger Thermometer wird von A. Kuchler u. Sohn, in Ilmenau zu 18 M. geliefert.

2) C. N. Riiber, Ber. **34**, 1060, 1901.

fässes in den Mantel in Verbindung mit dem Dampfrohre B kommt, wodurch die Dämpfe in den Zwischenraum der beiden Röhren des Gefässes dringen und unten durch die eingefüllte Lösung in das innere Rohr strömen, von welchem sie durch das Loch L in den Mantel D entweichen. Das Thermometer, mittels dessen die Temperatur der Lösung bestimmt wird, und welches durch einen Korkstopfen M in dem Gefäss angebracht wird, ist unten, wo es mit der Flüssigkeit und den Dämpfen in Berührung kommt, massiv, damit das Durchwärmen erleichtert wird, oben aber hohl und mit Milchglasskala versehen. Man kann $\frac{1}{400}^{\circ}$ C. schätzen.

Bei der Bestimmung giebt man 70 cem Lösungsmittel in das Siedekölbehen A. In C bringt man eine bestimmte Menge Lösungsmittel, bestimmt die Siedetemperatur und dann die Siedepunkterhöhung, welche durch die zu untersuchende Substanz bewirkt wird. Die Ablesung geschieht nach der Zeit, welche gemäss dem Versuche mit dem reinen Lösungsmittel für das Durchwärmen des Thermometers als erforderlich gefunden war. Ist also z. B. bei Benzol 5 Minuten für die konstante Einstellung des Thermometers nöthig, so wurde auch bei dem Versuche mit der gelösten Substanz die Temperatur nach 5 Minuten abgelesen und das Gefäss herausgenommen. Allerdings bleibt schon vorher die Quecksilbersäule des Thermometers einige Zeit fest stehen; diese scheinbare Temperaturkonstanz ist jedoch durch zwei entgegengesetzte Bewegungen verursacht, indem das Quecksilber des allmäligen Durchwärmens wegen langsam steigt und anderseits der stattfindenden Kondensation wegen sinkt.

Die mit dem Apparate erhaltenen Resultate sind befriedigend. Die Bestimmung einer Siedepunkterhöhung, bei welcher also erst ein Versuch mit dem reinen Lösungsmittel, dann mit der Lösung und wieder mit dem reinen Lösungsmittel ausgeführt wurde, dauert $\frac{3}{4}$ Stunden.

Der Apparat wird von der Firma Max Stuhl, Berlin NW, Philipstrasse 22 geliefert.

M. Reinganum¹⁾ hat zur Bestimmung von Dampfdruckerniedrigungen auf Veranlassung von W. Nernst einen von Askenasy zur Erklärung des Saftsteigens in den Pflanzen benützten Apparat verwendet, der aus einer kontinuierlichen Flüssigkeitssäule besteht, welche oben durch

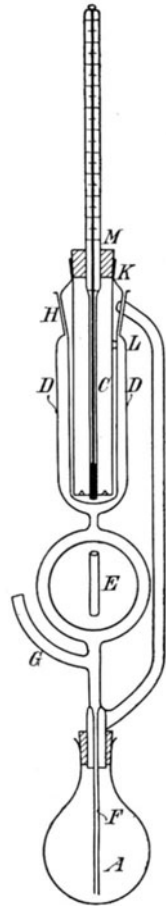


Fig. 52.

1) M. Reinganum, Wied. Ann. 59, 764, 1897.

einen trichterförmigen Gipspfropf verdunstete und hierdurch eine Quecksilbersäule weit über den Atmosphärendruck zu heben vermochte.

Resultate.

Die von F. Krafft¹⁾ im Verein mit seinen Mitarbeitern über die kolloidalen Lösungen ausgeführten Untersuchungen haben ein reiches Beobachtungsmaterial geliefert, das zunächst hier folgen soll.

1. Siedepunktsbestimmungen in Wasser.

a) Fettsaure Salze.

	Substanz auf 100 Th. Wasser.	Scheinbares Mol. Gew.	Berechnetes Mol. Gew.	Ver- hältniss.
Natriumacetat, $C_2H_3O_2Na$,	0,9	50,5	82	0,6
"	25,2	40,3	"	0,5
Natriumpropionat, $C_3H_5O_2Na$,	3,8	51,7	96	0,6
"	19,8	46,2	"	0,5
Natriumkapronat, $C_6H_{11}O_2Na$,	3,5	72,8	138	0,52
"	20,6	77,9	"	0,56
Natriumnonylat, $C_9H_{17}O_2Na$,	3,4	144,1	180	0,8
"	20,4	285,5	"	1,58
Natriumlaurinat, $C_{12}H_{23}O_2Na$,	3,3	474	222	2,13
"	16,1	507	"	2,28
Natriumpalmitat, $C_{16}H_{31}O_2Na$,	16,4	ca. 1060	278	ca. 4
"	25	nähert sich ∞	"	nähert sich ∞ ,
Natriumstearat, $C_{18}H_{35}O_2Na$,	ca. 16	ca. 1500	306	ca. 5
"	27	nähert sich ∞	"	nähert sich ∞ ,
Natriumoleat, $C_{18}H_{33}O_2Na$,	26,5	nähert sich ∞	304	nähert sich ∞ .

b) Ammoniumsalze.

	Substanz auf 100 Th. Wasser.	Scheinb. Mol. Gew.	Berechnet. Mol. Gew.	Verhält- niss.
Ammoniumchlorid, NH_4Cl ,	7,4595	33,2	53,4	0,62
"	33,8355	28,3	"	0,53
Methylammoniumchlorid, $NH_3(CH_3)Cl$.	0,7135	36,0	67,3	0,63
"	7,4939	32,6	"	0,48
Hexadecylammoniumchlorid, $NH_3(C_{16}H_{33})Cl$.	ca. 14	ca. 2900	277,4	ca. 10
"	ca. 28	nähert sich ∞	"	nähert sich ∞

c) Weitere Substanzen.

Rosanilinchlorhydrat, $C_{20}H_{20}N_3Cl_4H_2O$;	4,004	520,6	337	wasserfrei
"	"	8,008	589,9	"
"	"	ca. 12	617	"

1) F. Krafft u. A. Stern, Ber. **27**, 1747 u. 1755, 1894; F. Krafft u. H. Wiglow, Ber. **28**, 2566, 2573, 1895; F. Krafft u. H. Struz, Ber. **29**, 1328, 1896; F. Krafft, Ber. **29**, 1334, 1896; Ber. **32**, 1885, 1596, 1608, 1899.

Methylviolet, $C_{25}H_{30}N_3Cl_8H_2O$	2,5	804,5	407,9 wasserfrei
„ „	10	838,7	„
„ „	ca. 20	870,4	„
Methylenblau, $C_{16}H_{18}N_3SCL_2H_2O$,	ca. 3,0	321	319,8 wasserfrei
„ „	ca. 9,0	492,4	„
„ „	ca. 16	330,5	„
Tannin $C_{14}H_{10}O_{9,2}H_2O$	ca. 2	1587	323
„ „	ca. 26	1626	wasserfrei

2. Siedepunktsbestimmungen in Alkohol.

Dieselben ergeben in vollkommen trockenem Alkohol das stöchiometrische Molekulargewicht. Dagegen führt das im käuflichen Weingeist befindliche Wasser zu Werthen, die beispielsweise das Doppelte des stöchiometrischen Werthes betragen können.

d) Bestimmung aus der Vertheilung zwischen zwei Lösungsmitteln.

Von Berthelot und Jungfleisch¹⁾ wurde experimentell bewiesen, dass ein Stoff zwischen zwei Lösungsmitteln sich ebenso vertheilt, wie im Falle der Absorption eines Gases durch irgend ein Lösungsmittel. Van't Hoff²⁾ und Riecke³⁾ stellten dann fest, dass dieses unter dem Namen Henry bekannte Gesetz nur dann gilt, wenn das Molekulargewicht des Stoffes bei dem Uebergang aus einer in die andere Phase konstant bleibt.

Nernst⁴⁾ zeigte dann, dass, wenn das Molekulargewicht des betreffenden Stoffes in der ersten Phase n mal kleiner ist als das in der zweiten, das Verhältniss der n ten Potenz der Koncentration von der ersten Phase zu der Koncentration der zweiten konstant bleibt.

Von Aulich⁵⁾ und Nernst wurde dann diese Gesetzmässigkeit, welche das potenzierte Henry'sche Gesetz heisst, zur Molekulargewichtsbestimmung verwendet. Weitere Versuche wurden von A. A. Jakowkin⁶⁾ angestellt.

Die Gesetze für die Vertheilung einer Substanz zwischen zwei Lösungsmitteln sind dann von W. Nernst⁷⁾ zur Bestimmung von Molekular-

1) Berthelot u. Jungfleisch, *Ann. chim. et phys.* **4**, 26, 400.

2) J. H. van't Hoff, *Zeitschr. physik. Ch.* **5**, 122, 1890.

3) G. Riecke, *ibid.* **7**, 97, 1891.

4) W. Nernst, *ibid.* **8**, 111, 1891.

5) P. Aulich, *ibid.* **7**, 97, 1891.

6) A. A. Jakowkin, *ibid.* **18**, 585, 1895.

7) W. Nernst, *Zeitschr. physik.* **4**, 150, 383, 1889; **6**, 16, 573, 1890; **8**, 110, 1891, vgl. ferner W. Ostwald bezw. P. Aulich, *ibid.* **8**, 105, 1891

gewichten angewendet worden. Die für die Dampfdruckverminderung zwischen zwei Flüssigkeiten A und B geltende Bestimmung ist in der Gleichung

$$\frac{f - f_1}{f_1} = \frac{n}{n_1}$$

wiedergegeben, in der f der Dampfdruck der reinen Flüssigkeit A, f_1 der Dampfdruck der Lösung des fremden Stoffes ist, n die Anzahl der Molekeln des gelösten Stoffes und n_1 die Anzahl der Molekeln des Lösungsmittels bedeuten. Ersetzt man die Dampfdrucke durch die Löslichkeiten, so gilt dieselbe Gleichung für die Verminderung der Löslichkeit von A in B durch Auflösen des fremden Stoffes, wenn an Stelle von f die Löslichkeit l der reinen Flüssigkeit A in B und an Stelle von f_1 die Löslichkeit l_1 von A in B nach Zusatz des fremden Stoffes gesetzt wird. Wir erhalten dann:

$$\frac{l - l_1}{l_1} = \frac{n}{n_1};$$

und es gilt der Satz: Die relative Löslichkeitsverminderung, welche ein Lösungsmittel gegenüber einer zweiten Flüssigkeit durch Zusatz eines fremden Stoffes erfährt, ist gleich dem Verhältniss der Anzahl der gelösten Molekeln des fremden Stoffes zur Anzahl der Molekeln des Lösungsmittels.

Setzen wir

$$\begin{aligned} m_1 &= \text{Molekulargewicht des Lösungsmittels A,} \\ a_1 &= \text{angewandte Mengen von A in Grammen,} \\ n_1 &= \text{Anzahl der Molekeln} = \frac{a_1}{m_1}, \\ m &= \text{Molekulargewicht des gelösten Stoffes,} \\ a &= \text{Gewicht desselben,} \\ n &= \text{Anzahl der Molekeln} = \frac{a}{m}. \end{aligned}$$

Wir erhalten dann durch Einsetzen dieser Werthe in obige Gleichung für m

$$m = \frac{m_1}{a_1} \cdot \frac{a l_1}{l - l_1}.$$

Nernst hat die betreffenden Versuche mit Baldriansäure ausgeführt. Er schüttelte 5 ccm Baldriansäure bei 13° mit 10 ccm Wasser und titrirte hiervon 2 ccm. Alsdann löste er bestimmte Mengen fremder Stoffe in Baldriansäure, wiederholte den Versuch in gleicher Weise und untersuchte, um wie viel die Löslichkeit der Baldriansäure abgenommen hatte. Das Molekulargewicht der Baldriansäure ist gleich 102 = m_1 ,

$a_1 = 5 \text{ ccm} = 4,13 \text{ g}$, die Löslichkeit l der reinen Baldriansäure in Wasser war $= 10,48$. Nach Einsetzen dieser Werthe ergab sich die Gleichung:

$$m = 24,5 \frac{a_1}{10,48 - l_1}.$$

Es war also nur noch die Löslichkeitsverminderung zu ermitteln, welche die Baldriansäure durch Zufügen der anderen Stoffe erlitt.

Die für die einzelnen Verbindungen erhaltenen Werthe sind in Anbetracht der Schwierigkeit der Untersuchung als befriedigend anzusehen, indem ja eben auch immer eine geringe Löslichkeit des fremden Stoffes in Wasser und umgekehrt vorhanden ist und ausserdem auch sonst leicht Versuchsfehler bei den geringen Mengen der angewandten Substanz zu erwarten sind. Einige der erhaltenen Werthe seien nachstehend gegeben:

	a	l_1	m	
			gefund.	theoret.
Benzol	{ 0,182	9,90	75	78
	{ 0,431	9,39	89	
Chloroform	0,150	10,17	118	119,5
Menthol	0,246	10,11	161	156
Kampher	{ 0,160	10,18	132	152
	{ 0,970	8,81	123	
Xylol	0,376	9,76	122	106
Stearinsäure	0,165	10,34	291	284.

Anstatt die Baldriansäure titrimetisch zu ermitteln, lässt sich dies auch mit Hilfe des Gefrierpunktapparates, in dem ja die Löslichkeit hier aus der Gefrierpunktsdepression leicht abgeleitet werden kann. Auch diese Versuche sind von Nernst ausgeführt worden und haben befriedigende Resultate ergeben.

Erwähnt sei, dass sich diese Verhältnisse mitunter sehr verschieben können und namentlich bei Elektrolyten, wie A. Hantzsch beobachtete.

e) Berechnung des Molekulargewichtes aus dem Reibungskoeffizienten in Lösungen¹⁾.

Bei den Elektrolyten lässt sich der Reibungskoeffizient auf elektrischem Wege aus den Wanderungsgeschwindigkeiten bestimmen, bei anderen Verbindungen aus dem Diffusionsquotienten.

Wie nun H. Euler²⁾ ausführte, soll die Reibung eines Grammoleküls ungefähr proportional sein der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht der betreffenden Körper, vorausgesetzt, dass das Molekularvolum

¹⁾ W. Nernst, Nachr. k. Ges. Wiss. Göttingen 1900, 68.

²⁾ H. Euler, Zeitschr. physik. Ch. 25, 536, 1898.

nicht allzu sehr variirt. Bei bekannten Stoffen zeigt sich eine sehr gute Uebereinstimmung. Für verschiedene grosse Molekularkomplexe erhielt er folgende Werthe:

Gummi	1750
Gerbsäure	2730
Eiweiss	7420
Karamel	13200.

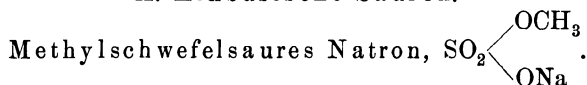
f) Bestimmung der Basicität der Säuren aus der elektrischen Leitfähigkeit ihrer Natriumsalze.

W. Ostwald¹⁾ hat zuerst auf die Gesetzmässigkeiten hingewiesen, welche sich ergeben, wenn die molekularen Leitfähigkeiten der Alkalisalze ein-, zwei- und dreibasischer Säuren zwischen den Verdünnungen von 32 Liter und 1024 Liter mit einander verglichen werden. Hierbei beträgt der Zuwachs der molekularen Leitfähigkeit für die Natronsalze einbasischer Säuren 10 bis 13, zweibasischer etwa das Doppelte, nämlich 19 bis 25 und schwacher dreibasischer Säuren das Dreifache, nämlich 28 Einheiten. Die Unterschiede sind so ausgeprägt, dass sie sehr wohl zur Unterscheidung ein- und mehrbasischer Säuren verwerthet werden können. Ausser von Ostwald sind auch von Walden²⁾ Versuche über diesen Gegenstand angestellt worden. Die Erweiterung des obigen Satzes auf mehrsaurige Basen ist nicht ohne Ausnahmen möglich.

Nachstehend seien einige Beispiele der elektrischen Leitfähigkeit der Natronsalze verschiedener Säuren gegeben, aus denen die Bestätigung der oben angeführten Regel sich ergibt. Bei der Bezeichnung der Säuren sind die Kohlenstoffatome des Pyridinkerns vom Stickstoff abgezählt worden.

Von einer grossen Anzahl einbasischer organischen Säuren sind die entsprechenden Werthe von λ in der vorhergehenden Tabelle über die Leitfähigkeit der Natronsalze mitgetheilt.

A. Einbasische Säuren.



v	μ_1	μ_2	μ	
32	79,7	79,4	79,6	
64	82,3	82,1	82,2	
128	84,7	84,8	84,8	
256	86,7	87,1	86,9	$\lambda = 11,8$
512	88,8	89,6	89,2	
1024	91,0	91,8	91,4	

3) W. Ostwald, Zeitschr. physik. Ch. **1**, 74, 1887; **2**, 901, 1888.

4) P. Walden, Zeitschr. physik. Ch. **1**, 529, 1887.

Aethylschwefelsaures Natron, $\text{SO}_2 \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{ONa} \end{cases}$.

32	77,0	77,3	77,2	
64	79,7	79,9	79,8	
128	82,1	82,1	82,1	
256	83,6	83,1	83,4	$\Delta = 10,3$
512	85,6	84,9	85,3	
1024	87,8	87,1	87,5	

Benzolsulfosaures Natron, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$.

32	68,8	69,3	69,1	
64	71,3	72,0	71,7	
128	74,0	74,3	74,2	
256	76,5	76,5	76,5	$\Delta = 11,5$
512	79,0	78,4	78,7	
1024	80,8	80,4	80,6	

m. Nitrobenzolsulfosaures Natron, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} (1)\text{NO}_2 \\ (3)\text{SO}_3\text{Na} \end{cases}$.

32	68,0	68,0	68,0	
64	70,8	70,6	70,7	
128	73,2	72,9	73,1	
256	74,9	74,9	74,3	$\Delta = 8,8$
512	76,8	76,8	76,8	
1024	78,6	79,0	76,8	

Pikrinsaures Natron, $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{cases} (\text{ONa}) \\ (\text{NO}_2)_3 \end{cases}$.

32	66,7	66,4	66,6	
64	69,4	69,1	66,6	
128	71,5	71,5	71,5	
256	73,5	73,5	73,5	$\Delta = 11,0$
512	75,1	75,7	75,4	
1024	77,3	77,9	77,6	

Nikotinsaures Natron ($\text{COOH} = 2$)

32	68,5	68,2	68,4	
64	70,8	70,6	70,7	
128	73,4	72,9	73,2	
256	75,8	74,7	75,3	$\Delta = 10,4$
512	77,6	76,9	77,3	
1024	79,0	78,5	78,8	

B. Zweibasische Säuren.

Chinolinsaures Natron (COOH = 1.2).

32	77,3	77,0	77,2	
64	81,8	81,8	81,8	
128	86,4	86,2	86,3	
256	90,3	90,3	90,3	$\Delta = 19,8$
512	93,6	93,6	93,6	
1024	96,6	97,3	97,0	

Phenylpyridindikarbonsaures Natron.

32	70,6	70,3	70,5	
64	74,5	74,3	74,4	
128	78,6	78,4	78,5	
256	82,1	82,0	82,1	$\Delta = 18,1$
512	85,4	84,8	85,1	
1024	88,8	88,4	88,6	

Citrakonsaures Natron.

32	77,7	77,7	77,7	
64	82,5	82,3	82,4	
128	86,8	86,8	86,8	
256	90,5	90,5	90,5	$\Delta = 18,9$
512	93,8	93,8	93,8	
1024	96,4	96,8	96,6	

Oxalsaures Natron.

32	93,2	92,8	93,0	
64	98,5	98,3	98,4	
128	103,8	103,5	103,7	
256	107,8	107,8	107,8	$\Delta = 22,4$
512	111,7	111,7	111,7	
1024	115,4	115,4	115,4	

Malonsaures Natron.

84,5	84,2	84,4	
89,5	89,2	89,4	
93,9	94,1	94,0	
98,2	98,4	98,4	$\Delta = 20,6$
107,7	102,1	101,9	
104,5	105,5	105,0	

Brenzweinsaures Natron.

78,0	
82,4	
86,5	
90,4	$\Delta = 18,9$
93,9	
96,9	

Methylenedisulfsaures Natron.				Weinsaures Natron.	
92,5	92,8	92,7		79,8	
98,4	98,4	98,4		86,0	
104,5	104,2	104,4	$\Delta = 24,8$	90,8	$\Delta = 22,6$
109,7	109,2	109,5		95,2	
114,3	113,4	113,9		99,2	
118,0	117,0	117,5		102,4	

C. Dreibasische Säuren.

Pyridinatrikarbonsaures Natron (COOH = 1.2.3).

32	82,2	82,0	82,1	
64	88,9	88,7	88,8	
128	95,8	95,7	95,8	$\Delta = 31,0$
256	102,1	102,1	102,1	
512	107,6	107,8	107,7	
1024	113,2	113,0	113,1	

Pyridinatrikarbonsaures Natron (COOH = 1.2.4).

32	82,5	82,3	82,4	
64	88,7	88,7	88,7	
128	95,0	94,7	94,9	$\Delta = 29,4$
256	101,2	100,8	101,0	
512	106,9	106,1	106,5	
1024	112,1	111,5	111,8	

Methylpyridinatrikarbonsaures Natron.

(COOH = 1.2.4, CH₃ = 5).

32	84,5	84,1	84,3	
64	91,0	91,2	91,1	
128	98,0	98,0	98,0	$\Delta = 30,8$
256	104,1	104,3	104,2	
512	109,7	110,1	109,9	
1024	115,1	115,1	115,1	

Pseudakonitsaures Natron.

32	84,5	84,1	84,3	
64	90,9	90,7	90,8	
128	97,4	97,4	97,4	$\Delta = 29,6$
256	103,7	103,9	103,8	
512	108,8	109,4	109,1	
1024	113,7	114,0	113,9	

Akonitsaures Natron.		Citronensaures Natron.	
81,8		80,5	
87,9		87,5	
94,3	$\Delta = 27,8$	94,5	
100,1		99,8	$\Delta = 27,7$
105,3		104,5	
109,6		108,2	

D. Vierbasische Säuren.

Pyridintetrakarbonsaures Natron (COOH = 1.2.3.4).

32	80,9	80,6	80,8	
64	88,9	88,7	88,8	
128	97,9	97,4	97,7	
256	106,2	105,8	106,0	$\Delta = 40,4$
512	114,1	114,1	114,1	
1024	121,4	121,0	121,2	

Propargylentetrakarbonsaures Natron.

32	81,9	81,9	81,9	
64	90,6	90,4	90,5	
128	99,5	99,8	99,7	
256	108,4	108,7	108,6	$\Delta = 41,8$
512	116,4	116,8	116,6	
1024	123,4	124,0	123,7	

E. Fünfbasische Säure.

Pyridinpentakarbonsaures Natron.

32	77,5	77,9	77,7	
64	87,6	87,2	87,4	
128	97,3	97,3	97,3	
256	108,0	108,4	108,2	$\Delta = 50,1$
512	118,2	119,2	118,7	
1024	127,5	128,1	127,8	

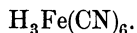
Der Unterschied Δ der Leitfähigkeiten zwischen 32 und 1024 l der Verdünnungsflüssigkeit beträgt also im Mittel:

für einbasische Säuren	= 10,4,
„ zweibasische „	= 19,0 = 2 \times 9,5,
„ dreibasische „	= 30,2 = 3 \times 10,1,
„ vierbasische „	= 41,4 = 4 \times 10,3,
„ fünfbasische „	= 50,1 = 5 \times 10,0.

„Somit ist die Messung der Leitfähigkeit des Natriumsalzes einer Säure bei verschiedenen Verdünnungen ein sicheres Mittel, um über die Basicität zu entscheiden. Sie versagt nur in dem Falle, dass die Säure zu schwach ist, um ein neutral reagirendes, durch Wasser nicht erheblich spaltbares Salz zu liefern. Lässt sich aber eine Säure mit Baryt und Phenolphthaleïn scharf messen, d. h. schlägt die Farbe von Farblos in Roth ohne Zwischenstufen um, so ist diese Bedingung immer erfüllt.“

Hat man auf diese Weise die Basicität einer Säure festgestellt, so ist damit auch ihre Molekulargrösse gegeben.

Ein Beispiel für die Bestimmung des Molekulargewichts einer Säure, das auf diese Weise ermittelt wurde, ist die Ferricyanwasserstoffsäure. Die Differenz der Leitfähigkeit des Kaliumsalzes dieser Säure wurde bei Verdünnungen von 1024 und 32 l gleich 31,7 gefunden. Somit ist die Ferricyanwasserstoffsäure dreibasisch und hat die Formel:



Weiteres über die sogen. Zunahmequotienten siehe bei P. Walden (Zeitschrift physik. Chem. I. 542, 1887).

Ebenso stellte G. Bredig¹⁾ auf diese Weise fest, dass dem überschwefelsauren Kalium thatsächlich die Formel $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zukommt.

g) Bestimmung des Molekulargewichts aus der elektromotorischen Kraft.

Diese Methode, welche sich nur für Metalle, und zwar im besonderen für Amalgame eignet, ist zuerst von V. v. Türin²⁾ empfohlen und späterhin von G. Meyer³⁾ praktisch durchgeführt worden. Man geht dabei von dem Gedanken aus, dass sich eine Bestimmung des Molekulargewichts von Metallen erhalten lässt durch Messung der elektromotorischen Kräfte von Elementen, welche nach dem Schema:

Koncentriertes Amalgam,	Lösung eines Salzes des in dem Amalgam ent- haltenen Metalles,	Verdünntes Amalgam,
----------------------------	--	------------------------

zusammengesetzt sind.

Die elektromotorische Kraft derartiger Kombinationen ist durch die Konzentrationsverschiedenheit der Elektroden bedingt; sie lässt sich berechnen nach der von H. v. Helmholtz⁴⁾ gegebenen Formel. Eine direkte Beziehung zwischen der beobachteten elektromotorischen Kraft und

1) G. Bredig, Zeitschr. physik. Ch. **12**, 232, 1893.

2) V. v. Türin, Zeitschr. physik. Ch. **5**, 4, 1890; **7**, 221, 1891; **8**, 141, 1891.

3) G. Meyer, *ibid.* **7**, 477, 1891; vgl. auch Th. W. Richards u. G. N. Lewis, *ibid.* **28**, 1, 1899.

4) H. v. Helmholtz, Sitzber. Akad. Wiss. Berlin. **2**, 825, 1882.

dem Molekulargewicht des in dem Amalgam enthaltenen Metalles lässt sich auf folgende Weise erhalten:

„Zu dem Zwecke denken wir uns die Amalgame eingeschlossen in mit Kolben versehene Cylinder, deren Wände durchlässig sind für das Hg, undurchlässig für das Metall. Die Cylinder tauchen in ein Gefäss mit Hg. Es kommt jetzt darauf an, auf reversiblen Wege q g Metall von 1 nach 2 überzuführen und die bei diesem Vorgange gewonnene Arbeit zu bestimmen. Wir trennen von dem Amalgam 1 eine Menge ab, welche 1 Mol. Metall und demgemäss $\frac{M}{c_1}$ g Hg enthält ($c_1 =$ Koncentration des einen Amalgams, c_2 die des anderen und $c_1 > c_2$) und bringen sie in einen Cylinder mit halbdurchlässiger Wand, welche wie die beiden anderen in Hg eintaucht. Durch Aufziehen des Kolbens lässt man so viel Hg in das Amalgam eintreten, dass die Koncentration der von 2 gleich wird. Die dabei gewonnene Arbeit wird mit I bezeichnet. Der Inhalt des Kolbens wird in 2 entleert, und mit Hilfe des Kolbens und der halbdurchlässigen Wand werden die mit einem Molekül Metall verbundenen $\frac{M}{c_2}$ g Hg entfernt. Die aufgewendete Arbeit sei II. Schliesslich wird ebenfalls durch Kolben und Cylinder in 1 die mit einem Molekül verbundene Menge von $\frac{M}{c_1}$ g Hg eingeführt; die entsprechende Arbeitsgrösse sei III. Wenn man nun annimmt, dass die Amalgame so verdünnt sind, dass ein weiterer Quecksilberzusatz keine Wärmetönung hervorruft, so ist

$$II + III = 0,$$

weil mit beiden Amalgamen bei derselben Temperatur Aenderungen vorgenommen sind um das Volum, in welchem 1 g Molekül Metall gelöst ist. Die bei dem ganzen Prozesse gewonnene Arbeit beschränkt sich also auf I. Es ist die ein Molekül Metall enthaltende Lösung von dem osmotischen Druck p_1 zu dem Drucke p_2 bei isothermischer Ausdehnung gebracht. Wird bei einem solchen Vorgange der Druck um dP vermindert, so ist nach dem von van't Hoff¹⁾ gegebenen gemeinschaftlichen Ausdrücke für die Gesetze von Mariotte, Gay-Lussac und Avogadro die gewonnene Arbeit

$$dW = 845,05 \frac{dP}{P} T$$

in Kilogrammmetern, wo P den anfänglichen osmotischen Druck bezeichnet. In C-G-S-Einheiten hat man

1) J. H. van't Hoff, Zeitschr. physik. Ch. 1, 492, 1887.

$$dW = 845 \times 980,6 T \frac{dP}{P},$$

$$dW = 82865000 T \frac{dP}{P}.$$

Bei einer Veränderung des osmotischen Druckes von p_1 bis p_2 bekommen wir für die Arbeit, welche von dem 1 Mol. Metall enthaltenden Amalgam geleistet wird,

$$W = 82865000 T \log. \text{ nat. } \frac{p_1}{p_2},$$

oder da sich die Grössen p_1 und p_2 wie c_1 und c_2 verhalten,

$$W = 82865000 T \log. \text{ nat. } \frac{c_1}{c_2},$$

$$W = \frac{82865000 T \log. \text{ brigg. } \frac{c_1}{c_2}}{\log. \text{ brigg. } e},$$

$$W = 1,908 \times 10^8 T \log. \text{ brigg. } \frac{c_1}{c_2}.$$

Werden auf diesem Wege q g oder $\frac{q}{M}$ Moleküle Metall von 1 nach 2 gebracht, so ist die gewonnene Arbeit

$$W' = \frac{q}{M} 1,908 \times 10^8 T \log. \text{ brigg. } \frac{c_1}{c_2},$$

welche der durch die Gleichung (1) bestimmten gleich ist, so dass man hat

$$E' = \frac{q}{M} 1,908 \times 10^8 T \log. \text{ brigg. } \frac{c_1}{c_2}.$$

In Volt wird diese elektromotorische Kraft

$$E = 1,908 \frac{q}{M} T \log. \text{ brigg. } \frac{c_1}{c_2},$$

$$M = \frac{1,908 q T}{E} \log. \text{ brigg. } \frac{c_1}{c_2}.$$

„Die Elemente, deren Spannung soeben berechnet wurde, haben die Eigenschaft, eine elektromotorische Kraft zu besitzen, welche der absoluten Temperatur proportional ist und unabhängig von der Beschaffenheit des Lösungsmittels, in welchem man das Metall löst und ferner unabhängig von der Beschaffenheit des Elektrolyten, solange ein Salz des Metalls als solches verwendet wird.“

Von den betreffenden beobachteten Werthen seien folgende erwähnt:

t.	c_1 .	c_2 .	Volt.	M.	E ber.
Zn. Elektrolyt $ZnSO_4$; $E = 0,006429 \frac{T}{M} \log. \text{brigg.} \frac{c_1}{c_2}$.					
11,6	0,003366	0,0001135	0,0419	64,4	0,0416
67,5	0,003366	0,0001135	0,0516	62,5	0,0497
18,9	0,003366	0,0001135	0,0433	63,7	0,0425
12,4	0,002280	0,0000608	0,0474	60,9	0,0445
58,2	0,002280	0,0000608	0,0520	64,5	0,0517
0,0	0,002280	0,0000608	0,0452	61,1	0,0426
Cd. Elektrolyt CdJ_2 ; $E = 0,01109 \frac{T}{M} \log. \text{brigg.} \frac{c_1}{c_2}$.					
16,3	0,0017705	0,00005304	0,0433	112,9	—
12,6	0,0017705	0,00005304	0,0461	104,7	—
Pb. Elektrolyt $Pb(C_2H_3O_2)_2$; $E = 0,02048 \frac{T}{M} \log. \text{brigg.} \frac{c_1}{c_2}$.					
21,1	0,00181	0,0005857	0,0143	206,1	—
18,8	0,0013963	0,0004646	0,0141	206,2	—
Sn. Elektrolyt $SnCl_2$ (Sn zweiw.); $E = 0,011637 \frac{T}{M} \log. \text{brigg.} \frac{c_1}{c_2}$.					
20,0	0,000792	0,0000800	0,0271	125,3	—
20,9	0,0005866	0,0001637	0,0153	124,3	—
Cu. Elektrolyt $CuSO_4$; $E = 0,00626 \frac{T}{M} \log. \text{brigg.} \frac{c_1}{c_2}$.					
17,3	0,0003874	0,00009587	0,01815	63,3	—
20,8	0,0004472	0,00016645	0,0124	63,7	—
Na. $E = 0,004556 \frac{T}{M} \log. \text{brigg.} \frac{c_1}{c_2}$.					
20,2	0,0003325	0,0000953	0,0327	22,2	—
18,5	0,000282	0,0000982	0,0248	24,5	--

Es ergibt sich also hieraus, dass die Metalle Zn, Cd, Pb, Sn, Cu, Na in Quecksilberlösung einatomig sind und zwar bei Temperaturen, welche von der Zimmertemperatur wenig abweichen. Aehnliche Resultate hatte auch Ramsay¹⁾ gefunden, der nach der Dampfdruckmethode arbeitete. Doch sind seine Resultate aus dem Grunde auffallend, dass er für Na, K, Ba das Molekulargewicht gleich der Hälfte des Atomgewichtes beobachtet hat.

1) W. Ramsay, Zeitschr. physik. Ch. **3**, 359, 1889.

11. Bestimmung des Molekulargewichts auf chemischem Wege.

a) Elementare Zusammensetzung und Gesetz der paaren Atomzahlen.

Die Bestimmung des Molekulargewichts auf chemischem Wege ist speciell für die organischen Körper von Bedeutung. Haben wir z. B. bei zwei verschiedenen Körpern die nachfolgenden Analysenzahlen erhalten, so lässt sich die Berechnung in der Weise durchführen, dass wir die betreffenden Procentzahlen durch das Atomgewicht des betreffenden Elementes dividiren und dann mit dem kleinsten Quotienten in die anderen Quotienten dividiren. Die erhaltenen Zahlen geben die Verhältnisszahlen an. Falls sie ganze Zahlen sind, ist die untere Grenze des Molekulargewichts bestimmt, andernfalls muss man so lange verdoppeln, verdreifachen u. s. w. bis annähernd ganze Zahlen erreicht sind. Bei diesen Operationen muss immer *cum grano salis* verfahren werden hinsichtlich der Einschätzung der erhaltenen Zahlen und sonstiger eventuellen Möglichkeiten.

Beispiele:

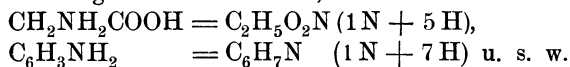
- a) $76,60\%$ C : 12 = 6,38 C,
 $6,38\%$ H : 1 = 6,38 H,
 $17,02\%$ O : 16 = 1,06 O.
 $6,38 : 1,06$ C = 6 C } Die kleinste mögliche Formel ist
 $6,38 : 1,06$ H = 6 H } C_6H_6O . (C_6H_5OH).
 $1,06 : 1,06$ O = 1 O }
- b) $71,11\%$ C : 12 = 5,92 C,
 $6,67\%$ H : 1 = 6,67 H,
 $10,37\%$ N : 14 = 0,74 N,
 $11,85\%$ O : 16 = 0,74 O.
 $5,92 : 0,74$ C = 8 C } Die kleinste mögliche Formel ist
 $6,67 : 0,74$ H = 9 H } C_8H_9NO . ($C_6H_5NHC_2H_3O$).
 $0,74 : 0,74$ N = 1 N }
 $0,74 : 0,74$ O = 1 O }

Die Elementaranalyse giebt uns also annähernd Auskunft über die mögliche Grösse des betreffenden Moleküls. Doch giebt es auch Fälle, bei denen die erhaltenen Resultate mehr oder weniger unsicher sind.

Als ein Hilfsmittel, welches bei der Bestimmung der Molekulargrösse auf chemischem Wege angewandt werden kann, sei zunächst das Gesetz der paaren Atomzahlen, welches von Kekulé 1858 aufgestellt worden ist, erwähnt. Dasselbe lautet:

Die Summe oder die Differenz der Anzahl der Atome mit ungrader Valenz ist in den organischen Verbindungen stets eine ganze Zahl.

Dieses Gesetz ergibt sich aus der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffatoms; indem eben immer eine gerade Zahl von Valenzen abzusättigen ist, müssen auch die Summen der absättigenden Valenzen eine gerade Zahl bedeuten. Beim Vorhandensein von Atomen mit ungerader Valenz ist dies aber nur dann möglich wenn auch die Summe der Atome mit ungerader Valenz eine ganze Zahl bedeutet, z. B.



Speciell bei Verbindungen mit einer grösseren Anzahl von Wasserstoffatomen ist das Gesetz ein gutes Hilfsmittel. Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass gegen dieses Gesetz häufig gesündigt wird, was man beim Durchblättern der betreffenden Analysenzahlen leicht findet. Dies rührt daher, dass dieser Gesetzmässigkeit aus Versehen, besonders bei hochmolekularen Verbindungen nicht mehr die gebührende Achtung zuerkannt wird, die sie verdient. (Vgl. z. B. die Formeln für Eiweisskörper auf Seite 444 dieses Bandes.)

Immerhin muss auch angeführt werden, dass Ausnahmen vorhanden sind, z. B. bei dem von Gomberg aufgefundenen Triphenylmethyl, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} = \text{C}_{19}\text{H}_{15}$.

b) Organische Basen.

Die Ermittlung der Molekulargrösse organischer Basen beruht ausser auf der Möglichkeit der Bestimmung durch Titration auf ihrer Fähigkeit mit Platinchlorid, Goldchlorid bezw. auch Silbernitrat Doppelverbindungen zu bilden. Durch Glühen abgewogener Mengen der Doppelverbindungen erhält man die Mengen Platin, Gold oder Silber, mit denen die betreffenden Basen verbunden gewesen sind, und kann hieraus dann in noch näher zu erläuternder Weise die Molekulargewichte der Basen mit einiger Wahrscheinlichkeit berechnen.

Platin bildet mit Chlor zwei verschiedene Chloride, nämlich

Platinchlorid, PtCl_2 ,

Platinchlorid, PtCl_4 .

Die Verbindung, welche man durch Auflösen von Platin in Königswasser erhält, ist

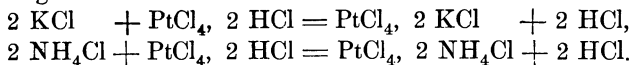
Platinchlorid — Chlorwasserstoff, $\text{PtCl}_4 + 2\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O}$;

aus welcher Substanz das eigentliche Platinchlorid PtCl_4 durch Fällen der Verbindung Ag_2PtCl_6 mit AgNO_3 und Zerlegung derselben in der Siedehitze des Wassers erhalten werden kann¹⁾. Die Verbindung, welche uns hier interessirt, ist die letztgenannte PtCl_4 , 2 HCl.

Die Platinchlorwasserstoffsäure hat die Eigenschaft mit Ammonium oder Kalium schwerlösliche Doppelsalze zu bilden, die sich

¹⁾ V. Jørgensen, Journ. pr. Ch. 2, 345, 1877.

zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes an Ammonium oder Kalium in einer Lösung eignen. Die Umsetzungen können z. B. in folgender Weise erfolgen:



Diese Bildung von Doppelsalzen ist typisch für eine grosse Reihe organischer Verbindungen und zwar die sogen. Ammoniakbasen, sowie der übrigen stickstoffhaltigen organischen Basen. Vielfach entstehen hierbei ebenfalls schwer lösliche oder unlösliche Doppelsalze, die sich zu einer quantitativen Bestimmung verwerthen lassen, und die auch zur Ermittlung der Molekulargrösse der betreffenden Verbindung verwendet werden können, indem je nach dem Plattingehalt die Grösse der betreffenden Base aus ihrer Verbindungsfähigkeit sich berechnen lässt, sobald eine einsäurige Base vorliegt.

Diese Methode erscheint um so werthvoller, als sich die Platinbestimmung hierbei in gleicher Weise wie bei dem Ammoniumplatinchlorid zu einer sehr einfachen gestaltet. Glühen der betreffenden Verbindung genügt, um das Platin in reinem Zustande als Rückstand wägen zu können.

Derartige Platindoppelsalze sind nun z. B.:

Methylaminplatinchlorid,	$\text{PtCl}_4, 2 (\text{NH}_2\text{CH}_3, \text{HCl}).$
Trimethyl „ „ „ „	$\text{PtCl}_4, 2 [\text{N}(\text{CH}_3)_3, \text{HCl}].$
Cholinplatinchlorid,	$\text{PtCl}_4, 2 [\text{N}(\text{CH}_3), (\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})\text{Cl}].$
Neurinplatinchlorid,	$\text{PtCl}_4, 2 [\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})].$
Aethylendiaminplatinchlorid,	$\text{PtCl}_4, (\text{HCl} \cdot \text{NH}_2\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{NH}_2, \text{HCl},$
Aethylentriaminplatinchlorid,	$3 \text{PtCl}_4, 2 [(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3), 3 \text{HCl}].$
Anilinplatinchlorid,	$\text{PtCl}_4, 2 [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{HCl}].$
Pyridinplatinchlorid,	$\text{PtCl}_4, 2 [\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{HCl}].$
Chinolinplatinchlorid,	$\text{PtCl}_4, 2 [\text{C}_9\text{H}_7\text{N}, \text{HCl}].$
Koniinplatinchlorid,	$\text{PtCl}_4, 2 [\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}, \text{HCl}].$
Nikotinplatinchlorid,	$\text{PtCl}_4, [\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2, 2 \text{HCl}].$

u. s. w.

Die Darstellung der Platinchloriddoppelsalze kann je nach der Löslichkeit des Ausgangsmaterials und der zu erwartenden Doppelverbindung in wässriger, alkoholischer oder ätherischer Lösung vorgenommen werden, in welchen drei Flüssigkeiten die Platinchloridchlorwasserstoffsäure löslich ist. Man erhält die Doppelverbindung meist in krystallinischem bzw. krystallisiertem Zustande von mehr oder weniger gelber bis gelbrother Farbe. Man trocknet und bestimmt den Gehalt an Platin, wie angegeben, durch Glühen.

Aus der Platinchloriddoppelverbindung lassen sich die betreffenden Basen wieder durch Zusatz von Alkalien frei machen.

Da man weiss, dass in den Platinchloriddoppelverbindungen immer auf 1 PtCl₄ je zwei Amidogruppen kommen, so lässt sich durch Bestimmung des Plattingehaltes leicht die kleinste mögliche Grösse des Molekulargewichts ermitteln.

Die Berechnung der Molekulargrösse¹⁾ geschieht unter Zugrundelegung des Werthes 194,34 für das Atomgewicht des Platins nach der Gleichung:

$$x : y = \text{Pt} : \text{M}' ; x : y = 194,34 : \text{M}'.$$

Hierbei ist M' das Molekulargewicht des Chloroplatinats, x die gefundene Menge Platin, y = angewandte Menge Chloroplatinat. Das Molekulargewicht M für einsäurige Basen, deren Platinchloriddoppelsalze nach der allgemeinen Formel:



zusammengesetzt sind, berechnet sich nach der Formel:

$$M = \frac{M' - 409,34}{2},$$

für zweisäurige Basen



nach der Formel

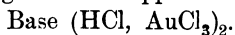
$$M = M' - 409,34,$$

wobei 409,34 das Gewicht von H₂PtCl₆ ist.

In gleicher Weise finden die Goldchloriddoppelsalze Verwendung, die sich nach der Formel Base, HCl, AuCl₃ zusammensetzen.

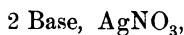
Ein abnorm zusammengesetztes Piperidinchloroaurat erhielten G. Fenner und J. Tafel²⁾, als sie alkoholische Lösungen der Komponenten + Salzsäure zusammenbrachten. Es hatte die Formel (C₅H₁₂N)₂AuCl₅ und geht durch Uebergiessen mit Wasser in das normale Salz über.

Bei der Berechnung wird für das Atomgewicht des Goldes die Zahl 196,2 angenommen. Für einsäurige Basen wird die obige Formel zu verwenden sein, für zweisäurige die verdoppelte:



Die Berechnung geschieht dann ganz in der Weise, wie bei den Platindoppelsalzen.

Wie neuerdings von W. Vaubel³⁾ gefunden wurde, giebt es auch Doppelsalze organischer Basen mit Silbernitrat, die sich zur Ermittlung des Molekulargewichts mitunter eignen. Mit alkoholischem Silbernitrat zusammengebracht geben die primären aromatischen Basen meist Doppelsalze der Formel

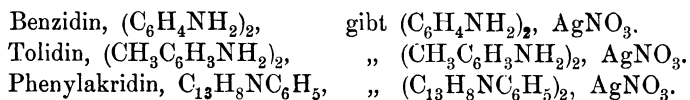


1) Vgl. hierzu Guareschi-Kunz-Krause. Einf. in das Studium der Alkaloide. Gärtner, Berlin 1896.

2) G. Fenner u. J. Tafel, Ber. 33, 3320, 1899.

3) W. Vaubel, Chemiker Ztg. 25, 739, 1901.

die sekundären und tertiären dagegen werden häufig zu Farbstoffen oxydirt. Solche Doppelsalze sind dargestellt worden von



o-Toluidin lieferte dagegen complicirter zusammengesetzte Verbindungen, während Anilin, p-Toluidin und Xylidin oxydirt wurden.

Jedenfalls giebt es aber Fälle, wo diese Methode bei einiger Vorsicht Verwendung finden kann.

c) Organische Säuren.

Die Ermittlung der Basicität und damit auch des Aequivalent- bzw. Molekulargewichts organischer Säuren geschieht ausser durch Titration mit $n/10$ Alkali häufiger mit Hilfe der leicht durch Krystallisation rein zu erhaltenden Silbersalze. Durch einfaches Glühen derselben lässt sich der Silbergehalt bestimmen, und da immer auf 1 Ag einmal die Gruppe COOH zu rechnen ist, lässt sich bei einfacheren Verbindungen feststellen, wie viel COOH-Gruppen mit dem noch verbleibenden Reste verbunden sind. Selbstverständlich sind hierbei solche Verbindungen, bei denen Silber auch durch Stickstoff oder einen anderen Rest gebunden sein kann, ausgeschlossen.

Beispiel. Gefunden wurden bei Glühen von 1 g des betreffenden Silbersalzes 0,5966 g Ag. Wir haben das Verhältniss

$$0,5966 : 1 = 108 : x, \quad x = 181,$$

$$181 - 108 = 73.$$

Da 73 der Säurerest minus 1 durch Ag ersetzten H ist, ergibt sich als Molekulargewicht 74. Hiervon ziehen wir $COOH = 45$ ab, so bleiben als Rest für nach Analyse nur noch vorhandenen Kohlenstoff und Wasserstoff $29 = C_2H_5$. Das Molekulargewicht der Säure entspricht also $C_2H_5COOH =$ Propionsäure.

12. Berechnung aus der Menge der kleineren Bestandtheile.

Bei sehr grossen Molekülen ist es möglich, aus der Menge der kleineren Bestandtheile, da dieselben nicht als Bruchtheile vorhanden sein können, sondern als ganze Theile, das Molekulargewicht zu berechnen. Ist es schon auch bei kleineren Molekülen nicht möglich, mit halben Atomen zu rechnen, sondern muss man bei dem derart erhaltenen Resultat durch Verdopplung derselben u. s. w. immer möglichst auf ein Ganzes ergänzen, so liegt der Fall in gleicher Weise bei den grossen Molekülen.

In dem nachfolgenden Beispiel über die Molekulargrösse der Eiweisskörper¹⁾ wird dies noch näher ausgeführt und erläutert werden.

Für die Erforschung der Konstitution der Eiweisskörper ist es zunächst von hervorragendster Bedeutung, ihre Molekulargrösse zu kennen. Erst dann lässt sich der für Physiologie und Medicin so wichtige Spaltungsvorgang der Eiweissstoffe in Albumosen oder Proteosen und Peptone in seinem vollen Werth erkennen; erst wenn man weiss, wie hoch man aufbauen muss, lässt sich ermassen, auf welche Weise eine künstliche Darstellung der Proteinstoffe zu erreichen ist.

Die Wege, die man zur Erforschung der Molekulargrösse der Eiweisskörper einschlagen kann, und die man auch eingeschlagen hat, sind nun folgende:

1. Bestimmung der Molekulargrösse nach den für verdünnte Lösungen üblichen Methoden, also hier nach der Gefrierpunkts- und der Siedepunktmethode.

2. Bestimmung des Molekulargewichts aus salzartigen Verbindungen der Eiweisskörper, speciell der Metallverbindungen.

3. Bestimmung aus dem Schwefelgehalt.

4. Bestimmung aus der Einführung von Substituenten, speciell der Halogene.

5. Bestimmung aus der Quantität der Spaltungsprodukte.

Die Bestimmung mittels der Gefrierpunktmethode ist bereits vor einigen Jahren angewendet worden, und zwar sind wohl als die ersten, die diese Methode benutzten, Sabanejeff und Alexandrow²⁾ zu nennen. Dieselben verwendeten Eieralbumin zu ihren Versuchen und erhielten folgende Werthe:

Menge des Eiweisses in 100 g H ₂ O.	Gefrierpunkts- erniedrigung.	Molekulargewicht.
14,5	0,020	14000
26,1	0,037	13000
44,5	0,060	14000.

Bei den Peptonen versuchte C. Paal³⁾ mittels derselben Methoden die Molekulargrösse festzustellen. Er fand die Grösse des Peptons des Eieralbumins zu ca. 460—500, während ein Antipropepton im Mittel die Zahl 800 ergab.

¹⁾ W. Vaubel, Journ. pr. Ch. **60**, 56—77, 1899.

²⁾ Sabanejeff u. Alexandrow, Journ. russ. Ges. **1891**, 7; Ref. Zeitschr. physik. Ch. **9**, 1892.

³⁾ C. Paal, Ber. **25**, 1202; **27**, 1847.

„Ciamician und Zanetti¹⁾ fanden bei künstlichen Albuminpeptonen, welche durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt wurden, Molekulargewichte von 313—344 und von 529—555, A. Sabanejeff²⁾ ermittelte für ein durch künstliche Verdauung nach Kühne's Methode erhaltenes Pepton eine unter 400 liegende Zahl. Für die Protalbumose ergab sich durchschnittlich die Zahl 2500 und für die Deuteroalbumose die Zahl 3200. Auch H. Schrötter³⁾ hat die kryoskopische Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts seiner im Witte'schen Pepton entdeckten krystallinischen, alkohollöslichen Albumose benutzt und zwischen 600—700 liegende Zahlen gefunden.“

Die Molekulargewichtsbestimmungen der Glutinpeptonsalze nach der Gefriermethode in Wasser, nach der Siedemethode in Wasser, Methyl- und Aethylalkohol haben Paal gezeigt, dass das Molekulargewicht mit steigendem Säuregehalt der Salze abnimmt. Ferner fand er, dass bei Anwendung von Wasser oder Methylalkohol als Lösungsmittel eine Dissociation der Peptonsalze eintritt; Aethylalkohol bewirkt dagegen keine Dissociation. Da nun die bei Gebrauch von Wasser oder Methylalkohol gefundenen Zahlen gerade halb so gross sind wie die, welche bei Bestimmungen in äthylalkoholischer Lösung resultiren, so folgt daraus, dass in den Glutinpeptonsalzen je ein Molekül Pepton mit einem Molekül HCl verbunden ist. Diese Folgerung wird gestützt durch die Resultate der Molekulargewichtsbestimmungen der aus ihren Salzen isolirten freien Peptone, bei denen natürlich nur Wasser als Lösungsmittel dienen konnte.

Ganz dieselben Verhältnisse fanden sich auch bei den Peptonen und Peptonsalzen des Eieralbumins.

Gegen diese Messungen kann man einwenden, dass die an sich schon sehr kleinen Erniedrigungen zum Theil auf Rechnung von Verunreinigungen zu setzen seien. Ausserdem treten hier die Versuchsfehler in besondere Aktivität, da auch ein in anderen Fällen nicht in Rücksicht zu ziehender Beobachtungsfehler dabei von sehr grosser Bedeutung ist.

Vor kurzem haben nun St. Bugarszky und Leo Liebermann⁴⁾ bei Gelegenheit einer Arbeit „Ueber das Bindungsvermögen eiweissartiger Körper für Salzsäure, Natriumhydroxyd und Chlornatrium“ Gelegenheit genommen, die Molekulargrösse des Eieralbumins nach der Gefrierpunktmethode von neuem zu bestimmen.

Sie benutzten von Globulin gereinigtes und durch sechswöchentliche Dialyse von Salzen möglichst befreites Eieralbumin, das nach Trocknung bei 40⁰—50⁰ noch 0,97 % Asche und 12,3 % H₂O enthielt. Ihre sehr

1) Ciamician u. Zanetti, Atti d. R. Acad. d. Lincei Rudet 1892, I. 229, 331.

2) A. Sabanejeff, Journ. russ. phys. chem. Ges. 1893, (1), 11—23.

3) H. Schrötter, Wiener Monatsb. f. Chem. 14, 612.

4) St. Bugarszky u. L. Liebermann, Pflüger's Arch. 72, 51, (1898).

sorgfältigen Untersuchungen, die sich im übrigen auch auf eine aus Merck's Pepton dargestellte Albumose und ein Pepsin-Merck erstreckten, ergaben für das

Eieralbumin den Werth	6400,
Albumose „ „	2400,
Pepsin „ „	760.

Die infolge des Aschegehaltes nothwendige Korrektur wurde in der Weise angebracht, dass die durch den mit Wasser extrahirbaren Antheil der Asche hervorgebrachte Gefrierpunktserniedrigung in Abzug gebracht wurde.

Wie die folgenden Tabellen zeigen:

		Albumin in Wasser.						
g	0,2	0,4	0,8	1,6	3,2	6,4	12,8	
d ⁰	0,002	0,004	0,006	0,009	0,015	0,022	0,044.	

		Albumose in Wasser.					
g	0,25	0,50	1	2	4	8	
d ⁰	0,004	0,008	0,013	0,033	0,020	0,060.	

		Pepsin in Wasser.				
g	0,375	0,75	1,5	3	6	
d ⁰	0,012	0,024	0,048	0,079	0,167.	

beträgt z. B. bei der Lösung von 6,4 g Eiereiweiss in 100 ccm H₂O die Temperaturerniedrigung 0,022⁰, für 4 g Albumose 0,033⁰ und für 3 g Pepsin 0,079⁰. Die entsprechenden, für die Asche in Rücksicht zu ziehenden Werthe sind — 0,003⁰, — 0,002⁰ und — 0,10⁰. Die für das Eieralbumin nothwendige Korrektur beträgt also — 0,003; hierzu kommt noch eine Unsicherheit in der Ablesung $\pm 0,002^0$.

Bugarszky und Liebermann weisen darauf hin, dass trotz der grossen Sorgfalt, die sie auf die Ausführung ihrer Versuche verwendeten, die Zahlen nicht als absolute zu gelten haben, eben weil schon eine kleine Differenz hier eine so grosse Wirkung zu äussern vermag. Immerhin sind die hier erhaltenen Werthe als die nach dieser Methode zuverlässigsten anzusehen.

Wie gering die Differenzen in der beobachteten Gefrierpunktserniedrigung zu sein brauchen, um eine bedeutende Abweichung von dem für das Eieralbumin erhaltenen Werthe von 6400 zu erhalten, zeigen folgende Beispiele:

Mol.-Gew.	Gefrierp.-Erniedrigung.
6400	0,019 für 6,4 g Eiereiweiss
5400	0,0219 „ „ „ „
7200	0,0165 „ „ „ „

Die Möglichkeit, eine solche Differenz annehmen zu müssen, ist aber z. B. schon in dem Umstande gegeben, dass wir nicht wissen, ob die anorganischen Bestandtheile überhaupt hierbei in Frage kommen, oder ob sie nicht eventuell noch stärker berücksichtigt werden müssten, als dies geschehen ist.

Wir sehen also, dass die kryoskopische und die Siedepunktmethode vorerst als nicht geeignet angesehen werden können, um absolut genaue Werthe zu liefern. Immerhin muss anerkannt werden, dass die sorgfältigen Arbeiten der beiden vorher erwähnten Forscher zu einem auch mit anderen Beobachtungen sehr nahe übereinstimmenden Werth geführt haben, wie ich dies am Schlusse noch näher erläutern werde.

Wir wenden uns nun zur Betrachtung der Bestimmung des Molekulargewichts der Eiweisskörper aus ihren Metallverbindungen.

Diese Methode erfreute sich seit längerer Zeit besonderer Beliebtheit weil sie es ermöglichte, von krystallinischen Verbindungen auszugehen. Sicher verdient ja eine derartige Methode den Vorzug, denn solche Stoffe sind infolge ihres Krystallisationsvermögens leichter in reinem Zustande zu erhalten als amorphe Körper.

Als erste krystallinische Eiweisskörper¹⁾ sind die Aleuronkrystalle zu nennen, die in dem Samen und Knollen gewisser Pflanzen abgelagert sind; ebenso gehören hierher die in dem Eidotter mancher Thiere sich findenden Dotterplättchen.

Die krystallinischen Verbindungen der Krystalloide der Paranus mit alkalischen Erden hat Schmiedeberg²⁾ zuerst untersucht, und zwar waren dies die Magnesium-, Calcium- und Baryumsalze dieses Eiweisskörpers. Drechsel³⁾ fand in der Magnesiaverbindung 1,4 % MgO, woraus sich das Molekulargewicht zu 2817 berechnet; bei neuen Versuchen erhielt er 1,43 % MgO = Mol.-Gew. von 2750. Bei dem ersten Präparat kommen dagegen noch 7,7 % H₂O in Abrechnung, bei dem zweiten 13,8 %.

In der entsprechenden Natriumverbindung fand Drechsel 3,98 % Na₂O, was einem Molekulargewicht von 1496 entspricht, wenn man ein Atom Natrium im Molekül annimmt.

Unter der Leitung Drechsel's hat sich dann Grübler⁴⁾ mit den Krystalloiden der Kürbissamen beschäftigt. Es erhielt reguläre Oktaëder mit nur 0,11—0,18 % Asche. Eine Magnesiaverbindung ergab nach der Berechnung Grübler's die Molekulargrösse 8848, nach Bunge's⁵⁾

1) Vgl. Bunge, *Physiol. u. Pathol. Ch.*

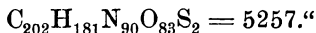
2) Schmiedeberg, *Zeitschr. physik. Ch.* **1**, 1877, 205.

3) Drechsel, *Journ. pr. Ch.* **19**, 331, 1879.

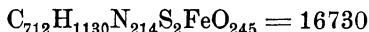
4) Grübler, *Journ. pr. Ch.* **23**, 97, 1881.

5) Bunge, *A. a. O. S.* 54, 2. Aufl.

Berechnung dagegen, da $2^{2/3}$ Atom Schwefel auf ein Atom Magnesium kommen, muss ein dreimal so grosses Molekül angenommen werden. „Immerhin wäre es denkbar, dass die drei zweiwerthigen Magnesiumatome 4 Eiweissmoleküle verankern, und in jedem nur 2 Atome Schwefel enthalten sind. Jedes Eiweissmolekül hätte dann die Zusammensetzung:

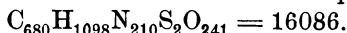


Indem ich auch weiterhin möglichst der historischen Entwicklung folge, hätten wir als nächste Untersuchung auf diesem Gebiete die Arbeit von O. Zinoffsky¹⁾ zu berücksichtigen, der für das Hämoglobin aus Pferdeblut die Formel:

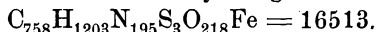


berechnete, in der der Analyse entsprechend auf 1 Atom Fe genau 2 S kommen.

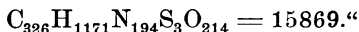
Zieht man hiervon das Molekül des Hämatins = $C_{32}H_{32}N_4O_4Fe$ ab, so erhält man für den betreffenden Eiweisskörper:



„Im Hämoglobin des Hundes fand A. Jaquet²⁾ auf 1 Atom Eisen genau 3 Atome Schwefel. Die Analyse ergab die Formel:



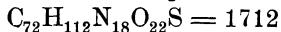
Nach Abzug des Hämatins findet man:



„Die Rechnung ist nicht ganz genau, weil die Spaltung des Hämoglobins in Eiweiss und Hämatin nur unter Aufnahme von Wasser und Sauerstoff zu stande kommt.“³⁾

Immerhin ergibt sich, dass das Hämoglobinmolekül des Pferdeblutes dem Schwefelgehalt nach zu mindestens 8043, das des Hundebutes zu 5290 angenommen werden muss, was auch daraus hervorgeht, dass das aus dem Pferdehämoglobin erhaltene Pepton schwefelhaltig ist, und demgemäss auch die ursprünglichen Eiweissmoleküle als schwefelhaltig anzusehen sind.

Ein anscheinend sehr reines Eiweiss erhielt Harnack⁴⁾ bei der Untersuchung der Kupferalbuminate. Bereits früher hatte Lieberkühn⁵⁾ aus Metallverbindungen der Eiweisskörper die Formel:



berechnet. Die von verschiedenen Forschern ausgeführten Bestimmungen ergaben jedoch so verschiedene Zahlen, dass sich allmählig die Ueber-

1) Zinoffsky, Zeitschr. f. physiol. Ch. **10**, 16, 1885; vgl. auch Bunge, Lehrb. phys. u. path. Ch. 4. Aufl. 1898, 58.

2) Vgl. Bunge, a. a. O. 55.

3) Vgl. auch Fr. Schulz, Zeitschr. physiol. Ch. **24**, 1898, 466.

4) Harnack, ebenda **5**, 1888, 189.

5) Lieberkühn, Pogg. Ann. **86**, 1851, 121.

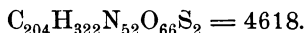
zeugung befestigte, es sei ein bestimmtes typisches Gewichtsverhältniss zwischen Eiweiss und Metall wahrscheinlich gar nicht vorhanden.

Harnack gelang es jedoch, bei eingehender Untersuchung dieser Frage unter Beobachtung verschiedener Vorsichtsmassregeln Kupferalbuminate herzustellen, von denen das eine 1,35% Cu, das zweite 2,64%, also doppelt so viel als das erste enthielt. Die gleiche Zahl 1,35% fand bereits früher F. Rose.¹⁾

Aus dieser Zahl berechnet sich unter Zugrundelegung der gesammten Analysenwerthe die Formel:

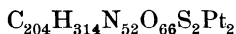


und für das Eiweissmolekül:



Die Hauptresultate dieser Arbeit hat später Loew²⁾ bei der Untersuchung von Silberverbindungen des Albumins bestätigt und unter Verdreifachung der seiner Zeit von Lieberkühn aufgestellten Formel ein Molekulargewicht von 4836 für das Albumin berechnet.

„Die von den anderen Autoren bei der Untersuchung anderer Metallalbuminate gefundenen Zahlen sind grösstentheils zu unsicher, um daraus bereits einen Schluss ziehen zu können. Nur für das Platinalbuminat stimmen die von zwei verschiedenen Untersuchern gewonnenen Zahlen auffallend überein; in dem durch Ausfällen mit Platinchlorid gewonnenen Albuminat fanden nämlich Fuchs³⁾ im Mittel 8,1% Pt und Commaille⁴⁾ 8,02% Pt. Mit diesen Zahlen stimmt Harnack's Formel sehr gut überein, denn für



berechnen sich fast 7,9% Pt.“

Wir kommen nun zur dritten Methode der Molekulargewichtsbestimmung der Eiweisskörper, nämlich zu der, aus dem Schwefelgehalt derselben die Molekulargrösse zu berechnen.

Schwefel ist dasjenige Element, welches in den Eiweisskörpern meist in der kleinsten Menge vertreten ist. Es ist deshalb sehr einfach, aus dem Procentgehalt die Molekulargrösse zu berechnen, indem man bestimmt, wie viel von den anderen Elementen dem Atomgewicht des Schwefels entspricht. Hier kommt jedoch in Betracht, ob nur ein Schwefelatom in dem Molekül anzunehmen ist, oder ob mehrere vorhanden sind. Bei den Spaltungsprodukten der Eiweisskörper ist noch besonders darauf zu achten, ob der vorhandene Schwefel in allen gleichmässig vertheilt ist,

1) F. Rose, Pogg. Ann. **28**, 1833, 132.

2) Loew, Pflüger's Arch. **31**, 393.

3) Fuchs, Ann. Chem. **151**, 372.

4) Commaille, Mon. scient. Oct. 1886.

oder ob auch Antheile mit geringeren Mengen Schwefel vorhanden sind; dies wird sich wohl aus der Konstanz des Schwefelgehalts der nach verschiedenen Verfahren hergestellten Präparate ergeben. Ausserdem ist noch zu berücksichtigen, dass kleine Fehler in der Bestimmung des Schwefelgehalts recht bedeutende Unterschiede bei der Berechnung der Molekulargrössen ergeben, da die betreffenden Werthe mit einem grossen Faktor multiplicirt werden müssen.

Bei den Eiweisskörpern unterscheidet man nun zwei Arten von Schwefel je nach der Bindung. Ein Theil des Schwefels lässt sich mit alkalischer Bleilösung herausnehmen; man nennt diesen Antheil den bleischwärenden Schwefel.

Ueber das Verhältniss von bleischwärendem Schwefel zu dem nicht bleischwärenden sind schon von verschiedenen Forschern Untersuchungen angestellt worden. Ich erinnere an die Arbeiten von Fleitmann, Danilewsky, Krüger, Suter, Malerba, Gürber etc. Neuerdings hat F. N. Schulz¹⁾ diese Frage mit gutem Erfolg wieder in Angriff genommen. Er giebt folgende Daten.

Bezeichnet man mit a den Gesamt-, mit b den durch alkalische Bleilösung abspaltbaren Schwefel, so sind von früheren Forschern folgende Zahlen gefunden worden.

Untersuchter Eiweisskörper	Fleit- mann		Dani- lewsky		Krüger		Suter		Malerba		Gürber	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
Serumalbumin . . .		0,76 1,19 1,03	—	—	—	—	—	—	1,75	0,41	5	3
Eieralbumin	—	—	2,0	1,2	1,66	0,44	—	—	1,71	0,49	—	—
Fibrin.	—	0,52	1,2	0,4	1,20	0,38	—	—	1,14	0,41	—	—
Kasein	—	0,07	1,2	0,4	—	—	—	—	—	—	—	—
Pepton (Witte) . . .	—	—	—	—	—	—	0,65	0,34	1,65	0,47	—	—
Keratin	—	—	—	—	—	—	—	—	4,43	0,80	—	—
(Haare)	—	—	—	—	—	—	2,52	0,34	—	—	—	—
(Federn)	—	—	—	—	—	—	2,66	1,29	—	—	—	—
Eihäutchen	4,15	2,51	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Glutin	—	—	—	—	—	—	—	—	1,15	0,44	—	—

Die grossen Abweichungen in den Angaben der einzelnen Forscher sind, wie Schulz sagt, erklärlich, wenn man bedenkt, dass nicht von sicher reinem und einheitlichem Material ausgegangen wurde, und dass der Untersuchungsweise Fehler, wie z. B. die mitunter nicht berücksichtigte

¹⁾ F. N. Schulz, Zeitschr. f. physiol. Ch. 25, 16, 1898.

leichte Oxydirbarkeit des bleischwärenden Schwefels, anhaften, deren Tragweite nicht ohne weiteres abzusehen ist.

F. N. Schulz verwendete zur Bestimmung des mit Alkali abspaltbaren Schwefels eine von ihm ausprobierte Methode, bei der er sich der reducirenden Wirkung des Zinks bediente. Bei anderen Versuchen arbeitete er auch, um die oxydirende Wirkung des Luftsauerstoffs auszu-schliessen, in Leuchtgasatmosphäre mit alkalischer Bleilösung.

Die von ihm gefundenen Werthe für den Schwefelgehalt sind folgende:

	Kryst Serum- albumin.	Kryst. Eieralbu- min.	Kryst. Oxyhämog- lobin.	Globin.	Globulin.
a) Gesamtschwefel . .	1,89	1,18	0,43	0,42	1,38
b) Abspaltbarer Schwefel	1,28	0,49	0,19	0,2	0,63
a : b	3 : 2,03	2 : 0,83	2 : 0,88	2 : 0,95	1 : 0,91

Das zur Untersuchung gelangende Serumalbumin, Oxyhämoglobin, Globin und Globulin entstammten dem Pferd.

Aus den Gesamtschwefelzahlen berechnen sich nun folgende Molekulargrössen:

	S-Atome.	Mol.-Grösse.
Serumalbuminkristalle . .	3	5100
Eieralbuminkristalle . . .	2	5400
Oxyhämoglobinkristalle . .	2	15000
Globin (aus Hämoglobin) .	2	15000
Globulin	2	4600.

Anscheinend verliert das Eiweissmolekül durch Umkrystallisiren, wie dies von Hofmeister¹⁾ hervorgehoben wird, einen relativ kohlenstoffärmeren, aber schwefelreicheren Körper. Dies zeigt sich z. B. in der Analyse des ursprünglichen Eiereiweisses von Hammarsten und des Krystallalbumins von Hofmeister.

	Hammarsten.	Hofmeister.
C	52,25 %	53,28 %
H	6,90 „	7,26 „
N	15,35 „	15,00 „
S	1,93 „	1,09 „

Jene Verschiedenheit führt naturgemäss auch zu der von Harnack vertretenen Ansicht, dass im unveränderten Eieralbumin 3 Atome S vorhanden sind, und dass derselbe vollständig oxydirt werden kann, wie

¹⁾ Hofmeister, Zeitschr. physiol. Ch. **16**, 188; vgl. auch **14**, 165.

durch Umwandlung in Kupfer-, Zink- und Platinalbuminate, nicht aber in Bleialbuminate oder durch Halogenirung des Eiweisses. Dann aber kann auch $\frac{1}{3}$ des Schwefels, wie in dem Falle Hofmeister's, durch Darstellung des krystallisirten Eiereiweisses abgespalten werden, so dass, wie Schulz zeigte, dann nur noch die Hälfte des vorhandenen, also $\frac{1}{3}$ des gesammten Schwefels, als „bleischwärend“ anzusehen ist.

Aus beiden Berechnungen ergeben sich als Molekulargrösse des Eierweissmoleküls die Zahlen:

5000 bei 1,93 % S für 3 Atome S,
 5400 bei 1,18 % S für 2 Atome S.

Zu der gleichen Zahl 5000 bei 1,93 % S kommt C. Harnack¹⁾, indem er annimmt, dass in dem von ihm hergestellten aschefreien Eieralbumin 3 Atome Schwefel vorhanden sind (1,93 %), die durch die Einwirkung des Kupfersalzes zum Theil oxydirt werden. Dieser Vorgang ist derselbe, wie bei der Halogenirung der Eiweisskörper, wonach ebenfalls kein bleischwärender Schwefel mehr vorhanden ist (Hopkins und Pinkus). Bei stärkerer Einwirkung der Halogene kommt es stets zu einer Abspaltung von schwefelhaltigen Atomgruppen, die bis zu einer völligen Entschwefelung führen kann (Blum und Vaubel).

Dies führt uns zu der vierten Methode der Molekulargewichtsbestimmung der Eiweisskörper, zu der aus der Einführung von Substituenten und hier speciell der Halogene.

Hofmeister²⁾ giebt für die Elementarzusammensetzung seines krystallisirten Eiereiweisses, sowie des daraus dargestellten Jodalbumins folgende Werthe:

Eiereiweiss.		Jodalbumin.	
C ₂₃₉ = 2868	53,28 %	C ₂₂₇ = 2724	47,92 %
H ₃₈₆ = 386	7,18 „	H ₃₇₀ = 370	6,60 „
N ₅₈ = 812	15,10 „	N ₅₈ = 812	14,27 „
J ₀ = —	—	J ₄ = 508	8,95 „
S ₂ = 64	1,19 „	S ₂ = 64	1,26 „
O ₇₈ = 1248	23,20 „	O ₃₅ = 1200	21,00 „
<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
5378	100,00 %.	5678	100,00 %.

Diese Formel des Jodalbumins berechnet sich unter der Voraussetzung, dass in das Eiweissmolekül 4 J, 3 O zur Oxydation eines S und 6 H₂O eintreten, hingegen 4 H und 2 (C₆H₁₂O₆) = 6 % Zucker austreten. Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch ist eine befriedigende. Trotzdem darf man ihr nicht allzuviel Werth beilegen. Für die endgiltige Formulirung so complicirter Verhältnisse reichen die That-sachen nicht aus, zumal einzelne der in den Formeln zum Ausdruck ge-

1) Harnack, Ber. **31**, 1898.

2) Hofmeister, Zeitschr. physiol. Ch. **24**, 170, 1898.

langenden Beziehungen, so die Abspaltung von Kohlenhydrat und die Aufnahme von H_2O , im Augenblick einer direkten quantitativen Prüfung noch unzugänglich sind.

Blum und Vaubel¹⁾, die von dem nicht krystallisirten Eiereiweiss ausgingen und in Bikarbonatlösung unter möglichster Ausschaltung jeder spaltenden Wirkung jodirten, fanden nach völliger Reinigung von Globulin u. s. w. 6—7% Jod in den betreffenden Eiweisskörpern. Nimmt man die maximale Zahl 7,2% zur Berechnung, so ergibt sich unter der Annahme, dass 4 Jodatome in das Eiweissmolekül eingetreten sind, für das jodirte Albumin die Zahl 7050, für das nicht jodirte 6542. Letzterer Werth steht in sehr guter Uebereinstimmung mit dem von Bugarszky und Liebermann für ein in gleicher Weise gereinigtes Eieralbumin nach der kryoskopischen Methode gefundenen Werthe von 6400.

Nach Hofmeister's Untersuchungen spaltet sich bei der Darstellung des krystallisirten Eieralbumins ein sehr schwefelreicher und kohlenstoffarmer Antheil ab. Ob hierdurch die Differenz zwischen dem gewöhnlichen und dem krystallisirten Eiweiss zu erklären ist, muss vorerst dahin gestellt bleiben.

Für Kasein haben Blum und Vaubel den gleichen Werth gefunden wie für das Eieralbumin; für das Muskeleiweiss dagegen einen Jodgehalt von 10—11%, einen ebensolchen beobachtete Kurajeff für das krystallisirte Serumalbumin.

Da wir jedoch hier noch nicht sicher orientirt sind, ob 4 oder 5 Jodatome eingetreten sind, können wir nur für das krystallisirte Serumalbumin die Molekulargrösse dadurch berechnen, dass wir von den früher gefundenen Werthen auf die hier vorliegenden schliessen. Nach der Bestimmung des Schwefelgehalts hatte das krystallisirte Serumalbumin eine Molekulargrösse von 5100; demgemäss müssten bei einem Jodgehalt von 11% 5 Atome Jod eingetreten sein ($5770 - 635 = 5135$); unter der Annahme von 10% und 4 Atomen Jod würde sich die Zahl 4572 ergeben ($5080 - 508 = 4572$).

Wir kommen zur Besprechung der fünften Methode der Molekulargewichtsbestimmung der Eiweisskörper, nämlich der aus den Spaltungsprodukten.

Dieselbe beruht auf der Möglichkeit, aus dem Procentgehalt an den in geringerer Menge vertretenen Spaltungsprodukten das Molekulargewicht oder einen Bruchtheil desselben dadurch zu berechnen, dass man untersucht, wie viel Mal die Procentzahl zu vervielfachen ist, um das Molekulargewicht der betreffenden Substanz zu erhalten. Diese Methode leidet einmal unter dem Umstande, dass man meist keine maximale Ausbeute trotz der angewandten Mühe erhält; dann aber auch darunter, dass der er-

1) Blum u. Vaubel, Journ. pr. Ch. [2], 56, 394, 1897, 57, 365, 1898.

haltene Molekularwerth, wie schon erwähnt, meist nur einen Bruchtheil des wirklichen vorstellen wird, da dieselbe Gruppierung, welche den betreffenden Spaltungskörper liefert, mehrmals im Eiweisskörper auftreten kann. Deshalb sind nur diejenigen Spaltungsprodukte zur Berechnung geeignet, die in geringer Menge vorkommen.

Hierzu gehören nicht Leucin, $C_6H_{11}(NH_2)O_2$, = Amidokaprinsäure, sowie Glutaminsäure, $C_3H_5(NH_2)(COOH)_2$, = Amidoglutarsäure.

Dagegen lässt sich die Molekulargrösse eventuell berechnen aus dem

Gehalt an Trypsin, $HO - C_6H_4 - CH_2 - CH \begin{matrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow COOH \end{matrix}$, = p-Oxy-

phenyl- α -amidopropionsäure, sowie Asparaginsäure, $C_2H_3(NH_2)(COOH)_2$, = Amidobernsteinsäure, sowie einer der Kossel'schen Hexonbasen, dem Arginin, das nach Schulze¹⁾ wahrscheinlich die Formel:



hat, und sich durch Wasseraufnahme leicht in Harnstoff und Ornithin, $C_5H_{12}N_2O_2$, (nach Jaffé Diamidovaleriansäure) spaltet.

Folgende Tabelle giebt die bisher ermittelten Zahlen, sowie die sich daraus berechnenden Molekulargewichte, welche soweit möglich mit den nach den später erwähnten Verfahren erhaltenen in Einklang gebracht worden sind, wieder:

Eiweisskörper.	$C_9H_{11}NO_2$. Tyrosin.	$C_4H_7NO_2$. Asparaginsäure.	$C_6H_{14}N_4O_2$ Arginin.	Beobachter.	Molekulargewicht berechnet.
Horn . . .	—	—	2,25	Hedin	= 7700
	5	—	—	—	$2 \times 3800 = 7600$
Leim . . .	—	—	2,6	Hedin	= 6800
Konglutin. .	—	—	2,75	Hedin	= 6690
	2—3	—	—	Kremsler	= 6200
	—	2	—	Ritthausen	= 5050
Albumin aus Eigelb . .	—	—	2,3	Hedin	= 7600
Albumin aus Eiweiss. .	—	—	0,8	Hedin	$3 \times 2170 = 6510$
	2,5 - 3	—	—	—	= 6200
Blutserum .	—	—	0,7	Hedin	$2 \times 2500 = 5000$
Kasein . . .	—	—	0,25	Hedin	= 6500
	—	—	1,8 ^{0/100} Lysin ($C_6H_{14}N_2O_2$)	Hedin	= 8000
	—	—	—	Cohn	$2 \times 4300 = 8600$

¹⁾ Schulze, Ber. 30, 2879, 1895.

Die hier berechneten Zahlen sind also in ziemlich befriedigender Uebereinstimmung mit den nach den anderen Verfahren erhaltenen Werthen.

Zum Schlusse gebe ich noch eine Zusammenstellung aller der Berechnungen, die für die sichersten angesehen werden können. Einige ganz abweichenden Werthe habe ich hier nicht mehr angeführt.

1. Oxyhä moglobin.

Methode.	Beobachter.	Molekulargrösse.	Bemerkungen.
Fe- u. S-Gehalt	Zinoffsky (Bunge)	16730	Hämoglobin aus Pferdeblut.
" " "	Jaquet	16513	Hämoglobin aus Hundeblood.
S-Gehalt	Schulz	15000	Hämoglobin aus Pferdeblut.

2. Globin (aus Hämoglobin).

S-Gehalt	Zinoffsky (Bunge)	$2 \times 8043 = 16086$	berechnet aus dem Obigen.
"	Jaquet	$(2 \times 7935 = 15870)$	" " " "
"		$3 \times 5290 = 15870$	" " " "
"	Schulz	$2 \times 7500 = 15000$	" " " "

3. Serumalbumin.

S-Gehalt	Schulz	5100	Kryst. Serumalbumin.
J-Gehalt	Kurajeff	5135	" "
bei 5 Atom. J	}	4572	"
bei 4 Atom. J			

4. Muskeleiweiss.

J-Gehalt	Blum u. Vaubel	4572	aus Pferdefleisch und Rind-
bei 4 Atom. J	}	5135	fleisch.
bei 5 Atom. J			

5. Konglutin und andere Pflanzeiweisskörper.

Mg-Verbindung	Schmiedeberg und Drechsel	$2 \times 2817 = 5634$	aus Krystalloiden der Para-
Mg-Verbindung	Grübler	$2 \times 2750 = 5500$	nuss.
Mg-Verbindung	(Bunge)	$2 \times 4424 = 8848$	aus Kürbissamen.
Tyrosin	nach Kreuzler	= 5257	" "
Arginin	nach Hedin	= 6200	Konglutin
Asparaginsäure	nach Ritthausen	= 6690	"
		= 5050	"

6. Eiereiweiss.

Method.	Beobachter.	Molekulargrösse.	Bemerkungen.
Cu-Gehalt . . .	Harnack (Rose)	4618	Aus der Metallverbindung wird das aschefreie Albumin dargestellt.
Ag-Gehalt . . .	Loew	4836	
Pt-Gehalt . . .	Fuchs und Commaille	4618	
S-Gehalt . . .	Harnack	5000	Aschefreies Albumin.
S-Gehalt . . .	Hofmeister und Schulz	5400 (5378)	Kryst. Eieralbumin.
S-Gehalt bei 4 Atomen J . . .	Hofmeister	5170	" "
Gefrierpunkts- methode . . .	Bugarszky und Liebermann	6400	} Von Globulin und anorg. Subst. mögl. befreites Eieralbumin.
J-Gehalt bei 4 Atomen Jod und 7,2%	Blum u. Vaubel	6542	

7. Kasein.

J-Gehalt bei 7,2% J und 4 Jod- atomen . . .	Blum u. Vaubel	6542
Arginin 0,25% .	Hedin	6500

Diese Zusammenstellung zeigt, dass immerhin übereinstimmende Resultate erhalten worden sind, und man, je nach Umständen, von der einen oder anderen Zahl Gebrauch machen kann. Es ergibt sich fernerhin, dass gewisse Zahlen immer wiederkehren, ich erinnere an die für das aschefreie Eieralbumin, das krystallisirte Eieralbumin, das krystallisirte Serumalbumin und das Muskeleiweiss, sowie die Krystalloide der Paranauss und des Kürbissamens erhaltenen Zahlen, welche zwischen 5000 bis 5500 liegen.

Auf einen anderen Punkt möchte ich nochmals aufmerksam machen. Wie schon Hofmeister¹⁾ angiebt, ist das von ihm hergestellte krystallisirte Eieralbumin nicht mehr als völlig intakt anzusehen. Es muss einen schwefelreichen und kohlenstoffarmen Komplex bei der betreffenden Behandlung verloren haben. Demgemäss kann auch das aschefreie Albumin Harnack's nicht mehr das unveränderte Eieralbumin darstellen, da ja das hierfür berechnete Molekulargewicht noch kleiner als das für das

1) Hofmeister, a. a. O.

krystallisirte Eialbumin ist. Hieraus ergibt sich, dass die von Bugarszky und Liebermann und von Blum und Vaubel übereinstimmend gefundenen Werthe von 6400 und 6542 der Molekulargrösse des intakten Eiweissmoleküls am nächsten liegen werden trotz der in den betreffenden Präparaten vielleicht vorhandenen sehr geringen Verunreinigung mit einer anderen Eiweisssubstanz.

Bezüglich der für die Albumosen und Peptone gefundenen Zahlen müssen erst noch andere charakteristische Eigenschaften für diese Körper gefunden werden, ehe man daran denken kann, dieselben mit Erfolg zu verwerthen.

VIII.

Molekularer Aufbau.

Die bis vor etwa zehn bis fünfzehn Jahren geübte Behandlung dieses Stoffes begnügte sich meist mit der Aufstellung einer Konstitutionsformel. Erst als die Untersuchungen der auf diesem Gebiete bahnbrechenden Forscher Le Bel und van't Hoff darauf hinwiesen, dass wir für bestimmte Körperklassen unbedingt auf die räumliche Anordnung der Atome im Molekül Beziehung nehmen müssten, hat man sich entschlossen, diesen Schritt für in Frage kommende Verbindungen zu unternehmen. Hier ist nun der Versuch gemacht, und ich glaube mit einigem Erfolge, eine räumliche Betrachtung so weit als es die Umstände zulassen, zu Grunde zu legen.

Die Körpergruppen, für die dies möglich war, sind folgende:

1. Die Kohlenwasserstoffe,
2. die Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen,
3. die Kohlenstoff-Stickstoffverbindungen,
4. die Wasserstoff-Sauerstoff- und die Wasserstoff-Stickstoffverbindungen,
5. die Stickstoff-Sauerstoffverbindungen.

Einige Beziehungen bei den metallorganischen Verbindungen und Metall-Ammoniakverbindungen lassen sich hier ebenfalls besprechen.

1. Kohlenwasserstoffe.

A. Kohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe.

Methan lässt sich in folgender Weise figurlich (Fig. 53) wiedergeben :

Die Wasserstoffatome schwingen abwechselnd nach den mit ihrem Haftpunkte verbundenen drei Ecken. Ob sie dabei ihren Platz wechseln, muss vorerst dahingestellt bleiben. Vom vierten Gliede an, dem Butan, bezw. dem fünften, dem Pentan, fangen die gesättigten Kohlenwasserstoffe an, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig zu bleiben, was vielleicht seinen

Grund in der ringförmig gelagerten Kette hat, wodurch manche Bewegungen sich aufzuheben vermögen. Abgesehen von v. Baeyer's Spannungstheorie ist diese ringförmige Lagerung die natürliche, da die einzelnen Glieder der Kette auch wieder eine gewisse Anziehung auf einander ausüben und dieser zu folgen versuchen, so weit es die Atombewegungen zulassen.

Auch die Bewegungen der Wasserstoffatome zwingen die Kohlenstoffatome die ringförmige Lagerung anzunehmen, da hierdurch dieselben am ungestörtesten erfolgen können¹⁾.

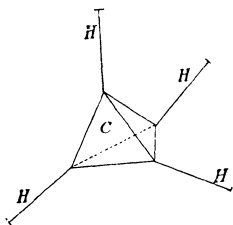


Fig. 53.

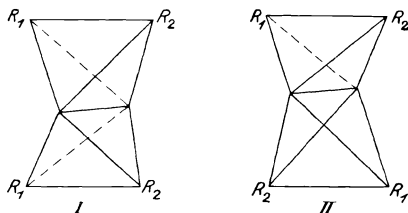
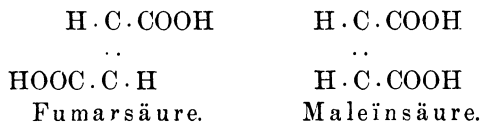


Fig. 54.

Aethylen, $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$, lässt sich in gleicher Weise wie das Methan wiedergeben (Fig. 54). Wie aus der Figur des Methans ersichtlich ist, vermögen zwei Wasserstoffatome allein nicht alle Valenzen des Kohlenstoffatoms gleichzeitig abzusättigen, wobei ich in diesem Falle die Kanten des Tetraeders mit den Werthigkeiten identificire. Aus diesem Grunde ist die Verbindung CH_2 nicht existenzfähig. Anders liegt die Sache beim Kohlenoxyd, wie ich später ausführen werde. Die Anlagerung von Wasserstoff, Halogen u. s. w. an das Aethylen ist leicht verständlich, ebenso die von PtCl_2 , FeCl_2 . Vom fünften Gliede der Homologen des Aethylens sind auch hier dieselben aus gleichem Grunde wie die Methanderivate flüssig.

Ersetzt man im Aethylen je zwei Wasserstoffatome an verschiedenen Kohlenstoffatomen durch andere Gruppen, so entstehen hierdurch zwei isomere Formen (Fig. 54 I u. II). Solche Stereoisomerie liegt z. B. bei Fumarsäure und Maleïnsäure vor. Nachstehende Formeln geben die Konfiguration dieser Säuren wieder:



¹⁾ Vgl. auch Journ. pr. Ch. **59**, 30; W. Vaubel, Ueber die Wasserlöslichkeit org. Verb., bezw. Seite 298 u. dieses Bandes.

Diese Verbindungen unterscheiden sich in charakteristischer Weise von einander. Eine ausführliche Betrachtung erfolgt bei der Besprechung der Stereoisomerie.

Acetylen, $\text{CH} \equiv \text{CH}$. Die Konfiguration des Acetylens (Fig. 55) hat grosse Aehnlichkeit mit dem eines Wassermoleküls. Dem Methan

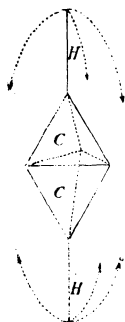


Fig 55.

entsprechend vermöchte das Acetylenmolekül noch drei Wasserstoffatome anzulagern. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass auch die beiden Kohlenstoffatome durch die Bewegung der beiden Wasserstoffatome angeregt, Drehungen um die Kanten der dreifachen Bindung ausführen, die zu einem Platzwechsel führen. Hierdurch wird aber die Anlagerung weiteren Wasserstoffs verhindert.

Die ausserordentlich grosse Wasserlöslichkeit dieses Kohlenwasserstoffs lässt sich auf die grosse Aehnlichkeit zwischen den beiden Molekülen zurückführen. Bekannt ist, dass ein oder beide Wasserstoffatome des Acetylens durch Metalle vertretbar sind. Wir kennen C_2HNa , C_2HK , C_2Na_2 , C_2K_2 , sowie die übrigen neuerdings mehr in den Vordergrund getretenen Karbide. Acetylen hat also gewissermassen einen Säurecharakter¹⁾, obgleich ja die elektrische Leitfähigkeit²⁾ einer wässrigen Lösung sehr gering ist.

J. U. Nef³⁾ nimmt an, dass wir es jedoch bei den Derivaten des Acetylens mit zwei Reihen von Verbindungen zu thun haben, nämlich solchen des eigentlichen Acetylens, $\text{CH} \equiv \text{CH}$, und solchen des Acetylidens, $\text{CH}_2 = \text{C}$. Die sogen. Acetylsalze sollen nach der Ansicht dieses Forschers Derivate des Acetylidens sein $= \text{M}_2\text{C} = \text{C}$. „Für diese Ansicht spricht Folgendes:

1. Calciumkarbid ($\text{CaC} = \text{C}$) ist analog dem Cyankalium bei höherer Temperatur ein starkes Reduktionsmittel.

2. Die Bildung des Calciumkarbids aus Calciumkarbonat und Kohle entspricht vollkommen jener des Cyanids aus Aetzalkalien resp. Metallen und stickstoffhaltigen organischen Verbindungen“ u. s. w.

„Weiterhin sucht J. U. Nef nachzuweisen, dass einige bekannte Acetylderivate als Methylenderivate $\text{CH}_2 = \text{C}$ anzusehen sind, also ähnlich der Blausäure, $\text{HN} = \text{C}$, den Isonitrilen, $\text{RN} = \text{C}$ u. s. w. konstituiert sind. Das Dijodacetylen von Behrend ist Dijodacetylid $\text{J}_2\text{C} = \text{C}$, eine giftige, reaktionsfähige Substanz von dem Geruche und der physikalischen Wirkung des analog konstituierten Phenylisocyanids, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{C}$.

1) A. Harpf, Ch. Ztg. **20**, 4, 39.

2) C. Jones, Amer. Chem. Journ. **18**, 623; G. Bredig u. A. Ussoff, Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 116.

3) J. U. Nef, Liebigs Ann. **298**, 202.

— Das Monobromacetylen von Sabanejeff ist Monobromacetylen $\text{BrHC}=\text{C}$, welches spontan an der Luft zu CO resp. CO_2 und HBr verbrennt, in verdünnter wässriger bezw. alkoholischer Lösung im Dunkeln leuchtet, starke Ozonreaktion giebt, ähnlich wie weisser Phosphor wirkt und entsprechend seinen phosphorähnlichen Eigenschaften Pflanzenphosphor genannt werden könnte.

Das Monochloracetylen von Wallach soll ebenfalls Chloracetylen, $\text{ClHC}=\text{C}$, sein.

Es würde daher, wie Nef ausführt, von den Kohlenwasserstoffen der Formel C_2H_2 und ihren Substitutionsprodukten zwei Reihen geben, nämlich solche, welche sich vom Acetylen $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ableiten, angenehm riechen und nicht besonders reaktionsfähig sind wie das Jodacetylen Paterno's, $\text{HC}\equiv\text{CI}$, und solche, die sich vom Acetylen $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ ableiten, sehr reaktionsfähige, giftige, schauerhaft riechende, oft spontan verbrennliche Körper sind“. Diese Annahmen von Nef werden jedoch bestritten¹⁾.

Wir können wohl annehmen, dass wir es im Acetylen mit einem ebenso labilen Körper zu thun haben, wie beim Cyanwasserstoff; dass also die Wasserstoffatome fortwährend ihren Platz wechseln und daher eine stabile dreifache Flächenbindung beim Acetylen selbst nicht statt hat, vielmehr fortwährende Bewegungen im Molekül bald den Schein einer Doppelbindung, bald den einer dreifachen Bindung erwecken.

Hierdurch wäre es auch erklärlich, wenn nach der Theorie von Lewes²⁾ die Leuchtwirkung der durch Kohlenwasserstoff gespeisten Flamme auf die Anwesenheit bezw. Bildung von Acetylenresten mit oder wahrscheinlicher ohne Bindung an Wasserstoff zurückzuführen wäre. Eine glatte Bewegung ohne jegliche Reibung liesse sich jedoch nur unter der Annahme gebogener Kanten erwarten, wie ich dies bereits vorher ausgeführt habe. Somit würden Phosphoreszenzwirkung und Leuchtkraft bei dieser Körperklasse auf dieselben Ursachen zurückzuführen sein, nämlich auf eine intramolekulare Bewegungsform des Acetylen- bezw. Acetylenmoleküls.

Wir können demgemäss sehr wohl erwarten, dass Verbindungen vom Acetylentypus existenzfähig sein werden, besonders wenn wir es mit Verbindungen zu thun haben, bei denen Elemente, wie Cl , Br und J in Frage kommen, die sicher auch Nebenvalenzen neben ihrer einwerthigen Hauptvalenz besitzen.

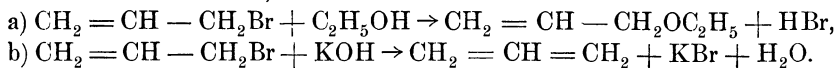
Allen, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$. Wie ich in einer Arbeit³⁾ über diesen Kohlenwasserstoff und seine Homologen erläuterte, zeigen dieselben die

1) A. Peratoner u. R. Spalino, Ber. **34**, 2718, 1901.

2) Lewes, Journ. Soc. Chem. Ind. **15**, 80.

3) W. Vaubel, Ber. **24**, 1685, 1891.

auffallende Erscheinung, dass sie sich mit wenigen Ausnahmen nicht oder nur mit schlechter Ausbeute aus den entsprechenden Alkylhalogenverbindungen durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge darstellen lassen. Anstatt der Kohlenwasserstoffe erhält man fast immer weitaus vorwiegend die betreffenden Aether, z. B.



Dies gilt für die folgenden Kohlenwasserstoffe:

1. Allen, $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$.
2. Vinyläthylin, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$.
3. Piperylen, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$.
4. Hexin, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH}_2$.
5. Oktin, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} = \text{CH} - \text{CH}_3$.
6. Dekin, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{|}{\text{C}}} = \text{CH} - \text{CH}_3$.

Eine Ausnahme bildet das Hexin $(\text{CH}_2)_2 = \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$, welches aus Dimethylallylkarbinolchlorid von Saytzev¹⁾ dargestellt wurde, sowie das Tetramethylallen. Dieses Hexin ist nicht näher untersucht und kann deshalb, da die angeführte Konstitutionsformel fraglich ist, hier nicht berücksichtigt werden.

Das Tetramethylallen ist aus dem Chlorid $(\text{CH}_3)_2 = \text{CH} - \text{CCl}_2 - \text{CH} = (\text{CH}_3)_2$ dargestellt worden. Es ist hier durch die Konstitution dieser Verbindung ganz ausgeschlossen, dass bei der Umsetzung mit alkoholischer Kalilösung, wie es vielfach geschieht, ein Kohlenwasserstoff der Acetylenreihe anstatt einer solchen mit zweimaliger doppelter Bindung der Kohlenstoffatome entstehen könnte. Die Bildung eines Aethers, und zwar in diesem Falle eines tertiären, wäre allerdings möglich gewesen. Da diese Aether jedoch fast völlig unbekannt sind²⁾, so ist auch kaum anzunehmen, dass sie sich besonders leicht bilden werden.

Nach dem Vorhergehenden muss also angenommen werden, dass die zweimal wiederkehrenden Doppelbindungen eine gewisse und zwar eine schwächende Wirkung auf die Beständigkeit der betreffenden Kohlenwasserstoffe ausüben. Eine dreifache Bindung ist anscheinend bevorzugt vor zwei doppelten, da sich immer bei der Umsetzung der betreffenden Halogenverbindungen mit alkoho-

1) Saytzev, Liebig's Ann. **185**, 157.

2) Vgl. Faworsky, Journ. pr. Ch. **37**, 531.

lischer Kalilösung ein Acetylenkohlenwasserstoff bildet, wo auch ein Allenkohlenwasserstoff der Formel nach hätte entstehen können. Ebenso scheinen die Verbindungen von grösserer Beständigkeit zu sein, welche eine doppelte und eine dreifache Bindung enthalten. Ihre Darstellung geschieht gewöhnlich aus den entsprechenden Halogenverbindungen. Eine Aetherbildung findet hier nicht oder nur selten statt, da dadurch Verbindungen sich bilden würden, die wiederum zweimal eine doppelte Bindung enthalten.

Diese schwächende Wirkung, welche zwei doppelte Bindungen auf die Beständigkeit der betreffenden Körper ausüben, ist in der Konfiguration derselben begründet.

Beim Allen muss, wie die Figur 56 zeigt, die an einer Kante ausgeführte Bewegung einen schwächenden Einfluss auf die andere Doppelbindung ausüben. Aber selbst wenn die Kanten der Doppelbindungen

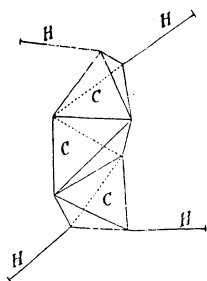


Fig. 56

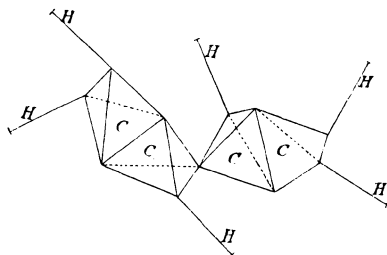


Fig. 57.

bei den höheren Homologen des Allens in einer Ebene liegen, können die betreffenden Schwingungen, wenn sie in entgegengesetzter Richtung erfolgen, den Bestand des Moleküls schwächen. Dass aber diese Schwingungen immer in entgegengesetzter Richtung eintreten werden, dafür sorgt die abstossende Wirkung, welche die Wasserstoffatome auf einander ausüben, wie z. B. beim Vinyläthylen, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (Fig. 57).

Wie die Erfahrung in der That lehrt, müssen hiernach die Kohlenwasserstoffe mit einmal dreifacher oder einmal dreifacher und einmal doppelter oder zweimal dreifacher Bindung viel beständiger sein, da ja bei diesen Kohlenwasserstoffen an der Stelle der dreifachen Bindung, also an einer Tetraëderfläche, nur geringe Bewegung infolge des Vorhandenseins der Substituenten zwischen den beiden Kohlenstoffatomen stattfinden wird. Das Acetylen bildet hierbei eine Ausnahme.

Ueber die Kohlenwasserstoffe, bei denen wir eine Ringbildung annehmen, ist wenig zu sagen, da sie sich ihrem ganzen Verhalten nach den übrigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen anschliessen. Ganz anders

liegt die Sache bei denen jedoch, welche einen festen Kern besitzen, der bei den meisten Reaktionen unverändert bleibt und erst durch stärkere Einwirkung zersetzt werden kann. Dieses Verhalten begründet einen tiefgreifenden Unterschied zwischen Ring- und Kernbildung¹⁾.

B. Der Benzolkern und verwandte Kerne.

Mehr als 30 Jahre sind seit der Zeit verflossen, da Kekulé seine fruchtbringende Theorie über die Konstitution des Benzols und der aromatischen Verbindungen aufstellte. Lange Jahre war seine Ansicht die allgemein anerkannte, und ist es trotz mancher ihr anhaftenden Mängel bis auf den heutigen Tag geblieben. Und welche grossartigen Erfolge verdanken wir nicht dieser Theorie Kekulé's. Aber ohne die Verdienste des grossen Mannes irgend wie verringern zu können oder auch nur zu wollen, müssen wir anerkennen, dass Kekulé's Formel²⁾ nicht allen Thatsachen Rechnung trägt, ja dass es manche unter den von anderen Forschern aufgestellten Benzolformeln giebt, die sich zur Erklärung gewisser Vorgänge und Erscheinungen besser eignen. Und man kann sagen, jetzt nach 30 Jahren ist der Zweifel an der Richtigkeit der Kekulé'schen Formel grösser als je, trotz oder vielleicht auch gerade wegen der grossen Arbeit, welche v. Baeyer über die Hydrirung der Phtal- und Benzoësäuren ausführte, und nach deren Vollendung er Kekulé's Formel als den Thatsachen am meisten entsprechende betrachtete.

Nachstehend sei zunächst eine Zusammenstellung und Kritik der wichtigsten Benzolformeln gegeben. Hierauf folgt die eingehende Betrachtung der Vaubel-Marsh'schen Benzolkonfiguration und der Nachweis, dass dieselbe allein allen Thatsachen gerecht zu werden vermag.

I. Die wichtigsten Benzolformeln.

Im Laufe der Zeit sind die verschiedensten Formeln bezüglich der Konstitution des Benzols aufgestellt worden. Manche von ihnen sind wenig bekannt, da sie entweder über die Art der Bindung keinen Aufschluss geben, oder den hauptsächlichsten Anforderungen nicht genügen. Dazu gehören die Formeln von Havrez³⁾, Dewar⁴⁾, Carius⁵⁾, Mendelejeff⁶⁾, Kolbe⁷⁾ u. s. w. Benzolformeln, welche einen gewissen

1) Vgl. Vaubel, Journ. pr. Ch. **44**, 137.

2) Hier ist die gewöhnlich als Kékulé'sche Formel bezeichnete, mit abwechselnden einfachen und doppelten Bindungen gemeint.

3) Havrez, Kekulé's Lehrb. der organ. Ch. **2**, 515.

4) Dewar, Zeitschr. f. Ch. 1871, 117.

5) Carius, Ann. Chem. **149**, 287.

6) Mendelejeff, Ber. **16**, 1366.

7) Kolbe, Journ. f. pr. Chem. [2] **14**, 347.

Anspruch auf Berechtigung machen wollen, müssen folgenden Bedingungen genügen¹⁾:

1. Die sechs Wasserstoffatome des Benzols sind gleichwerthig.

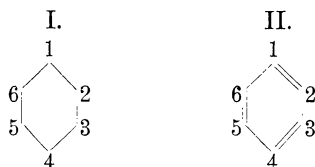
2. Es existiren nicht mehr als drei isomere Diderivate des Benzols.

Die besonders beachtenswerthen und bekanntesten Benzolformeln sind im folgenden gegeben.

Die Gründe, welche gegen einen grossen Theil dieser Schemata insgesamt sprechen, sowie die auf physikalischem Wege gewonnenen Ansichten werden später angeführt werden. Vielmehr sollten vorerst nur die Einwände zur Sprache gebracht werden, welche gegen jede der einzelnen Formeln von den verschiedensten Forschern erhoben worden sind.

A. Die Kekulé'schen Formeln.

Kekulé²⁾ hat zwei Formeln für das Benzol gegeben, von denen nur die in Fig. II angeführte allgemeiner bekannt geworden ist. In derselben sind sechs Kohlenstoffatome abwechselnd



einfach und doppelt gebunden angenommen. Die Formel I, bei der die Kohlenstoffatome nur in einem Sechseck angeordnet sind, ist wegen der darin angenommenen freien Valenzen wenig berücksichtigt worden.

Gegen Schema II sind folgende Einwände vorgebracht worden:

a) Es müssten wegen der Verschiedenheit der Bindungen je zwei o- und je zwei m-Derivate³⁾ möglich sein, sobald angenommen wird, dass eine Doppelbindung das Verhältniss zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen anders gestaltet als eine einfache.

Die von Kekulé⁴⁾ zur Beseitigung dieses Vorwurfs gemachte Annahme von Oscillationen der einzelnen Kohlenstoffatome und dem dadurch hervorgerufenen Bindungswechsel dürfte kaum allseitige Zustimmung gefunden haben, da man sich nichts Rechtes darunter vorzustellen wusste zu einer Zeit, in der von einer Chemie des Raumes noch nicht die Rede war.

1) In der Hauptsache bin ich Wachter's Darstellung, bezüglich der wichtigsten Benzolformeln, gefolgt. Vgl. Ch. Centralbl. **1**, 457, ff. 1890.

2) Kekulé, Bull. 1865. — Ann. Chem. **137**, 195.

3) Vgl. Wroblewski, Ber. **15**, 1023.

4) Kekulé, Ann. Chem. **162**, 86.

b) Die Kekulé'sche Formel entspricht nicht der Forderung einer p-Bindung der Kohlenstoffatome, welche aus mehreren Thatsachen hergeleitet wird. Sworn¹⁾ bringt folgende Beweise dafür. Nach Untersuchungen von Anschütz und Etzbacher²⁾ ist nachgewiesen, dass im Anthracen die beide Benzolkerne verknüpfenden Kohlenstoffatome mit einander verbunden sind. Da diese beiden mittelständigen Kohlenstoffatome aber ihrem ganzen Verhalten nach als zu einem Benzolkerne gehörig anzusehen sind, in welchem sie sich in p-Stellung befinden, so können wir auch auf eine p-Bindung beim Benzol, bezw. Naphtalin schliessen.

Ebenso wird man durch die von Hantzsch³⁾ ausgeführte Synthese von Pyridinderivaten durch Kondensation von Acetessigester mit Aldehydammoniak veranlasst, eine Bindung zwischen dem Stickstoffatome und dem paraständigen Kohlenstoffatome anzunehmen. Hieraus kann auch für das Benzol eine derartige Bindung gefolgert werden, da Benzol und Pyridin in allen übrigen Dingen sich so sehr ähnlich verhalten.

Für eine p-Bindung sprechen auch die Untersuchungen von Knorr und Antrick⁴⁾, von Nietzki⁵⁾, von Meldola und Streatfield⁶⁾, von Ruhemann⁷⁾, von Gräbe und Caro⁸⁾.

B. Die Claus'schen Formeln.

Claus⁹⁾ drückte die bei dem Benzolkerne anzunehmende Bindung der Kohlenstoffatome durch untenstehende Formeln aus.



Von diesen ist nur Formel II zu grösserer Anerkennung gelangt und von Claus selbst hauptsächlich empfohlen worden, während sich von Formel I das später zu behandelnde Ladenburg'sche Schema ableitet.

1) Sworn, Phil. Mag. II. 402, 1889.

2) Anschütz u. Etzbacher, Ber. **16**, 623, 1883.

3) Hantzsch, das. **17**, 1512, 1884.

4) Knorr u. Antrick, Ber. **17**, 2870, 1884.

5) Nietzki, das. **18**, 504, 1885; **20**, 322, 1887.

6) Meldola u. Streatfield, Phil. Mag. 1887, 513, — Journ. Chem. Soc. 115 u. 448, 1887.

7) Ruhemann, Journ. Chem. Soc. 1887, 403.

8) Gräbe u. Caro, Ber. **13**, 99, 1881.

9) Claus, Theor. Betr. u. deren Anwendung. Freiburg 1867, 207, — Ber. **15**, 1405, 1882.

In Formel II ist jedes Kohlenstoffatom mit dem zu ihm in o- oder p-Stellung befindlichen verbunden. Die drei so entstehenden p-Bindungen sind von Claus erst später als centrische Bindungen angenommen worden.

Gegen diese Formel wurden unter der Annahme von Diagonalbindungen folgende Einwände erhoben:

a) Nach der Claus'schen Formel müssten die in 1. 2.—1. 4.—1. 6 substituirt Benzolderivate identisch sein, was natürlich nicht den That-sachen entspricht. (Ladenburg)¹⁾.

b) Die Bindungen der sechs Kohlenstoffatome unter einander erscheinen nicht gleichwerthig dargestellt, was unseren Vorstellungen über die Valenzen des Kohlenstoffatoms widerstreitet.

c) Die Claus'sche Annahme führte zur Aufstellung einer unsym-metrischen Naphtalinformel. (R. Meyer)²⁾.

C. J. Thomsen's oktaëdrische Formel.

Die Thomsen'sche Formel³⁾ schliesst sich an das von Claus ge-gebene Schema an, da ihre Projektion mit der Diagonalformel identisch ist. In der oktaëdrischen Formel (Fig. 58) sind die sechs Kohlenstoff-atome gleichmässig in einer Kugelfläche vertheilt und entsprechen den Ecken eines regulären Oktaëders. Alle Kohlenstoffatome sind identisch,

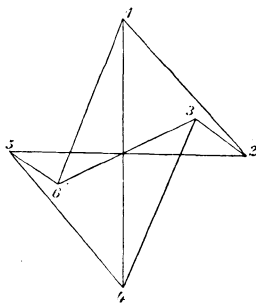


Fig. 58.

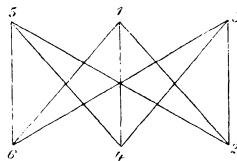


Fig. 59.

indem jedes derselben mit drei anderen durch eine axiäre und zwei peri-pherische Bindungen verknüpft ist. Die drei axiären, das Oktaëder kon-stituierenden Bindungen sind unlöslich, wogegen von den sechs peri-pherischen Bindungen sich jede zweite auslösen lässt, ohne die Stabilität des

¹⁾ Ladenburg, Ber. **15**, 826, 1882.

²⁾ R. Meyer, Ber. **15**, 1823, 1882.

³⁾ J. Thomsen, Ber. **19**, 2944, 1886.

Axensystems aufzuheben. Fig. 59 zeigt uns eine andere Art der Darstellung dieses Schemas, wie sie von Sworn¹⁾ gegeben wurde.

Gegen die Thomsen'sche Formel spricht Folgendes:

a) Die Bindungen der Kohlenstoffatome erscheinen nicht gleichmässig dargestellt, was unseren Anschauungen über die Valenzen des Kohlenstoffatoms widerstreitet.

b) Nach Groth gehören die Krystalle des Benzols nicht dem tesseralen, sondern dem rhombischen Systeme an.

c) Nach A. K. Miller²⁾ lässt sich das Chinon nach dieser Formel unmöglich als Diketon darstellen.

d) Nach demselben Forscher lässt die Thomsen'sche Formel vier Disstitutionsprodukte des Hexahydrobenzols zu.

Thomsen³⁾ selbst nimmt neuerdings, nachdem er die von ihm für einfache, doppelte und dreifache Bindungen berechneten Werthe als unrichtig erkannt hat, die Kekulé'sche Formel als den Thatsachen am meisten entsprechende an.

D. Ladenburg's Prismenformel.

Ladenburg⁴⁾ hat angenommen, dass die sechs Kohlenstoffatome des Benzols in den Ecken eines dreiseitigen Prismas angeordnet seien (Fig. 60). In diesem Schema ist jedes Kohlenstoffatom einfach gebunden mit drei

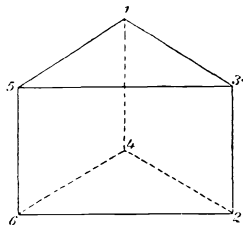


Fig. 60.

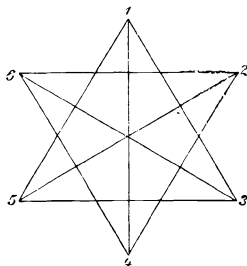


Fig. 61.

anderen, von denen zwei wieder unter einander verknüpft sind, während das dritte mit diesen beiden nicht in direkter Bindung steht. Es sind also hier so zu sagen m- und p-, aber keine o-Bindungen vorhanden.

Sehr häufig fand auch die in Figur 61 gegebene Sternformel als Bindungsschema Verwendung.

1) Sworn, a. a. O.

2) A. K. Miller, Journ. Chem. **214**, 1887.

3) J. Thomsen, Zeitschr. f. physik. Ch. **7**, 55.

4) Ladenburg, Theorie d. arom. Verbind. Braunschweig 1876.

Gegen die Prismenformel ist folgendes geltend gemacht worden:

a) Bei Bildung der Additionsprodukte werden nach Kekulé und Claus in dieser Formel nicht gleichartige Bindungen gelöst. Würde man solche z. B. bei Bildung der Hexaadditionsprodukte lösen, so müsste ein Zerfall des Benzolkerns in zwei Theile von je drei Kohlenstoffatomen eintreten.

b) Da die in o-Stellung befindlichen Kohlenstoffatome nicht direkt mit einander verbunden sind, dagegen aber die in m- und p-Stellung, so sollten m- und p-Verbindung einander ähnlicher sein als o- und p-Derivate. Dies widerspricht aber vielen Thatsachen. So müssten auch nach Ladenburg's Formel bei der Reduktion der Benzoldisstitutionsprodukte Körper entstehen, bei welchen die in m-Stellung befindlichen Kohlenstoffatome mit einander verknüpft sind, was bei den Diderivaten des Hexamethylens nicht zutrifft.

c) Nach Ladenburg's Schema kann das Koniin kein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen, was doch der Fall ist, indem das Koniin als Hexahydroderivat des Orthopropylpyridins erkannt worden ist. (S. Hofmann, Ladenburg, Skraup, Cobenzl.)

d) Nach der Prismenformel müssten wir bei m- bzw. p-Verbindungen viel eher Anhydridbildung¹⁾ erwarten als bei o-Derivaten, was den Thatsachen nicht entspricht.

e) Unter Zugrundelegung der Ladenburg'schen Formel ist in Tridervaten mit drei verschiedenen Substituenten in Stellung 1, 2, 3 ein asymmetrisches Kohlenstoffatom in Stellung 5 vorhanden. Versuche, derartige Derivate und zwar β -Metahomosalicylsäure, β -Orthomethoxybenzoesäure und Metaoxytoluylsäure mit Hilfe der Chinchoninsalze oder von Pilzkulturen in zwei optisch aktive Komponenten zu zerlegen, misslangen, da sich die aus den Chinchoninsalzen erhaltenen Säuren als optisch inaktiv erwiesen, während die Trennung durch Pilzkulturen an der anti-septischen Wirkung der Säuren scheiterte, welche das Wachsthum von *Penicillium glaucum* nicht zuließ.²⁾

Diesen Thatsachen gegenüber nimmt Ladenburg³⁾ an, dass die Prismenformel allen statischen Verhältnissen des Benzols und seiner Abkömmlinge am besten Rechnung trage, während für alle dynamischen Beziehungen, d. h. für Bildungs- und Zersetzungsweisen der aromatischen Verbindungen, Kekulé's Formel nach wie vor den Vorrang behauptet.

1) v. Baeyer, Ber. **23**, 1276, 1890.

2) Lewkowitsch, Journ. Chem. Soc. I. 781, 1888.

3) Ladenburg, Ber. **23**, 1007, 1890.

E. R. Meyer's oktaëdrische Formel.

Diese Formel¹⁾ (Fig. 62) ist der Thomsen'schen komplementär, d. h. sie ergänzt dieselbe zu einem Oktaëder. Sie ist eine Modifikation der Ladenburg'schen Prismenformel. Wie dort stehen auch hier nur die in m- und in p-Stellung zu einander befindlichen Kohlenstoffatome in Verbindung. Es gelten deshalb auch dieselben Einwände, welche schon gegen die Ladenburg'sche Formel vorgebracht worden sind.

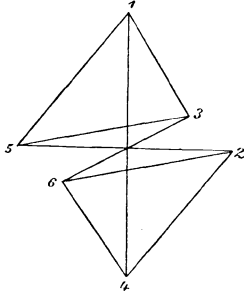


Fig. 62.

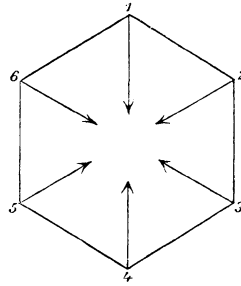


Fig. 63.

F. L. Meyer's Benzolformel.³⁾

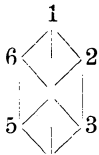
Unter der Annahme ringförmiger Verkettung der sechs Kohlenstoffatome mit je einer freien Affinität ergibt sich für das Benzol obenstehende Form. (Fig. 63.)

Gegen dieses Schema wurde folgendes geltend gemacht:

- a) Das Verhalten des Benzols und seiner Derivate berechtigt durchaus nicht zu der Annahme von ungesättigten Valenzen.
- b) Diese Formel widerspricht den thermischen und optischen Eigenschaften des Benzols. (Weiter unten erörtert.)

G. Die centrische Formel von Armstrong und Baeyer.

Diese Formel lehnt sich an die von L. Meyer und von Claus gegebenen Schemata an. Nur wird die Art der Bindung der nach dem Centrum gerichteten Valenzen unerörtert gelassen. Armstrong³⁾ wurde durch Thomsen's Forderung von neun einfachen Bindungen im Benzolkerne dazu veranlasst, diese Formel aufzustellen. v. Baeyer⁴⁾ dagegen hatte für die Dihydroterephthalsäure $\Delta^{1,4}$ zuerst die später als falsch erkannte Struktur $\Delta^{1,5}$ angenommen, weshalb er sich für die centrische



1) R. Meyer, Ber. **15**, 1823, 1881.

2) L. Meyer, Mod. Theor. d. Ch. ed. 4, 1883, 262.

3) Armstrong, Journ. Chem. Soc. **51**, 264, 1887.

4) v. Baeyer, Ann. Chem. **245**, 128.

Formel entschied. Doch erblickte er in diesem Schema schliesslich keinen besseren Ausdruck für die bei der Reduktion der Terephtalsäuren beobachteten Thatsachen, als ihn die Kekulé'sche Formel giebt.

Da über die Art der centrischen Bindung keine Ansicht ausgesprochen wurde, ist es vorerst nicht möglich, näher auf diese Formel einzugehen, doch werden wir später darauf zurückkommen.

H. F. Herrmann's räumliche Konfiguration des Benzolmoleküls.

Herrmann¹⁾ denkt sich das Hexamethylen so konstruiert, dass die Kohlenstoffatome in die Schwerpunkte der sechs Flächen eines Hexaäders, die Wasserstoffatome in die Mittelpunkte der zwölf Kanten verlegt werden, wie Fig. 64 zeigt.

In dem Molekül des Hexamethylens sind die zwölf Wasserstoffatome, wie schon ihre räumliche Lage andeutet, völlig gleichwerthig unter ein-

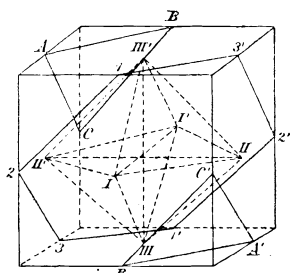


Fig. 64.

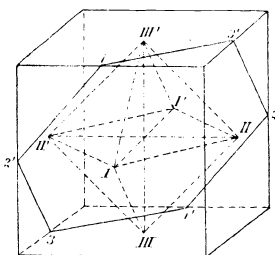


Fig. 65.

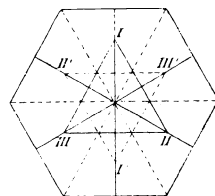


Fig. 66.

ander. Für die weitere Folgerung ist es zweckdienlich, sie in zwei sechszählige Systeme zu trennen, wie dies in Fig. I geschehen ist, indem je zwei auf einer Hexaäderfläche gegenüberliegende Wasserstoffatome stets verschiedenen Systemen zugezählt sind. Man erhält so das System von sechs Kohlenstoffatomen I, II, III und I₁, II₁, III₁, durch welche die Ecken eines regulären Oktaeders orientirt sind, ferner die sechs mit 1, 2', 3, 1', 2, 3' bezeichneten Wasserstoffatome, welche die Eckpunkte eines regulären, in einer Medianebene des Hexaäders gelegenen Hexagons bilden und endlich die sechs Wasserstoffatome A, B, C, A₁, B₁, C₁, welche zwei zu verschiedenen Seiten der Medianebene gelegene dreizählige Punktsysteme bilden.

Fig. 65 zeigt uns das Benzolmolekül. Es sind hierbei die Wasserstoffatome A, B, C, A₁, B₁, C₁, des Hexamethylens weggefallen.

Durch Projektion der Orte der Kohlenstoffatome auf die Ebene der Wasserstoffatome wird die Fig. 66 erhalten. Die durch ausgezogene

¹⁾ F. Herrmann, Ber. **21**, 1949, **23**, 2060.

Linien verbundenen Kohlenstoffatome I, II und III liegen über, die durch punktirte Linien verbundenen unter der Ebene der Zeichnung, so dass die Symmetrie beim Eintreten zweier verschiedenen Substituenten verschwindet.

I. H. Sachse's Benzolkonfiguration.

Sachse¹⁾ dachte sich das Benzolmolekül in der Weise aus Kohlenstofftetraëdern zusammengesetzt, dass er sechs Flächen eines Oktaëders mit Tetraëdern gleicher Fläche besetzte, derart, dass die beiden unbesetzten Flächen einander gegenüber liegen, also parallel zu einander sind. Dann bilden die sechs Tetraëder einen Ring, wie er in dem Benzolmolekül vorliegen soll.

In dieser Konfiguration treffen die Ecken von drei verschiedenen Tetraëdern in einem Punkte zusammen, sie sollen sich also dort binden. Eine Sättigung von drei Valenzen in einem Punkte ist aber eine Annahme, die allen bisherigen Anschauungen widerstreitet, und für welche auch durchaus kein Grund vorhanden ist. Die Formel Sachse's ist also unmöglich anzuerkennen. Selbst die Annahme abnormer Kantenbindungen²⁾ kann diesen Vorwurf nicht beseitigen, da auch diese kaum auf allseitige Zustimmung rechnen darf.

K. Centrische Formeln von J. E. Marsh.

Nach Marsh³⁾ lassen sich elf geometrisch verschiedene Formen für das Benzolmolekül auf Grund des centrischen Schemas konstruieren unter Annahme der Richtigkeit des Le Bel-van't Hoff'schen Gesetzes. Als

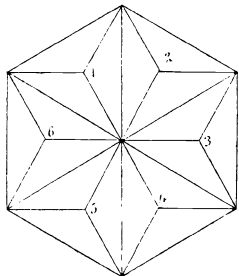


Fig. 67.

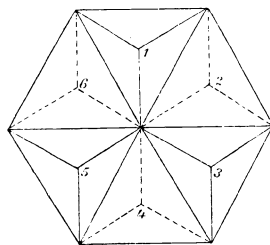


Fig. 68.

besonders bemerkenswerth unter diesen elf theilt Marsh zwei Konfigurationen mit, von denen ihm Fig. 67 als den Thatsachen am meisten entsprechend

1) H. Sachse, Ber. **21**, 2530, **23**, 1363.

2) H. Sachse, Zeitschr. f. physik. Ch. **19**, 184—219; vgl. auch W. Vaubel, Chem. Ztg. **26**, 1902.

3) J. E. Marsh, Phil. Mag. **26**, 426, 1888.

erscheint. Hier sind die sechs Tetraëder so mit einander verbunden, dass ihre Basen eine sechsseitige Fläche bilden. Die Spitzen der Tetraëder sind nach derselben Seite gerichtet, während dies bei Fig. 68 nicht der Fall ist. Vielmehr sind sie dort abwechselnd nach der einen und nach der anderen Seite gewandt. Unbekannt mit der Publikation von Marsh, veröffentlichte Loschmidt¹⁾ eine Arbeit, in welcher auch die Formel Fig. 67 als am besten geeignet angenommen wurde, während Verfasser²⁾ dieses sich für die zweite Formel entschied, ebenfalls ohne irgend welche Kenntniss von Marsh's, sowie auch von Loschmidt's Arbeit zu haben. Erst bei der Ausarbeitung wurde ich mit Loschmidt's Arbeit bekannt.

Gegen Formel 67 sprechen folgende Thatsachen:

a) Sie ist unsymmetrisch, während wir bei der Benzolformel doch unbedingt auf Symmetrie sehen müssen.

b) Nach Marsh lässt sie keine Formeln für Naphtalin und Phenanthren zu, da die freie Affinität nicht zu gleicher Zeit nach den Centren von zwei Sechsecken gerichtet sein können, weshalb Marsh diese Kohlenwasserstoffe von den Derivaten des Benzols ausschliesst.

Auf Formel 68 werden wir später noch zurückkommen.

L. Konfiguration des Benzolkerns nach B. Diamand.

Von der Vorstellung ausgehend, dass das Kohlenstoffatom ein Tetraëder vorstelle, und indem er davon das Acetylen als zwei in drei Ecken verbundene Tetraëder ableitet, gelangt Diamand³⁾ durch Zusammenschluss dreier Acetylendoppeltetraëder mit je einer Ecke und unter Weglassung der durch Wasserstoff gesättigten Valenzen zu einem Körper, der wieder ein doppeltes Tetraëder darstellt und der Vorstellung Ausdruck verleiht, die er sich von der Konfiguration des Benzolkerns macht. Diese Konfiguration giebt uns keinen Aufschluss darüber, warum sich nicht auch vier und mehr solcher Acetylendoppeltetraëder an einander reihen können.

II. Die für den Benzolkern anzunehmende Konfiguration.

Aus dem Vorhergehenden ergeben sich nun folgende Forderungen, die zur Beurtheilung des Werthes eines Benzolschemas in Betracht kommen:

a) Das Benzolschema muss einen symmetrischen Bau besitzen.

b) Im Benzol sind keine freien Valenzen der Kohlenstoffatome vorhanden.

1) Loschmidt. Mon. f. Ch. **11**, 28, 1890.

2) Vaubel, Journ. pr. Ch. [2], **44**, 137.

3) B. Diamand, Chem.-Ztg. **18**, 155—157, 1894.

c) Die einfachen Bindungen der Kohlenstoffatome sind gleichwerthig, sie müssen also in gleichartiger Weise figürlich dargestellt werden.

d) Die sechs Wasserstoffatome im Benzol sind gleichwerthig.

e) Es existiren nicht mehr als drei isomere Diderivate des Benzols.

f) Die o- und p-ständigen Kohlenstoffatome sind direkt mit einander gebunden.

g) Bei Bildung von Additionsprodukten müssen gleichartige Bindungen gelöst werden.

h) Die Aufstellung eines symmetrischen Naphtalinschemas muss möglich sein.

Diesen Forderungen insgesamt entspricht am besten die centrische Formel, wobei die weitere Ausbildung in räumlicher Hinsicht vorerst unberücksichtigt gelassen wird. Auf die Art der centrischen Bindung wollen wir ebenfalls nicht näher eingehen.

Für eine solche centrische Bindung sprachen nach Horstmann¹⁾ auch die auf physikalischem Wege gefundenen Thatsachen hinsichtlich des thermischen und optischen Verhaltens des Benzols, sowie das Molekularvolumen dieses Körpers. Bekanntlich stellte Thomsen auf Grund seiner thermochemischen Untersuchungen die Forderung von neun einfachen Bindungen im Benzolmoleküle auf, nahm sie aber später angesichts des erweiterten Beobachtungsmaterials wieder zurück. Brühl dagegen folgerte aus dem optischen Verhalten des Benzols, dass die Kekulé'sche Formel mit drei doppelten und sechs einfachen Bindungen am meisten den Thatsachen entspreche, womit auch die für das Molekularvolumen erhaltene Zahl am besten übereinstimme. Horstmann kam nun unter Berücksichtigung der von Thomsen, Stohmann und Longuinine gemessenen Verbrennungswärmen und der von Brühl bestimmten Molekularrefraktion, sowie der für die Dichte des Benzols gefundenen Zahl zu dem Ergebnisse, dass das Benzol nach seinen physikalischen Eigenschaften in der Mitte stehe zwischen den gesättigten und ungesättigten Verbindungen der Fettreihe. Lichtbrechungsvermögen und Dichte verhielten sich wie bei den ungesättigten, die Verbrennungswärme dagegen wie bei den gesättigten Verbindungen. „Es giebt also gewisse Bindungen der Kohlenstoffatome in dem Benzol von besonderer Art, weder der einfachen noch der doppelten Bindung in jeder Hinsicht gleich.“

Wie schon oben erwähnt, genügt nur die centrische Formel allen diesen Forderungen. Doch giebt es auch Thatsachen, die sie nicht zu erklären vermag, und erst durch eine weitere Ausbildung der auf die

1) Horstmann, Ber. **21**, 2211, 1888.

Ebene beschränkten Claus-Armstrong-Baeyer'schen Formel in räumlicher Beziehung können wir diesen gerecht werden.

Vor allem sind es nun folgende Punkte, welche berücksichtigt werden müssen, und die zum Theil schon länger bekannte, zum Theil aber auch von mir gefundene Thatsachen betreffen ¹⁾.

A. Bei der Darstellung gewisser Disstitutionsprodukte des Benzols treten nur o- und p-Derivate auf, bei anderen nur m-Derivate.

So entstehen hauptsächlich o- und p-Körper:

- α) Beim Chloriren und Bromiren von Benzol und Toluol.
- β) Beim Nitriren von in der Methylgruppe halogensubstituirtem Toluol.
- γ) Beim Nitriren von Chlor-, Brom- und Jodbenzol.
- δ) Beim Chloriren, Sulfoniren und Nitriren von Phenol, Anilin u. s. w.

Es bilden sich hauptsächlich m-Derivate:

- α) Beim Nitriren von Benzaldehyd, Acetophenon, Benzoësäure und Phenylcyanid.
- β) Beim Erhitzen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure auf 200° entstehen m- und p-Benzolsulfosäuren und zwar vorwiegend die erstere, welche durch längeres Erhitzen in die p-Säure übergeht.

Im übrigen verweise ich auf die von Crum-Brown und J. Gibson ²⁾ gegebene Zusammenstellung.

B. o-, p- und m-Verbindungen zeigen auch noch folgende Unterschiede:

M. Schöpf ³⁾ und P. Fischer ⁴⁾ haben nachgewiesen, dass das Halogen im Benzolmolekül verhältnissmässig leicht durch Ammoniak oder ein primäres Amin aus seiner Stellung verdrängt wird, sobald negative Gruppen wie NO₂, CHO, COOH, SO₃H, COC₆H₅ u. s. w. sich in o- und p-Stellung zum Halogen befinden. Diese leichte Ersetzbarkeit des Halogens durch die Aminogruppe bzw. den substituirten Ammoniakrest wurde beobachtet für:

- | | |
|---|------------------------------------|
| | 1. Br |
| 1. p-Brom-m-Nitrobenzophenon, C ₆ H ₃ | 2. NO ₂ |
| | 4. COC ₆ H ₅ |
| | 1. Br |
| 2. p-Brom-m-Nitrobenzaldehyd, C ₆ H ₃ | 2. NO ₂ . |
| | 4. CHO |

1) W. Vaubel, Journ. f. pr. Ch. [2], **49**, 308.

2) Crum-Brown u. J. Gibson, Journ. Chem. Soc. I, 367, 1892.

3) M. Schöpf, Ber. **24**, 3771, 1891.

4) P. Fischer, das. 3785.

1. Br
 3. p-Brom-m-Sulfobenzaldehyd, C_6H_3 2. SO_3H
 4. CNO

u. s. w.

Aus diesen Versuchen folgerten die obenerwähnten Forscher: „Das Halogenatom des Benzolkerns ist bei gleichzeitiger Anwesenheit zweier negativen Gruppen in o- und p-Stellung, die gleich oder ungleich sein können, leicht durch andere zu ersetzen; ist nur eine negative Gruppe vorhanden, so findet keine Umsetzung statt ausser bei der Nitrogruppe“.

A. Grohman¹⁾ bestätigte vorstehende Regel durch einige Versuche und machte ausserdem die Beobachtung, dass „die Herausnahme des Halogens aus dem Benzolkerne nicht mehr möglich ist, sobald die eine der negativen Gruppen die m-Stellung einnimmt.“

o- und p-Verbindungen unterscheiden sich also durchaus von den m-Derivaten. Es muss demnach für die beiden ersteren etwas Gemeinsames angenommen werden, das sie vor den m-Verbindungen auszeichnet.

C. Von einiger Wichtigkeit sind auch die sogen. Umlagerungen, d. h. Uebergänge von o- in p-Derivate oder umgekehrt, sowie solche von o- und p-Körpern in m-Derivate. Hier interessiren uns besonders die letzteren.

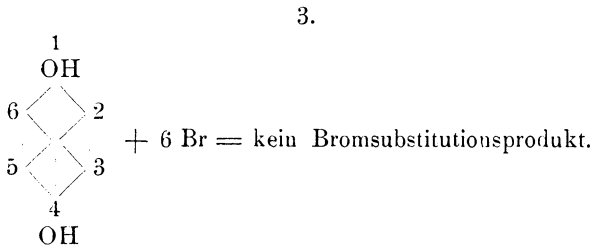
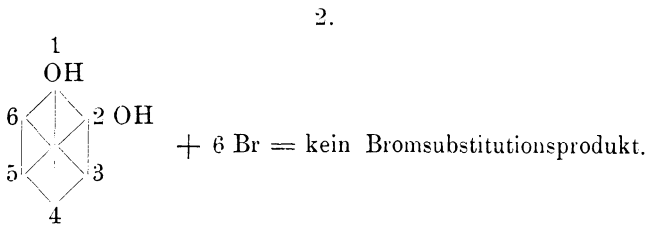
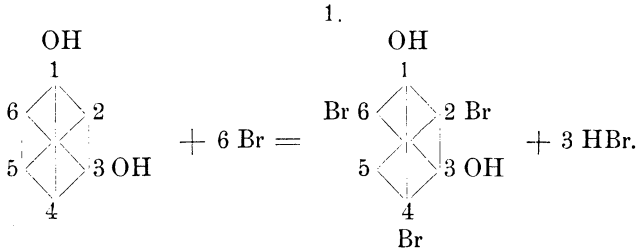
So liefern die drei Brombenzolsulfosäuren und die drei Bromphenole beim Schmelzen mit Kali statt der drei zugehörigen Dioxybenzole unter gewissen Umständen (besonders bei Anwendung hoher Temperatur) in überwiegender Menge dasjenige der m-Reihe. Nehmen wir an, es werden die Sulfogruppen zuerst durch die Hydroxylgruppe ersetzt, so würden wir also die betreffenden Bromphenole als Zwischenprodukte erhalten. In diesen Bromphenolen muss nun, da die Bildung des m-Dioxybenzols nachgewiesen ist, zuerst m-Bromphenol entstehen, indem sich die o- und p-Dioxybenzole unter dem Einflusse von Kaliumhydroxyd nicht in Resorcin verwandeln. Die Bildung des Resorcins aus dem m-Bromphenol muss also leichter vor sich gehen als die der anderen Dioxybenzole aus den entsprechenden Bromverbindungen, es müssen also die Substituenten von m-Kohlenstoffatomen leichter auf einander einwirken können. Als Zwischenglied kann sich hierbei vielleicht m-Phenylenoxyd²⁾ bilden, das dann unter Aufnahme von Wasser in Resorcin übergeht.

D. Wie allgemein bekannt ist, nehmen Anilin und Phenol beim Bromiren drei Atome Brom auf, welche sich in o- und p-Stellung zur Amido- bzw. Hydroxylgruppe begeben. Nach meinen Untersuchungen treten beim Resorcin und m-Phenylendiamin ebenfalls drei Atome Brom in o- und p-Stellung, wobei eine Lösung von bromsaurem Kali und Brom-

¹⁾ A. Grohmann, Ber. **24**, 3808, 1891.

²⁾ W. Vgl. Vaubel, Journ. f. pr. Ch. [2], **46**, 51.

kali als Bromierungsflüssigkeit diene. Dagegen wird von den betreffenden p-Verbindungen, nämlich Hydrochinon und p-Phenylendiamin, unter solchen Bedingungen kein Brom aufgenommen. Vielmehr wird das Hydrochinon zu Chinon oxydirt, und p-Phenylendiamin kondensirt sich anscheinend zu Emeraldin. Aehnlich verhalten sich die entsprechenden o-Verbindungen, was wenigstens für Brenzkatechin nachgewiesen wurde. Dieses nimmt ebenfalls kein Brom auf, sondern bildet ein Oxydationsprodukt. Wir haben hier also folgende Vorgänge:



Die Gruppen OH und NH₂ begünstigen mithin, sobald sie in m-Stellung zu einander stehen, die Bromaufnahme, verhindern sie aber, wenn sie in o- und p-Stellung sich befinden.

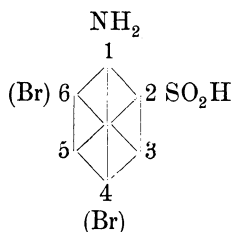
Hieraus kann gefolgert werden, dass die m-Stellungen durch eine den Substituenten abstossende Gruppe leicht geschützt werden kann, während die o- und p-Stellungen fast unberührt davon bleiben.

Anmerkung. Dies sind Folgerungen, welche sich direkt aus den Beobachtungen ohne Berücksichtigung der weiter unten gemachten Annahme ergeben.

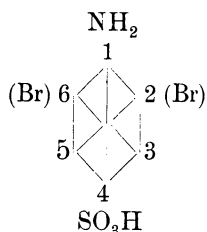
Es müssen also die in m-Stellung zu einander befindlichen Kohlenstoffatome in innigerem Verhältnisse zu einander stehen als die übrigen.

Zu demselben Ergebnisse führte uns auch des unter C. Angeführte. E. Um dem etwa zu erhebenden Einwände zu begegnen, es möchten sich aus den o- und p-Oxy- und Amidobenzolen leichter Oxydationsprodukte als Bromderivate bilden, wurden noch einige anderen Versuche angestellt, deren Ergebnisse folgende sind:

Sulfanilsäure¹⁾ nimmt unter oben erwähnten Umständen zwei Atome Brom auf, welche sich in Stellung 2 und 6 begeben. Aehnlich wird sich die o-Amidobenzolsulfosäure verhalten.

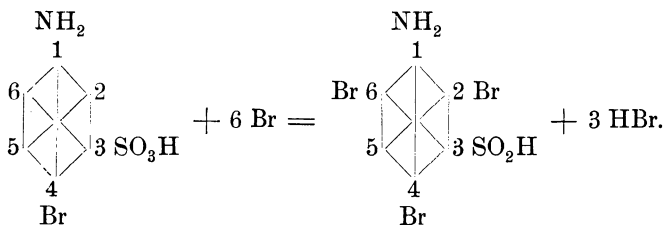


Orthoamidobenzolsulfosäure.



Paraamidobenzolsulfosäure.

In der m-Amidobenzolsulfosäure lassen sich drei Atome Wasserstoff durch Brom substituieren, und zwar geschieht die Aufnahme der beiden ersten Bromatome rasch, die des dritten langsam. Die Bromatome begeben sich nach Stellung 2, 4 und 6.



Bekanntlich übt die SO_3H -Gruppe ihren Einfluss dahin aus, die Bromatome in die m-Stellung zu versetzen, also in diesem Falle nach 5, da ja die Stellung 1 durch die Amidogruppe besetzt ist. Die Substituierung in 5 wird aber durch die überwiegend stärkere Orientierungskraft der Amidogruppe verhindert, welche das Bestreben hat, das Brom in 2, 4 und 6 aufzunehmen.

Es zeigt sich also auch hier wieder, in wie grossem Maasse die sich in m-Stellung befindenden Kohlenstoffatome bezw. deren Substituenten auf einander einwirken.

Den oben erwähnten, an ein Benzolschema zu stellenden Forderungen müssen wir also noch folgendes hinzufügen:

1) Vgl. Heinichen, Ann. Chem. **253**, 267.

i) Die betreffende Benzolformel muss der Thatsache gerecht werden, dass sich o- und p-Verbindungen durchaus unterscheiden von den m-Verbindungen, und dass die in m-Stellung befindlichen Kohlenstoffatome in einem eigenthümlichen abhängigen Verhältnisse zu einander stehen.

Diese letztere Forderung können wir nur durch die Annahme erfüllen, dass die in m-Stellung befindlichen Kohlenstoffatome hinsichtlich ihrer durch Wasserstoff ersetzbaren Valenzen sich näher stehen als andere.

Allen den oben angeführten Thatsachen bzw. Forderungen genügt bis jetzt nur die von mir schon früher besprochene Konfiguration des Benzolkerns, welche in Figur 68 gegeben ist.

III. Die Konfiguration des Benzolkerns nach Vaubel-Marsh und ihre Verwendungsfähigkeit.

In den nachfolgenden Betrachtungen einer grösseren Zahl von Reaktionen der verschiedensten Art wird die Verwendungsfähigkeit der Vaubel-Marsh'schen Benzolkonfiguration gezeigt werden.

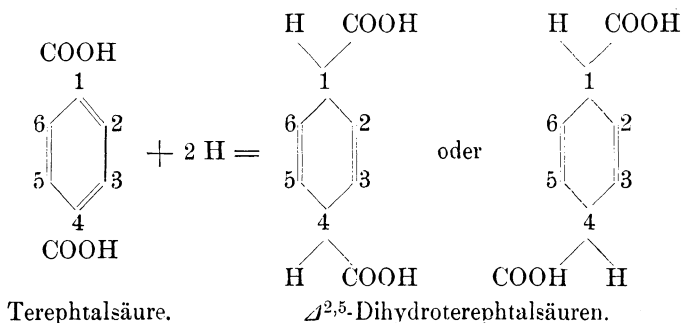
A. Die Reduktionsversuche von v. Baeyer und unsere centrische Formel.¹⁾

Um zu einer befriedigenden Lösung der Konstitutionsfrage des Benzols zu gelangen, hat v. Baeyer²⁾ eine grosse Zahl von Reduktionsversuchen ausgeführt, wobei er bekanntlich zu dem Schlusse kam, dass die Kekulé'sche Formel den Thatsachen am besten gerecht werde. Es ist nun natürlich von grossem Interesse zu erfahren, wie sich unsere centrische Formel gegenüber dieser grossen Menge neuer und zum Theile auffallender Ergebnisse verhält. Da es uns aber an Raum mangelt, das gesammte von v. Baeyer gelieferte Material zu berücksichtigen, und sich auch die hauptsächlichsten Erscheinungen bei den einzelnen Säuren wiederholen, sollen hier nur einige bei der Reduktion der Terephtalsäure gefundenen Thatsachen hervorgehoben werden.

Aus der Terephtalsäure entsteht durch rasche Einwirkung von Natriumamalgam und unter Anwendung möglichst niederer Temperatur die $\Delta^{2,5}$ Dihydroterephtalsäure, welche in zwei geometrisch isomeren Formen existirt, die aber vollkommen übereinstimmende chemische Eigenschaften besitzen. Nach Kekulé's Formel ergiebt sich folgender Vorgang:

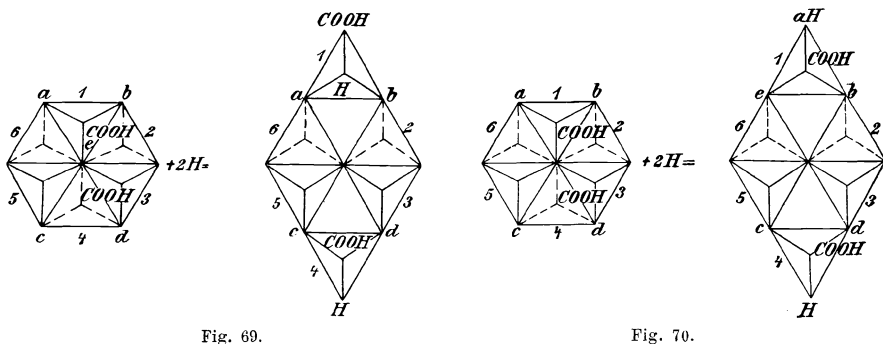
1) W. Vaubel, Journ. f. pr. Chem. [2], 49, 312.

2) v. Baeyer, Ann. Chem. 251, 258, 256, 1, 258, 1 266, 169 269, 145.



Nach unserem Schema würde sich die Bildung der $\Delta^{2,5}$ Dihydroterephtalsäuren in folgender Weise vollziehen (Fig. 69 und 70):

Die Reduktion erfolgt im ersten Falle, indem sich die Kohlenstoffatome 1 und 4 um die Kanten AB bzw. CD drehen. Es entsteht hierbei



die Modifikation der $\Delta^{2,5}$ Dihydroterephtalsäuren, bei welcher sich Wasserstoff und die Karboxylgruppe gegenüberstehen (Fig. 69).

Im zweiten Falle hat sich das C_4 um CD, also um die Aussenkante gedreht; C_1 dagegen hat einen Kreisbogen beschrieben, bei welchem B das Centrum war. Dabei ist die Ecke E an die Stelle von A getreten, an welche letztere sich das neu hinzutretende Wasserstoffatom gelagert hat. Auf diese Weise haben wir die zweite geometrisch isomere Form der $\Delta^{2,5}$ Dihydroterephtalsäuren erhalten, bei welcher sich die Karboxylgruppen auf derselben Seite der Basis des Benzolkerns befinden (Fig. 70).

Ebenso lässt sich auch das Auftreten anderer geometrisch isomeren Formen der hydrierten Terephtalsäuren, sowie der übrigen Phtalsäuren erklären.

B. Ueber die Anhydridbildung der Benzolderivate.¹⁾

Hinsichtlich der Anhydridbildung der Benzolderivate sind folgende Thatsachen bekannt:

- a) Anhydridbildung kann auftreten bei o- und p-Derivaten.
- b) Sie ist noch nicht beobachtet worden bei m-Derivaten.

Behandeln wir zunächst letzteren Fall, und nehmen wir als Beispiel die Isophtalsäure. Nach unserer Konfiguration könnte hier auf den ersten Blick eine Anhydridbildung erwartet werden und sogar noch eher als bei der o-Phtalsäure. Trotzdem lässt sich leicht die Begründung dafür finden, dass eine Anhydridbildung bei der Isophtalsäure nicht möglich oder vielmehr wenig wahrscheinlich ist.

Die Konfiguration der Isophtalsäure kann nur eine von den beiden sein, wie sie untenstehende Figuren wiedergeben (Fig. 71).

Bei I stehen sich die beiden Sauerstoffatome gegenüber, welche doppelt an das Kohlenstoffatom der Karboxylgruppe gebunden sind. Hierbei

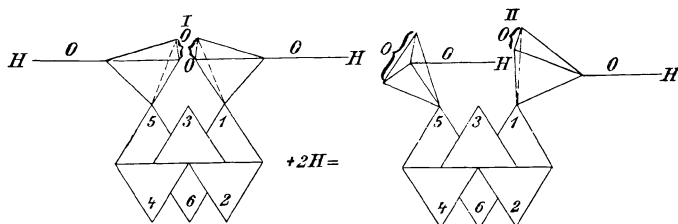


Fig. 71.

werden die Kohlenstoffatome etwas aus der ihnen zukommenden Lage abgelenkt. Bei II, wo sich Hydroxylgruppe und doppelt gebundenes Sauerstoffatom gegenüberstehen, findet eine weit grössere Ablenkung statt, und diese würde noch viel beträchtlicher vermehrt werden, wenn sich die beiden Hydroxylgruppen benachbart wären. Es ist deshalb wohl mit Recht anzunehmen, dass diejenige Stellung die am begünstigste ist, bei der die doppelt gebundenen Sauerstoffatome einander gegenüberstehen. Dadurch wird aber die Anhydridbildung sehr erschwert oder vielleicht vollständig verhindert, indem die Hydroxylgruppen so weit von einander entfernt sind, dass dieselben wohl nur schwierig in Reaktion mit einander treten können.

Ein etwa zu erhebender Einwurf, dass ich bei dem Resorcin ein Anhydrid darzustellen versuchte, obgleich für m-Derivate eine derartige Bildung bisher nicht beobachtet worden war, dürfte durch Folgendes beseitigt werden.

¹⁾ W. Vaubel, Journ. f. pr. Chem. [2], a. a. O. Vgl. ferner C. Graebe, Ber. **35**, 1902; W. Vaubel, Chem. Ztg. **26**, 1902.

Nach unserem Schema sind die *m*-Kohlenstoffatome einander so benachbart, dass die Entfernung der an OH gebundenen Ecken gerade gleich der Länge einer Tetraëderkante ist, und können wir bei denselben sehr wohl die Bindung durch ein Sauerstoffatom erwarten.

In Betreff der Anhydridbildung bei *o*-Derivaten wollen wir kurz das Verhalten der *o*-Phtalsäure betrachten, da dieses einiges von Interesse darbietet. Die Bildung des Anhydrids dürfte wohl hinsichtlich ihrer Erklärung keine Schwierigkeiten machen. Hier soll nur die Leichtigkeit dieser Bildung in Betracht gezogen werden, und könnte vielleicht Folgendes als

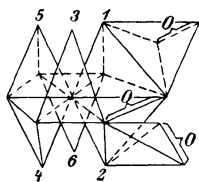


Fig. 72.

Begründung gelten. Das Phtalsäureanhydrid lässt sich in der Weise figurlich darstellen (vergl. Fig. 72), dass die eine Kante des Kohlenstoffatoms je einer Karboxylgruppe sich längs einer Aussenkante des mit ihm verbundenen Kohlenstoffatoms anlagert, während das Sauerstoffatom eine derartige Stellung längs der Kante eines der *o*-Kohlenstoffatome einnimmt, dass es die beiden Kohlenstoffatome der Karboxylgruppen verbindet.

Hierdurch entsteht eine durchaus stabile Formation, und können wir dies vielleicht als Grund für die Leichtigkeit der Bildung des *o*-Phtalsäureanhydrids ansehen.

Die Anhydridbildung der *p*-Derivate ist bisher wenig beobachtet worden. Für die Terephtalsäure ist nach unserer Konfiguration eine solche wohl möglich, aber nicht wahrscheinlich. Dagegen lässt sich dieselbe recht wohl durch unser Schema wiedergeben bei solchen Derivaten,

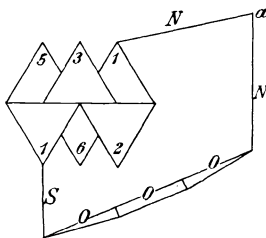
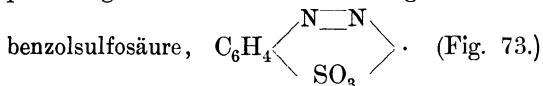


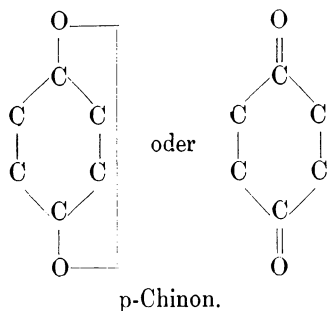
Fig. 73.

bei denen die Anzahl und die Bindungsart der Atome der ein Anhydrid bildenden Gruppen derartig ist, dass die Entfernung zwischen den *p*-ständigen Kohlenstoffatomen ausgefüllt ist, wie z. B. bei der Diazo-



In Betreff der näheren Erklärung der Figur sei noch bemerkt, dass sich die beiden Stickstoffatome im Punkte A doppelt binden.

Die bei den Chinonen auftretende Anhydridbildung wird bekanntlich entweder durch eine Bindung der betreffenden Sauerstoffatome unter sich oder durch Doppelbindung derselben mit den betreffenden Kohlenstoffatomen erklärt.



Nimmt man erstere Erklärung als richtig an, so dürfte die Prismenformel durchaus nicht ausreichen, die Konstitution dieser Körper anschaulich wiederzugeben; ebenso ist es mit der Kekulé'schen Formel. Verhältnissmässig leicht gelingt dagegen eine Erklärung dieser Verbindungen mittels der von uns vertretenen Formel. (Vgl. Fig. 74.)

Denkt man sich die Sauerstoffatome so an die Kohlenstofftetraëder gelegt, dass sie sich in der Richtung der Kanten a b und a' b' erstrecken, so können sich die Sauerstoffatome im Mittelpunkte b verbinden oder wenigstens äusserst nahe an einander kommen.

Auch bezüglich der wenigen bekannten Chinone, welche die Sauerstoffatome in *o*-Stellung haben, dürfte diese Erklärung hinreichend sein. Die Sauerstoffatome würden sich längs der Kanten a c und c d anlagern.

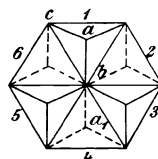


Fig. 74.

C. Die Bildung weiterer Bromverbindungen von Benzolderivaten.¹⁾

Wie oben erwähnt wurde, nimmt Anilin bei der Einwirkung von Brom in statu nascendi drei Atome Brom in die *o*- und *p*-Stellungen zur Amidogruppe auf. Es war nun von Interesse auch das Verhalten von in der Amidogruppe substituirtten Benzolderivaten unter gleichen Umständen kennen zu lernen, und wurden deshalb Monoalkylaniline, Dialkylaniline und Acetamidverbindungen in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Monomethyl- und Monoäthylanilin nehmen unter in I. erwähnten Bedingungen drei Atome Brom auf, die sich natürlich in *o*- und

¹⁾ W. Vaubel, Vgl. Journ. f. pr. Chem. [2], 48, 351 u. f.

p-Stellung zur Amidogruppe begeben, und zwar erfolgt die Aufnahme ganz glatt.

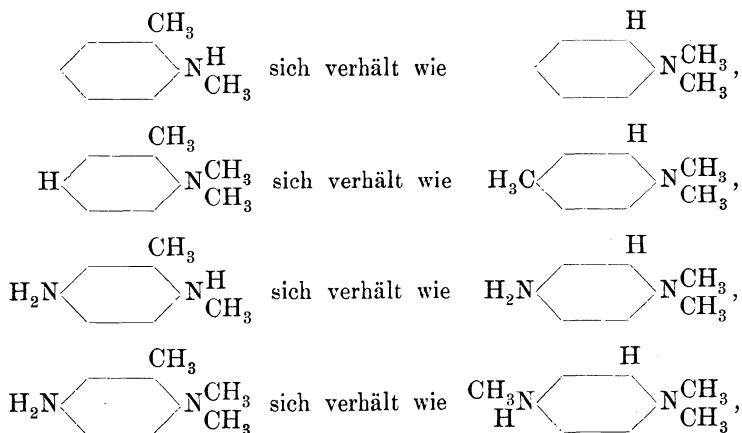
Diphenylamin nimmt langsam vier Atome Brom auf. Es muss immer ein Ueberschuss von Brom vorhanden sein, bevor weitere Substituierung erfolgt.

Dimethylanilin nimmt nur zwei Atome Brom und zwar ziemlich rasch auf, wenn auch das zweite etwas langsamer als das erste.

Bei dem Diäthylanilin, welches ebenfalls nur zwei Atome Brom substituiert, erfolgt die Aufnahme des zweiten Bromatoms viel langsamer als beim Dimethylanilin. Die zwei letzten Verbindungen verhalten sich also wie zwei o-Toluidine.

Ein umgekehrtes Verhalten wurde von Weinberg¹⁾ und von Rosenstiehl²⁾ in Betreff alkylirter o-Toluidine, bezw. p-Amidoorthotoluidine beobachtet, worüber folgendermassen berichtet wird:

„Da in gewissen Reaktionen



so kann man die folgende Regel aufstellen: Die in o-Stellung zum Stickstoffatom befindliche Methylgruppe verleiht einem sekundären Amin gewisse Eigenschaften der tertiären, einem tertiären mit freier p-Stellung die Eigenschaften eines parasubstituirten Amins, einem paramidirten tertiären Amin die Eigenschaften eines asymmetrischen alkylirten Diamins.“

Etwas abweichend von dem Verhalten der Alkylanilide erweist sich das des Acetanilids und der Acettoluide gegen nascirendes Brom. Ersteres nimmt ein Atom Brom auf und zwar nachgewiesenermassen in p-Stellung. Aehnlich wird sich das m-Acettoluid verhalten, da ja die o- und p-Stellungen wie bei dem Acetanilid unbesetzt sind. Dagegen nehmen o- und

1) Weinberg, Ber. **25**, 1610, 1892.

2) Rosenstiehl, Compt. rend. **115**, 180—182; Ber. **25**, 728, 1892.

p-Acettoluid ebenfalls ein Atom Brom auf und zwar in der p-, bzw. o-Stellung zur Amidogruppe.

Wie erklärt sich nun dieses eigenthümliche Verhalten der alkylirten und acetylirten Amidoverbindungen des Benzols?

Nach unserem Schema stehen sich die m-Kohlenstoffatome am nächsten, man könnte deshalb erwarten, dass hier viel eher eine Bromaufnahme bei den Amidobenzolen erfolgen könne als in o- und p-Stellung, wenn wir die Annahme machen, dass die Bromatome durch die Amidogruppe angezogen werden. Eine derartige Annahme hat ja viel Wahrscheinlichkeit für sich. Dem widerspricht aber die Thatsache, dass die Substituierung in o- und p-Stellung stattfindet, und wir haben oben gezeigt, dass die m-Stellungen geradezu geschützt werden gegen die Bromaufnahme. Eine Erklärung dieser Gegensätze, hier der nur in o- und p-Stellung vorhandenen Substituierbarkeit von Brom, dort der so oft beobachteten Anziehung zwischen Amidogruppe und Brom giebt uns ebenfalls unsere Benzolkonfiguration, wenn wir nur eine etwas weitergehende Annahme in Betreff der Lagerung der Amidogruppe machen wollen. Dieser Gruppe ist die Möglichkeit gegeben, um die Ecke des mit ihr verbundenen Kohlenstoffatoms hin und her zu schwingen. Jedoch kann sie auch, ob unter dem Einflusse des Broms oder auch ohne dies, eine derartige Lage einnehmen, dass sie den o- und p-Kohlenstoffatomen möglichst nahe kommt. Dies geschieht z. B. beim Anilin durch Annahme folgender Lagerung: (Fig. 75.)

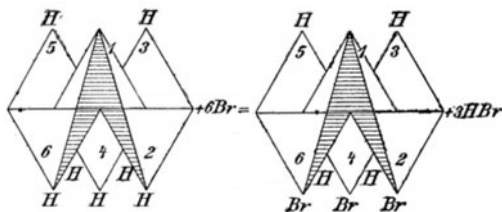


Fig. 75.

Hierbei berühren sich die Enden des (schraffirt gezeichneten) Stickstoffatoms und die an Wasserstoff gebundenen Ecken der o-ständigen Kohlenstoffatome fast oder in Wirklichkeit, da nach unserer früheren Annahme dem Stickstoffatome diese Dimensionen zukommen. Durch die Voraussetzung einer derartigen Lagerung der Amidogruppe finden die oben erwähnten, anscheinend vorhandenen Gegensätze ihre Erledigung. Auch wird hierdurch das ohne derartige Annahmen auffallende Verhalten der Alkyl- und Acetamidoverbindungen vollständig aufgeklärt.

a) Monomethylanilin und Monoäthylanilin.

Diese Verbindungen nehmen drei Atome Brom auf. Hier lagert sich bei dem Monoäthylanilin die Aethylgruppe so zur Seite, dass sie die Bromaufnahme bei den o-ständigen Kohlenstoffatomen nicht verhindert. In der in den Stereochem. Forschungen wiedergegebenen Figur ist auch die Amidogruppe in seitlicher Lage gezeichnet, doch geschah dies nur im Interesse der Uebersichtlichkeit der Zeichnung.

b) Dimethyl- und Diäthylanilin.¹⁾

Beide nehmen je zwei Atome Brom auf. Hier ist es den Methyl-, bzw. Aethylgruppen nicht möglich, eine derartige Lage einzunehmen, dass beide o-ständige Kohlenstoffatome Brom aufnehmen können. Vielmehr wird nach erfolgter Bromaufnahme an eines der o-ständigen Kohlenstoffatome die eine der Methyl-, bzw. Aethylgruppen durch das betreffende Bromatom so vor das zweite o-ständige Kohlenstoffatom gedrängt, dass es unmöglich ist, dort Brom zu substituieren; es sei denn, dass die Amidogruppe eine ganz andere Lage einnehmen würde, wodurch jedoch auch die orientirende Wirkung der Amidogruppe hinsichtlich der Bromaufnahme in die o- und p-Stellungen wegfallen würde (Fig. 76).

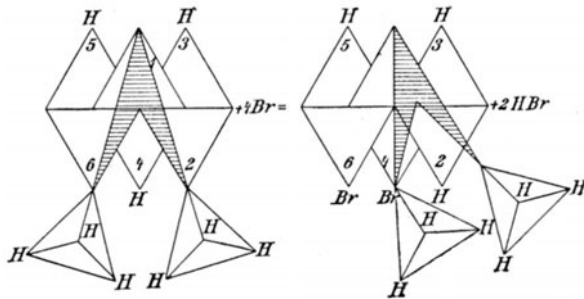


Fig. 76.

In ähnlicher Weise würde der Bromirungsvorgang bei dem Diäthylanilin aufzufassen sein, wobei die schwerfälligere Bewegung der Aethylgruppe die Ursache der schwierigen Aufnahme des zweiten Bromatoms sein wird.

Auch die von Weinberg und von Rosenstiehl gefundenen That- sachen finden hierdurch leicht eine ungezwungene Erklärung. Die Enden des Stickstoffatoms, d. h. die an Wasserstoff gebundenen Valenzpunkte kommen den o-ständigen Kohlenstoffatomen so nahe, dass eine dort befindliche Methylgruppe leicht in der Art wirken kann, als sei sie mit

¹⁾ W. Vaubel, Journ. f. pr. Chem. [2], 48, 319.

dem Stickstoffatom selbst verknüpft. Befindet sich dagegen, wie bei Dimethylorthotoluidin, eine Methylgruppe in o-Stellung zu der dimethylieren Amidogruppe, so wird die Methylgruppe derart aus ihrer Mittellage abgelenkt, dass sie in ihrer Wirkung sich wie eine p-ständige Methylgruppe verhält, das Dimethylorthotoluidin also in seinen Eigenschaften dem Dimethylparatoluidin gleichkommt.

Befindet sich dagegen eine Amidogruppe in der p-Stellung, wie beim p-Amidodimethylorthotoluidin, so wird die Methylgruppe des o-ständigen Kohlenstoffatoms sich einer der an Wasserstoff gebundenen Ecken der p-ständigen Amidogruppe so weit nähern, dass dieselbe methyliert zu sein scheint. Durch eine kleine Änderung in der Lage des p-ständigen Stickstoffatoms lässt sich das leicht erreichen.

An dieser Stelle dürfte auch die Hofmann'sche Synthese aromatischer Amine zu erwähnen sein, bei der sich in der Amidogruppe alkylierte aromatische Amine in der Weise umlagern, dass die Alkylreste mit Wasserstoffatomen aus dem aromatischen Kern den Platz tauschen. Die Ersetzung der Wasserstoffatome findet in ganz gesetzmässiger Weise statt. Ist die p-Stellung zur Amidogruppe frei, so tritt zunächst hier Alkylierung ein; andernfalls werden Wasserstoffatome in o-Stellung zur Amidogruppe substituiert. Wasserstoffatome in m-Stellung sind nicht zur Wanderung befähigt. Die Erklärung dieser Thatsachen dürfte durch obige Auseinandersetzungen ebenfalls gegeben sein.

c) Acetanilid¹⁾.

Dasselbe nimmt nur ein Atom Brom auf und zwar in p-Stellung zu der Amidogruppe. Es werden also hier die beiden o-ständigen Kohlenstoffatome durch die Gruppe CH_3CO in Betreff der Bromaufnahme geschützt.²⁾

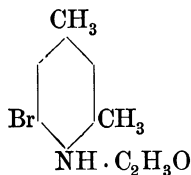
Die Einwirkung der CH_3CO -Gruppe auf das eine o-ständige Kohlenstoffatom ist klar ersichtlich. Es wäre nun allerdings die Möglichkeit vorhanden, dass diese Gruppe ebenso zur Seite bewegt werden könne bei der Bromaufnahme, wie die Aethylgruppe beim Monoäthylanilin. Hier ist jedoch ausser der Masse des Sauerstoffatoms auch noch dessen Wirkung auf das Wasserstoffatom der Imidgruppe in Betracht zu ziehen, von welcher es eine starke Anziehung erleiden wird. Durch diese Annahme ist nicht nur die Unmöglichkeit der Wegbewegung der CH_3CO -Gruppe zu Gunsten der Bromaufnahme in das eine o-ständige Kohlenstoffatom dargethan, sondern auch der Einfluss auf das zweite o-ständige Kohlenstoffatom erklärt.

1) Vgl. W. Vaubel, Journ. f. pr. Chem. [2], 48, 321.

2) Vgl. S. 30, Stereochem. Forsch. Heft 1.

d) Asymmetrisches m-Xylidin.¹⁾

Die Acetverbindung des asymm. m-Xylidins giebt nach Genz²⁾ ein Bromid vom Schmelzp. 162°. Nach den Angaben im „Beilstein“ hat auch Wroblewsky dasselbe Bromid dargestellt und daraus durch Ersatz der Amidogruppe durch Wasserstoff und des Bromatoms durch Aethyl und darauf folgende Oxydation Mesytilensäure und Uvitinsäure dargestellt. Für das Bromid der Acetverbindung würde deshalb folgende Konstitution anzunehmen sein:

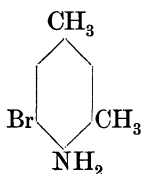


Zu meiner Ueberraschung erhielt ich ganz andere Resultate, als ich m-Xylidin für sich bromirte. Es entstand ein Monobromid vom Schmelzp. 45°. Die Acetverbindung desselben dagegen zeigte einen solchen von 193°. Das aus der direkt bromirten Acetverbindung erhaltene Monobromid schmilzt bei 95°—96°, somit war nachgewiesen, dass bei der Bromirung des m-Xylidins ein von dem bei der Bromirung der Acetverbindung erhaltenes, verschiedenes Monobromid entsteht. Da ich aus 5 g Xylidin 5,51 g der Bromverbindung erhielt, während sich 5,52 g dafür berechnen, war kein Zweifel möglich, dass ich thatsächlich einen Monobromkörper erhalten hatte. Es war nun zu entscheiden, welche Konstitution dem einen oder anderen Bromid zukäme. Da Wroblewsky für sein Bromid die oben angeführte Formel nachgewiesen hatte, und doch anzunehmen war, dass das Brom bei der Einwirkung auf die Amidogruppe in die noch freie o-Stellung treten würde, war die Wahl schwer. Dazu kam noch, dass bei der Prüfung mit Diazolösung das aus der Acetverbindung erhaltene und entacetylrte Bromid Farbstoffe gab, wenn auch nur schwierig, das andere dagegen nicht. Die Lösung des Räthsel fand sich beim Nachlesen von Wroblewsky's Arbeit³⁾. Derselbe schreibt: „Genz hat Bromxylidin dargestellt, indem er Acetxylidin bromirt und darauf mit Kalilauge zersetzt. Ich habe das Bromxylidin dargestellt, und auf eine wässrige Lösung desselben wurde salpetrige Säure einwirken lassen“ Wroblewsky hat also das Xylidin direkt bromirt, er giebt keinen Schmelzpunkt an, da er beide Derivate für identisch halten konnte. Er hatte somit dasselbe Bromid unter den Händen wie ich, und kommt demnach dem aus dem m-Xylidin direkt erhaltenen Bromid die Konstitution

1) Vgl. W. Vaubel, Journ. f. pr. Chem. [2], **53**, 552.

2) Genz, Ber. **3**, 225, 1870.

3) Wroblewsky, Ann. Chem. **192**, 215.



zu, während bei dem aus dem Acetylidin erhaltenen das Brom in m-Stellung zur Amidogruppe getreten ist.

Dieses Verhalten des m-Xylidins, bezw. der Acetverbindung ist wiederum eine Bestätigung für die Berechtigung, bezw. Richtigkeit meiner Anschauungen über die Konfiguration des Benzolkerns. Die Bromirung der Base selbst ist leicht verständlich und bedarf keiner Erklärung. Ehe ich auf das Verhalten der Acetverbindung näher eingehe, will ich das Ergebniss der Bromirung von Acet-o- und p-Toluidin noch kurz berühren. Acetanilid nimmt bekanntlich ein Atom Brom in p-Stellung auf, ebenso Acet-o-Toluidin. Bei dem Acet-p-Toluidin hebt die Methylgruppe die hindernde Wirkung der Acetgruppe auf die zweite o-Stellung¹⁾ auf, wodurch dieselbe für Besetzung mit Brom frei wird. In Betreff des Acet-o-toluidins gab ich früher an, dass die Erklärung keine Schwierigkeiten bieten würde, wobei ich daran dachte, dass dem Bromatom durch eine seitliche Ablenkung der Acetamidogruppe, wie sie Fig. 77 zeigt, die Möglichkeit gegeben wäre, in p-Stellung zu gelangen. Ich muss gestehen, dass ich geneigt bin, jetzt eine andere Lagerung, wie Fig. 78 zeigt, anzunehmen.

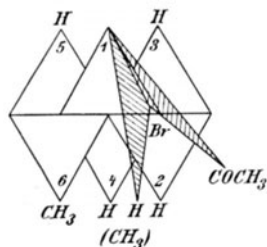


Fig. 77.

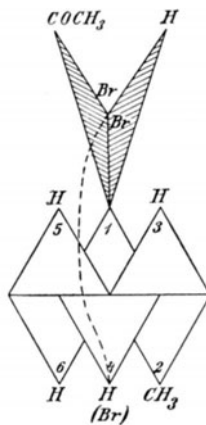


Fig. 78.

Das Bromatom wird durch die Amidogruppe in der Richtung nach dem Beschauer zu bewegt und gelangt auf diese Weise zu dem p-ständigen

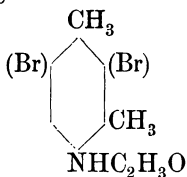
¹⁾ W. Vaubel, Journ. f. pr. Chem. [2], 48, 322.

Kohlenstoffatom. In entsprechender Weise wäre dann auch das über die Bromirung der Dialkylaniline Gesagte¹⁾ zu ändern.

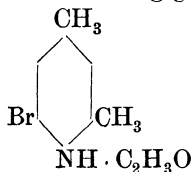
Für das Acet-m-xylylidin ist wie für das Acet-o-toluidin eine derartige Bewegung, wie sie Fig. 77 zeigt, als nicht sehr wahrscheinlich anzunehmen. Denn da die Acetylgruppe durch das Wasserstoffatom der Amidogruppe eine Anziehung erleidet, verdeckt sie die o-Stellung und verhindert damit das Einführen von Brom in diese, bzw. die noch freie o-Stellung. Aber auch die in Fig. 78 angedeutete Bewegung ist für das Acet-m-xylylidin nutzlos, da ja diese Stellung besetzt ist. Somit bleibt dem Brom nur noch eine der m-Stellungen, in welche es sich, wie oben nachgewiesen wurde, auch thatsächlich begiebt.

Ich möchte hierbei bemerken, dass ich den Vorgang des Eintritts in die p-Stellung, welcher bei Substitution häufig vor dem in die o-Stellung erfolgt, mir so denke, wie es Fig. 78 zeigt. Hierdurch wird dem die o- und p-Substitution hervorrufenden Atom oder Radikal die Möglichkeit gegeben, in derselben Art hin- und herzuschwingen wie vor der Substitution. Auf diese Weise wäre z. B. der Amidogruppe des Tribromanilins die Möglichkeit gegeben, sich einmal dem p-ständigen, das andere Mal dem o-ständigen Substituenten zu nähern, wodurch der anziehenden Wirkung abwechselnd Folge geleistet wird, ohne dass diese betreffenden Gruppen eine feste Lagerung einzunehmen brauchten. Ein Unterschied in der Bewegung der Amidogruppe vor und nach der Substitution könnte dann nur in Bezug auf die Lebhaftigkeit der Schwingungen stattfinden. Bei anderen Substitutionen sind jedoch andere Verhältnisse massgebend, und muss wohl für manche derselben, wie z. B. die Karboxylgruppe, unter Umständen eine bestimmte Lagerung angenommen werden.

Bezüglich des m-Xylylidins möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass die Verseifung des Monobromacetylxylylids



infolge der hindernden Wirkung des m-ständigen Bromatoms nur äusserst schwierig vor sich geht, um so leichter dagegen bei der Verbindung



1) Vgl. S. 482 d. Bandes.

Auf ähnliche Erscheinungen¹⁾ der hindernden Wirkung des m-Substituenten werde ich im folgenden nochmals zu sprechen kommen.

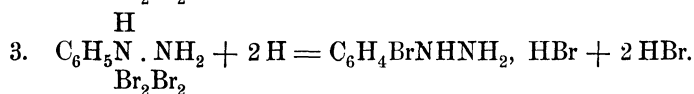
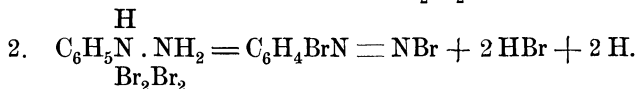
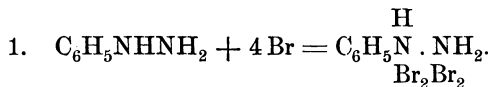
Nicht unerwähnt will ich lassen, dass nach Nölting und Grevingk²⁾ aus dem Acetylid durch Nitriren Nitroacetylidin,

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NO}_2$ 1.3.4.5, neben wenig 1.3.4.6 entsteht. Anscheinend findet also bei der Einführung der Nitrogruppe stärkere Seitwärtsbewegung des Acetyls (vergl. Fig. 77) statt als bei der Bromirung. Ob dies an dem einzuführenden Substituenten oder an den Versuchsbedingungen liegt, muss vorerst dahingestellt bleiben. Nur möchte ich darauf hinweisen, dass das Atomgewicht des Broms fast doppelt so gross ist als das Gewicht der Nitrogruppe, und dass letztere leicht Ausnahmen bildet.

e) Phenylhydrazin.³⁾

Phenylhydrazin nimmt in saurer Lösung leicht ein Atom Brom auf und zwar in p-Stellung zur Amidogruppe, so dass das p-Bromphenylhydrazin vom Schmelzpunkt 106° entsteht. Ganz ebenso, wie auch L. Michaelis⁴⁾ bei der Bromirung in rauchender Salzsäure gefunden hat, wird ein grosser Theil des Phenylhydrazins oxydirt, wobei Monobromdiazobenzol sich bildet. In unserem Falle ging ca. die Hälfte des angewandten Phenylhydrazins in p-Bromdiazobenzol über. Lässt man die so erhaltene Lösung längere Zeit stehen, so wird nach und nach mehr Brom aufgenommen.

Da nun bei allen Versuchen direkt vier Atome Brom verbraucht wurden, so dass dieser Vorgang zur quantitativen Bestimmung des Phenylhydrazins verwandt werden kann, und da die Hälfte des Phenylhydrazins sich nach Eintritt bleibender Bromreaktion als Diazoverbindung und der Rest als p-Bromphenylhydrazin vorfinden, so darf wohl die Umsetzung in folgender Weise gedacht werden:



1) W. Vaubel, Journ. f. pr. Chem. [2], **53**, 244.

2) Nölting u. Grevingk, Ber. **18**, 2677, 1885.

3) W. Vaubel, Journ. f. pr. Chem. [2], **49**, 541.

4) L. Michaelis, Ber. **26**, 2190, 1893.

Für die Wahrscheinlichkeit eines derartigen Vorgangs und die Bildung einer solchen Zwischenverbindung spricht auch noch die Plötzlichkeit des Auftretens des p-Bromphenylhydrazinniederschlags in der vorher klaren Lösung gerade vor dem Eintritt der Endreaktion. Vielleicht ist das bei dieser Umsetzung entstandene Monobromphenylhydrazin ebenfalls beteiligt bei der nach derselben noch stattfindenden langsameren Bromaufnahme, neben welchem auch das Zersetzungsprodukt des Diazobenzols in Betracht kommt. Diese weitere Bromaufnahme findet nach längerem Stehen der betreffenden Lösung etwas rascher als vorher statt.

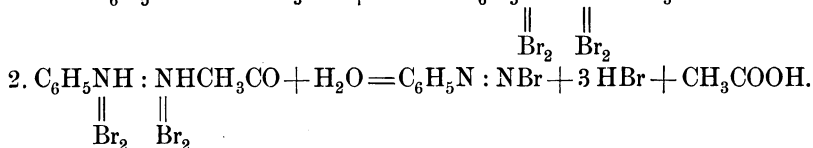
Bei dem Phenylhydrazin wäre eigentlich die Aufnahme von zwei Atomen Brom in den Benzolkern zu erwarten gewesen, falls wir dem ein Wasserstoffatom der Amidogruppe ersetzenden NH_2 nur die Rolle eines durch seine Masse wirkenden Substituenten, wie etwa des Alkyls in den Alkylanilinen, einräumen. Dies trifft jedoch für die Amidogruppe ebenso wenig zu, wie für die Acetylgruppe. In beiden Fällen haben wir es mit einer anziehenden Wirkung zu thun, die aber dem Charakter der betreffenden Gruppe entsprechend sich hinsichtlich des Gegenstandes der Anziehung, bezw. Abstossung verschiedenartig äussert, aber denselben Effekt hervorbringt.

Ohne nun näher auf den durch obige Gleichungen ausgedrückten und, wie mir scheint, durch den Versuch erwiesenen Vorgang der Bromirung des Phenylhydrazins einzugehen, wollen wir uns nur mit dem Endprodukt, sowie mit der Frage beschäftigen, warum ein Monobrom- und nicht ein Dibromderivat entsteht. Die Monoalkylaniline hatten, wie auf Seite 482 dieses Bandes erwähnt wurde, die Eigenschaft, drei Atome Brom aufzunehmen. Zur Erklärung dieser Thatsache waren wir gezwungen, eine Seitwärtsbewegung der Alkylgruppe anzunehmen, die vielleicht durch eine entsprechende abstossende Wirkung zwischen Brom und Alkyl hervorgerufen wurde. Bei dem Phenylhydrazin haben wir es jedoch mit einer anziehenden Wirkung zwischen der Amidogruppe und dem in die p-Stellung eingetretenen Brom zu thun. Durch die dadurch hervorgerufene Annäherung der Amidogruppe an das Brom verdeckt dieselbe beide o-Kohlenstoffatome mit ihrer Masse und verhindert deshalb die Aufnahme von Brom in diese Stellungen.

Acetylphenylhydrazin. Dieser Körper nimmt nach Michaelis¹⁾ in konzentrierter Salzsäurelösung zwei Atome Brom in die p- und o-Stellung auf, so dass nach Abspaltung der Acetylgruppe das Dibromid ($\text{N}_2\text{H}_3 \cdot \text{Br} \cdot \text{Br} \cdot 1.2.4$) vom Schmelzpunkt 92° entsteht. Nebenher bildete sich auch, besonders bei schlechter Kühlung, mehr oder weniger von der Diazoverbindung. Nach unseren Versuchen wird bei gewöhnlicher Temperatur unter Einwirkung nasgirenden Broms wenig oder gar

¹⁾ Michaelis, A. a. O.

nichts von demselben substituiert, sondern es wirkt fast nur oxydierend. Auch scheint in der entstandenen Diazoverbindung kein Brom in den Benzolkern eingetreten zu sein, wenigstens war in der reduzierenden Lösung keine bromierte Verbindung nachzuweisen. Der hier statthabende Vorgang könnte vielleicht durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



Wie auch die Gleichung angiebt, werden vier Atome Brom auf ein Mol. Acetylphenylhydrazin verbraucht. Die Aufnahme erfolgt rasch, und kann auch hier, da der Endpunkt sehr gut erkennbar ist, die direkte Bromirung wie beim Phenylhydrazin zur Gehaltsbestimmung benutzt werden.

Die Bromirung des Acetylphenylhydrazins in konc. Salzsäure und die Aufnahme des Halogens in nur eine o-, sowie die p-Stellung könnte stereochemisch in der Weise gedeutet werden, dass wir der Acetylimidgruppe einen Einfluss auf die Bromirung einräumen, der etwa dem einer Alkylgruppe gleichkommt, also so zu sagen nur einen solchen, den ihre Masse hervorbringt; denn mit Recht können wir wohl annehmen, dass in der oben erwähnten Gruppe die basischen und damit orientierenden Eigenschaften des Imidwasserstoffes durch die Acetylgruppe einigermassen gesättigt sind, so dass die Acetylimidgruppe keine Lagenveränderung durch das in p-Stellung eingetretene Brom mehr erfährt.

f) Auramin und verwandte Körper.¹⁾

Im Auramin hat A. Stock²⁾ vor einiger Zeit das Vorhandensein einer Amidogruppe am Methankohlenstoffatom als ziemlich sicher nachgewiesen. Auch die von mir gemachten Beobachtungen in Betreff des Verhaltens dieses Körpers gegen nascirendes Brom stimmen damit überein. Als Amidotetramethyldiamidodiphenylmethan hätte es nach den beim Dimethylanilin u. s. w. gemachten Erfahrungen eigentlich nur je ein Atom Brom in o-Stellung in jeden der Benzolkerne aufnehmen sollen, da ja die p-Stellung besetzt ist. Dies stimmt aber nicht mit der Wirklichkeit überein, denn thatsächlich nimmt es vier Atome Brom auf, wenn auch die beiden letzten etwas langsamer als die ersten. Mithin muss die Annahme gemacht werden, dass die Amidogruppe am Methankohlenstoffatom von Bedeutung bei dieser Reaktion ist. Unsere Benzolkonfiguration giebt diese Verhältnisse klar wieder (Fig. 79).

1) W. Vaubel, Journ. f. pr. Chem. [2], 50, 362.

2) A. Stock, das. 47, 401; vgl. auch C. Graebe, Ber. 35, 2615, 1902.

Dass thatsächlich die Amidogruppe der in dieser Weise wirksame Bestandtheil ist, zeigt das Beispiel des Tetramethyldiamidobenzophenons, welcher Körper unter den bekannten Umständen nur zwei Atome Brom substituiert. Wie auch aus anderen Untersuchungen ersichtlich ist, übt die CO-Gruppe keinen Einfluss in dieser Hinsicht aus. Die Bromaufnahme erfolgt rasch, und ist die Endreaktion gut erkennbar. Das Bromid scheidet sich nach und nach aus der sauren Lösung als grauer Körper aus.

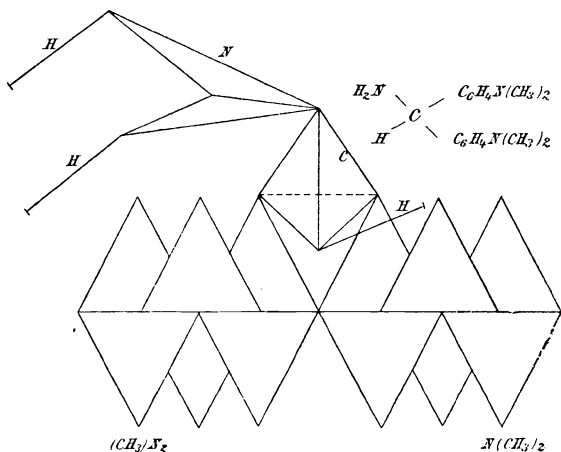
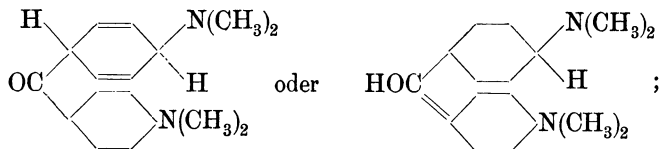


Fig. 79.

Dagegen ist die Hydroxylgruppe des Tetramethyldiamidobenzohydrols im stande in derselben Weise zu wirken, wie die Amidogruppe des Auramins. In der That werden auch hier wie bei jenem Körper vier Atome Brom substituiert.

Durch diese Reaktion wird auch die Annahme von A. Weil¹⁾, dass dem Tetramethyldiamidobenzhydrol eine der folgenden Konstitutionen zukommen könne, hinfällig,



denn nach Formel I würde es schon allein der Ketonformel wegen nicht im stande sein, gerade vier Atome Brom zu substituieren. Auch bei Formel II wäre dies kaum zu erwarten, da durch die Chinonverbindung

¹⁾ H. Weil, Ber. **27**, 1402, 1894.

der dimethylirten Amdiogruppe die Möglichkeit der Einwirkung genommen ist. Jedoch muss sehr wohl zugegeben werden, dass das Benzhydrol bei gewissen Umsetzungen leicht in der Weise wirken könne, wie es Weil's Formeln darstellen, denn, wie unsere Konfiguration zeigt, ist es der OH-, oder auch der NH₂-Gruppe leicht möglich, das eine Wasserstoffatom an das p-ständige Kohlenstoffatom abzugeben und sich mit dem Methankohlenstoff doppelt zu binden. Das an diesen gebundene Wasserstoffatom vereinigt sich dann dementsprechend mit dem betreffenden Kohlenstoffatom des Benzolkerns, an welches das Methankohlenstoffatom gebunden ist. Auch die Umlagerung in die andere Form kann leicht erfolgen.

D. Ueber die Acetylierung aromatischer Amidosulfosäuren.¹⁾

Nach Versuchen von R. Nietzki und Th. Benckiser²⁾ lassen sich die Natronsalze der Sulfanilsäure, m-Amidobenzolsulfosäure, der Sulfosäuren von o- und p-Toluidin, sowie der Naphtionsäure, leicht acetylieren, dagegen die freien nicht, mit Ausnahme der o-Toluidinsulfosäure, die auch in freiem Zustande unschwer die Acetylgruppe substituirt. Nach den oben erwähnten Forschern „lässt sich diese Verschiedenheit um so schwieriger erklären, als in dieser Säure, ebenso wie in der Sulfanilsäure, die Amidogruppe zur Sulfogruppe in der p-Stellung steht.“ Zur Erklärung der leichteren Einführung der Acetylgruppe bei den Natronsalzen gegenüber den freien Säuren nehmen Nietzki und Benckiser an, dass letztere gewissermassen Salze seien, und die Sulfanilsäure z. B. folgende Kon-

stitution besitze: $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup SO_3 \\ | \\ \diagdown NH_3 \end{matrix}$. „Ein solcher Körper kann durch Essigsäureanhydrid ebenso wenig acetyliert werden, wie beispielsweisechwefelsaures Anilin.

Im Natronsalz, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup SO_3Na \\ | \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$, dagegen liegt die Amidogruppe frei und wird deshalb mit Leichtigkeit acetyliert, ebenso wie dies beim freien Anilin der Fall ist. Setzt man aus dem gebildeten Salze die Säure in Freiheit, so wirkt der vorhandene Sulforest auf die Acetylamidogruppe verseifend, gerade wie es bei Einwirkung einer Mineralsäure auf Acetanilid geschieht.“ Wird z. B. das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff versetzt, so findet beim Eindampfen fast völlige Spaltung in Essigsäure und Sulfanilsäure statt.

Der obigen Erklärung dieser Thatsachen durch Annahme der Bild-

ung eines Salzes von der Form $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup SO_3 \\ | \\ \diagdown NH_3 \end{matrix}$ kann ich mich durchaus an-

1) W. Vaubel, Journ. f. pr. Chem. [2], 51, 446.

2) R. Nietzki u. Th. Benckiser, Ber. 17, 707, 1884.

schliessen, dieselbe Annahme habe ich S. 477 dieses Bandes bei Besprechung der Anhydridbildung gemacht. Für die Ausnahmestellung der o-Toluidinparasulfosäure ($\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H} = 1.2.4$) giebt meine Benzolkonfiguration eine vollständig befriedigende Erklärung. Wie aus Modellen leicht ersehen werden kann, übt die Methylgruppe hier eine hindernde Wirkung hinsichtlich der Salzbildung aus, so dass entweder nur sehr

wenig oder fast nichts von der Verbindung $\left(\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \nearrow (4)\text{SO}_3 \\ | (1)\text{NH}_3 \\ \searrow (2)\text{CH}_3 \end{array} \right)$ sich bilden

kann und die Amidogruppe deshalb leicht acetyliert wird. Ganz anders liegt aber die Sache z. B. hinsichtlich der p-Toluidinsulfosäure, bei der die Sulfogruppe in o-Stellung zur Amidogruppe steht und die Methylgruppe deshalb nicht hindernd auf die Bildung der betreffenden Salzform einwirken kann.

Von Interesse ist noch ein Vergleich der Wasserlöslichkeit der hier in Betracht kommenden Säuren, worin sich ebenfalls dieser Unterschied zeigt. In der Litteratur finden sich darüber folgende Angaben.

					CH_3	NH_2	SO_3H	
100	Theile	Wasser	lösen	bei 7°	1,060	0	1	2
100	"	"	"	7°	1,276	0	1	3
100	"	"	"	6°	0,592	0	1	4
100	"	"	"	—	wenig lösl.	1	2	3
100	"	"	"	11°	2,692	1	2	5
100	"	"	"	11°	0,974	1	2	4
100	"	"	"	16°	0,14	1	3	4
100	"	"	"	20°	0,45	1	4	2
100	"	"	"	20°	0,31	1	4	3

Entsprechend den durch meine Benzolkonfiguration bedingten Annahmen zeigt die o-Toluidinsulfosäure die grösste Löslichkeit (2,692). Da die Amido- und Sulfogruppe zu einander in p-Stellung sich befinden, ist hier kein grösserer Unterschied zu erwarten, denn trotz ihrer Verschiedenheit werden sich die Bewegungen dieser Gruppen, auf denen der allgemein angenommenen Voraussetzung gemäss die Löslichkeit beruht, ihrer entgegengesetzten Stellung entsprechend immerhin etwas oder stark in ihrer Wirkung beeinträchtigen. Vielleicht verursacht auch die gegenseitige Anziehung der beiden Gruppen diese Verminderung mit.

E. Die anziehende Wirkung der Nitrogruppe.¹⁾

a) Vor längerer Zeit machte E. Lellmann²⁾ die Beobachtung, dass die drei Nitraniline in verschieden starker Weise sich mit Chlorwasserstoffsäure verbinden. Er stellte folgende Versuche an: Von allen drei salzsauren Salzen wurden 0,6504 g in möglichst gleich grossen Tiegeln mit 9 ccm H₂O versetzt. Nach 8 Tagen wurden sie unter eine Glasglocke gestellt, unter welcher sich Schwefelsäure und Aetznatron befanden. Nach 14 Tagen waren Wasser und frei gewordene Salzsäure vollständig absorbiert. Die sodann vorgenommenen Chlorbestimmungen ergaben, dass von

o-Nitranilin, HCl	9,64 0/0,
p-Nitranilin, HCl	5,21 0/0,
m-Nitranilin, HCl	0,84 0/0,

in Base und Säure zerlegt waren.

Beim zweiten Versuch wurden gleich grosse Quantitäten der salzsauren Nitraniline (0,5139 g) in gleich grossen Kölbchen mit derselben Wassermenge (27 ccm) bis zum beginnenden Sieden auf einem gleichmässig erhitzten Sandbade erwärmt und dann bei 75° bis zur Trockne verdampft. Es ergab sich, dass vom

o-Nitranilin, HCl	63,8 0/0,
p-Nitranilin, HCl	13,1 0/0,
m-Nitranilin, HCl	3,4 0/0,

in Base und Säure zerlegt waren.

Diese Thatsachen lassen sich durch unsere Benzolkonfiguration auf durchaus ungezwungene Weise erklären. Die Amidogruppe erfährt durch die o- und p-ständige Nitrogruppe eine Anziehung. Diesem Einflusse folgend wird das NH₂ seine Lage verändern, d. h. sich der Nitrogruppe zuneigen³⁾, weshalb aber dem HCl die Möglichkeit weiterer Bindung genommen ist. Natürlich übt die Nitrogruppe in der o-Stellung eine viel grössere Anziehung aus, da sie dem NH₂ näher steht, wodurch dann eine leichtere Zersetzlichkeit des salzsauren Salzes bedingt ist. In der m-Stellung dagegen kommt der Einfluss negativer Substituenten nicht in dieser hervorragenden Weise zur Geltung. Auch wird hierbei keine Lagenveränderung der Amidogruppe bewirkt, und ist deshalb ein Grund zur Abspaltung der Salzsäure nicht oder wenigstens nicht in der Art vorhanden, wie bei dem o- und p-Derivat.

b) o- und p-Bromnitrobenzol geben mit Ammoniak, worauf Lellmann ebenfalls aufmerksam macht, die entsprechenden Nitraniline, wäh-

1) Vgl. W. Vaubel, Journ. f. pr. Chem. [2], **52**, 548.

2) E. Lellmann, Ber. **17**, 2712, 1884.

3) Vgl. die Zeichnung im Journ. f. pr. Chem. [2], **48**, 317.

rend Ammoniak auf m-Bromnitrobenzol und Brombenzol nicht einwirkt.¹⁾ In fast gleicher Weise verhalten sich die Dinitrobenzole gegen alkoholisches Ammoniak und ähnlich gegen alkoholisches Kali.²⁾ Mit letzterem geben das o- und p-Derivat Nitranisole oder Phenetole, der Metakörper dagegen Dinitroazoxybenzol.

Die Bildung von o- und p-Nitranilin aus dem betreffenden Bromnitro- und Dinitrobenzol mit Ammoniak oder Kalilauge erklärt sich aus der anziehenden Wirkung, welche die Nitrogruppe in dieser Stellung auf das NH_2 ausübt, wodurch der Ersatz des Broms und der Nitrogruppe durch NH_2 , bezw. OH leichter vor sich gehen kann. Bei den m-Körpern fällt dieser Grund weg. Die Bildung der Anisole, bezw. Phenetole ist wohl durch die Umsetzung des o- und p-Nitrophenolkaliums mit dem Alkohol bewirkt worden.

c) m-Nitranilin und Anilin werden beim Kochen mit Alkalien nicht angegriffen, während o- und p-Nitranilin unter Entbindung von Ammoniak die betreffenden Nitrophenole liefern. Dem m-Nitranilin stellt sich in seinem Verhalten das Nitrotoluidin, $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NH}_2$, 1.2.4, an die Seite, während das $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NH}_2$, 1.3.4 mit Alkalien Nitrokresole liefert und sich so mit dem o-Nitranilin gleich verhält.

Die Erklärung dieser Beobachtungen bildet ebenfalls keine Schwierigkeiten. Durch die Nitrogruppe in o- und p-Stellung wird der basische Charakter einer Amidogruppe verringert, der saure einer Hydroxylgruppe dagegen vergrößert. Daher wirkt die Nitrogruppe unter dem Einflusse des Alkalis dahin, letzteres in die Stellung zu bringen, welche der grössten Kraftwirkung entspricht, also nach o- und p.

d) Bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Nitranisole werden o- und p-Verbindung in die entsprechenden Nitraniline umgewandelt, während das m-Derivat und das Anisol selbst nicht zerlegt werden.

Ein derartiger Unterschied lässt sich ebenfalls mit unserer Benzolkonfiguration in Einklang bringen. Die Methoxylgruppe wird in o- und p-Stellung in geringerem Maasse beeinflusst von der Nitrogruppe als das NH_2 . Deshalb findet auch hier der Umtausch aus denselben Gründen statt wie im vorhergehenden Beispiel, während für das m-Derivat das dort Gesagte ebenfalls gilt.

e) m-Nitranilin addirt sich selbst an mit Benzol verdünntes Phenylsenföl ohne Schwierigkeit, aber nicht so bereitwillig wie Anilin, während das p-Nitranilin³⁾ unter denselben Verhältnissen nicht mehr reagirt, jedoch nach Lellmann's nicht ganz abgeschlossenen Versuchen bei vierstündigem Erhitzen mit Phenylsenföl auf 100° ohne Verdünnungsmittel den o-Nitro-

1) Vgl. auch M. Schöpf, Ber. **24**, 3371 u. P. Fischer, das. S. 3785.

2) Vgl. C. A. Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. Pays Bas **13**, 101.

3) Losanitsch, Ber. **14**, 2365, 1881.

diphenylthioharnstoff bildet. Beim o-Nitranilin ist ein Additionsprodukt viel schwerer zu erzielen; es scheint jedoch, als ob beim Erhitzen mit Phenylsenföl auf 180° etwas o-Nitrothiokarbanilid entsteht.

Auch hier übt also die durch die anziehende Wirkung der Nitrogruppe hervorgerufene Lagenveränderung der NH₂-Gruppe in o- und p-Stellung ihren hindernden Einfluss aus.

F. Weiteres über die Verschiedenheit der o- und p-Derivate gegenüber den m-Verbindungen.¹⁾

Des weiteren bemerkte Lellmann andere auffallende Eigentümlichkeiten in dem Verhalten verschiedener Benzoldisubstitutionsprodukte, welche ebenfalls durch die von mir gegebene Konfiguration eine genügende Erklärung finden.

a) Von den drei Xylolen werden die o- und p-Verbindung leicht in die entsprechenden Toluylsäuren übergeführt, während dies bei dem m-Körper bedeutend schwerer von statten geht.

b) Von den drei Oxybenzo Säuren geben nur die o- und p-Verbindung mit HCl bei höherer Temperatur Phenol; die Zersetzung der m-Oxybenzo Säure ist bis jetzt unter diesen Bedingungen nicht gelungen, ebenso wenig wie die der Benzo Säure.

Die schwierigere Zersetzbarkeit der m-Verbindungen in diesen Fällen lässt sich dadurch erklären, dass nach unserer Benzolkonfiguration die beiden in dieser Stellung befindlichen Substituenten so zu sagen einander beschützen, d. h. mit ihrer Masse decken, wodurch die Einwirkung des betreffenden Reagens erschwert wird. Bei der o- und p-Oxybenzo Säure kommt noch hinzu, dass die Karboxylgruppe durch das Hydroxyl angezogen und deshalb aus ihrer gewöhnlichen Lage abgelenkt wird, wodurch die Chlorwasserstoffsäure leichter einwirken kann, während diese Ursache bei der Benzo Säure nicht mehr vorhanden ist.

c) Bei der Oxydation der drei Nitrobenzaldehyde zu den entsprechenden Säuren scheinen ebenfalls Unterschiede hervorzutreten. Die m-Verbindung wird bekanntlich leicht durch Salpetersäure oxydirt, aber immerhin schwerer als Benzaldehyd selbst, während das p-Derivat sogar bei längerem Kochen mit nicht zu verdünnter Salpetersäure sich kaum verändert. Ueber die Oxydation des o-Körpers durch Salpetersäure liegt bisher keine Angabe vor; man wird jedoch annehmen können, dass, wie bei den o-Verbindungen meistens, die Oxydation nicht so leicht erfolgt, wie beim m-Derivat.

d) m-Oxybenzo Säure wird gleich der Benzo Säure durch Na-Amalgam zu dem entsprechenden Alkohol reducirt und unterscheidet sich dadurch von den beiden isomeren Verbindungen.

1) Vgl. W. Vaubel, Journ. f. pr. Chem. [2], 52, 550.

Die beiden letzten Fälle bilden ein Analogon zu V. Meyer's Gesetz über die Esterificirung aromatischer Säuren. Hierher gehören auch die von J. J. Sudborough¹⁾ gemachten Beobachtungen über die substituirten Benzolchloride bezüglich ihres Verhaltens gegen Alkali, sowie der substituirten Säurenitrile, bezw. Säureamide hinsichtlich der Hydrolyse, wobei die Beobachtung gemacht wurde, dass m-substituirte Verbindungen leicht, die einfach o-substituirten schwerer und die zweifach o-substituirten fast nicht reagiren. Die Beobachtung in betreff der diorthosubstituirten Säureamide war schon früher von Claus gemacht worden. Auch dürfte hier die das entgegengesetzte Verhalten (nämlich des Schutzes der Nitrogruppe durch CO₂H und SO₃H) zeigende Beobachtung von M. Loesner²⁾ Erwähnung verdienen, nach welcher Nitrobenzol, m- und p-Nitrobenzoesäure und m-Nitrobenzolsulfosäure durch Reduktion mittels arseniger Säure in alkalischer Lösung in die entsprechenden Azoxyverbindungen übergehen, während dies nicht der Fall ist bei den o-substituirten wie o-Nitrotoluol, o-Nitrophenol und o-Nitrobenzoesäure. Ebenso gehört hierher das von Städel³⁾ beobachtete auffallende Verhalten des Dinitrotoluidins, CH₃NH₂NO₂NO₂, welches nach diesem Forscher mit Essigsäureanhydrid
 1 2 3 5
 keine Acetylverbindung giebt.

In allen diesen Fällen ist die m-Verbindung leicht zugänglich. Die Erklärung dieser Erscheinung kann ohne Widerspruch mit dem vorher Gesagten gegeben werden. Hier wird nicht die Haftstelle des betreffenden Substituenten, die durch die andere in m-Stellung vorhandene Gruppe geschützt ist, in Angriff genommen, sondern der Substituent selbst. Dasselbe kann man allerdings auch bezüglich des m-Xylols sagen; jedoch zeigen die hier behandelten Verbindungen gegenüber dem m-Xylol einen grossen Unterschied. Bei diesem sind es zwei Methylgruppen, die sich gegenseitig zu schützen vermögen; wenn eine Oxydation stattfände, müssten dieselben eine Ablenkung aus der gewöhnlich eingenommenen Lage erfahren, da sie sich anderen Falls in ihren Bewegungen stören würden. Die sie in jener Lage festhaltende Kraft scheint mit den bisher verwendeten Oxydationsmitteln nicht überwunden worden zu sein, wenigstens nicht unter den von den betreffenden Forschern angewandten Bedingungen. Bezüglich der CHO- und COOH-Gruppe ist eine Ablenkung aus dieser Lage anzunehmen, die hervorgerufen wird, eines Theils durch die Schwere des O, bezw. O und OH, anderen Theils durch den von jenen erfüllten Raum, sowie auch hier die erschütternde Wirkung von einer so langen und schweren Kette gegenüber dem Benzolkern in Betracht käme, falls

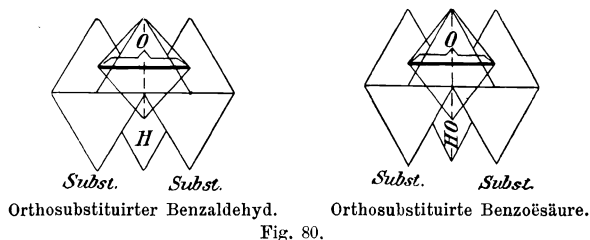
1) J. J. Sudborough, Chem. News. **71**, 239.

2) M. Loesner, D.R.P. Nr. 77563 vom 15. Dez. 1893.

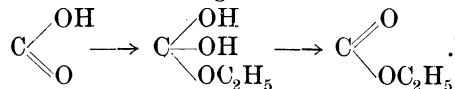
3) W. Städel, Ann. Chem. **217**, 183.

dieselbe sich immer in Schwingungen befände. In dieser abgelenkten Lagerung fällt die schützende Wirkung des m-Substituenten weg.

Ebenso haben wir eine Ablenkung bei den o- und p-Derivaten, welche, wohl durch eine anziehende Wirkung des o-, bzw. p-Substituenten mitbedingt, die COOH-, bzw. CHO-Gruppe veranlasst, eine solche Lagerung anzunehmen, wie sie die Fig. 80 zeigt, wodurch die Einwirkung von Oxydations- und Reduktionsmitteln, sowie des Alkohols sehr erschwert,



wenn nicht unmöglich gemacht wird. Die Erschwerung der Esterificirung der diorthosubstituirten Karbonsäuren leuchtet noch besonders ein, wenn man mit R. Wegscheider¹⁾ und L. Henry²⁾ annimmt, dass diese Reaktion folgendermassen vor sich geht:



Es lässt sich auch auf diese Weise sehr wohl ein schützender Einfluss der Gruppen OH und COOH, bzw. CH₃ auf das NO₂, wie bei den Beobachtungen Loesner's annehmen. Vielleicht kann ich bei der später zu erörternden Frage über die Lagerungsverhältnisse in der Nitrogruppe selbst hierauf zurückkommen.

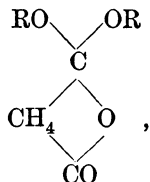
Die sich bei der Tetrachlorphtalsäure³⁾ hinsichtlich der Esterbildung zeigende Ausnahme dürfte vorerst schwierig zu erklären sein, besonders aus dem Grunde, weil die Dinitrophtalsäure, NO₂, COOH, COOH, NO₂ 1. 2. 3. 4., nach der Angabe von W. Will⁴⁾ keinen Ester giebt, die Tetrachlorphtalsäure dagegen einen Monoester. Bei Verwendung des Anhydrids wäre die Erklärung leicht gewesen. Da jedoch das Hydrat zum Versuche benutzt wurde, ist es schwierig, einzusehen, warum die beiden Karboxylgruppen der Tetrachlorphtalsäure sich in der Weise binden sollten, wie dies von Graebe angegeben wurde und in folgender Formel zum Ausdruck gelangt:

1) R. Wegscheider, Ber. **29**, 2301, 1896.

2) L. Henry, das. **20**, 649; vgl. auch H. v. Pechmann, das. **31**, 503, 1898.

3) V. Meyer, Das. **27**, 3149, 1894.

4) W. Will, das. 3147.



während wir für die oben erwähnte Dinitrophtalsäure dies nicht annehmen können.

V. Meyer¹⁾ nimmt deshalb neuerdings ebenfalls an, dass vor der Esterificirung eine Anhydridbildung bei der Tetrachlorphtalsäure eintrete.

Eine glänzende Bestätigung hat meine Annahme über die Lagerung der Aldehydgruppe auch durch die Arbeit von E. Fischer und R. Giebe, (Ber. **31**, 545) gefunden. Dieselben haben beobachtet, dass die an den Sauerstoff gebundenen Valenzen des Aldehydkohlenstoffatoms der Acetalbildung leicht zugänglich sind auch bei o substituirten aromatischen Aldehyden. Die von mir gegebene Konfiguration entspricht diesen Beobachtungen durchaus; die an den Karbonsauerstoff gebundenen Valenzen werden durch Substituenten in der o-Stellung nicht geschützt werden, wohl aber die Hydroxygruppe des Karboxyls.

G. Auftreten von m- statt o- und p-Verbindungen.

Bei den verschiedenen Substitutionen, bei welchen nur o- und p-Verbindungen zu erwarten gewesen wären, treten häufig als Neben- oder Hauptprodukt m-Körper auf. Auch ein umgekehrtes Verhalten zeigt sich mitunter. Beispiele für diese Erscheinungen sind folgende Vorgänge:

a) Bei der Nitrirung des Anilins entstehen bekanntlich je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger o- und p-Nitranilin, aber auch die m-Verbindung.²⁾ Bei Einwirkung wässriger Salpetersäure bildet sich vorwiegend m-Nitranilin, beim Nitriren in konzentrierter Schwefelsäure entsteht ein Gemenge der drei Nitraniline³⁾, aus Acetanilid und Benzylidenanilin fast ausschliesslich die p-Verbindung⁴⁾; Benzanilid giebt, mit rauchender Salpetersäure nitriert, o- und p- neben wenig m-Verbindung. Nach R. Hafner⁵⁾ entsteht beim Nitriren des Anilins in Schwefelsäure um so reichlicher die m-Verbindung, je mehr Schwefelsäure zugegen ist, und bei sehr grossem Ueberschuss fast ausschliesslich. Auch bei der Nitrirung von

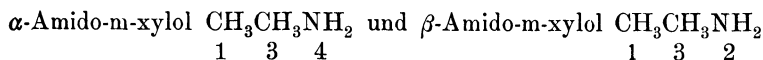
1) V. Meyer, das. **29**, 840, 1896.

2) E. Bruns, Ber. **28**, 1954, 1895.

3) Hübner, Ann. Chem. **208**, 291; Nölting u. Collin, Ber. **17**, 262, 1884.

4) D.R.P. Nr. 72173. Bayer u. Co., Elberfeld.

5) R. Hafner, Ber. **22**, 2902 u. C. N. Collin, Inaug.-Dissert. S. 46, Zürich 1887.



treten derartige m-Nitrosubstitutionsprodukte auf.

b) Hafner untersuchte auch das Verhalten von Anilin und o- und p-Toluidin gegen Chlor und Brom in Gegenwart konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure. Er fand, dass sich beim Anilin und o-Toluidin in geringer Menge nur die gewöhnlichen Substitutionsprodukte bilden; dagegen machte er die Entstehung von o-Chlor- und o-Brom-p-toluidin ($\text{CH}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{NH}_2$ 1. 2. 4) aus dem p-Toluidin wahrscheinlich.

c) Das Dimethylanilin giebt beim Behandeln mit Salpetersäure ca. 80 % m-Nitrodimethylanilin. Ebenso entsteht bei der Sulfirung des Dimethylanilins in der Hauptsache m-Sulfosäure.

d) Nach den Untersuchungen von Augustin und Post¹⁾ sowie Andrews²⁾ entsteht bei der Behandlung von o-Bromanilin mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfosäure von der Konstitution $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{Br} \cdot \text{SO}_2\text{H}$ 1. 2. 5.

Hafner und Collin suchten die in a) und b) aufgeführten Erscheinungen auf die durch den grossen Ueberschuss überwiegende Wirkung der Säuren zurückzuführen, indem diese alsdann den bestimmenden Einfluss ausübten. So sei die Säure bestrebt, den anderen Substituenten in die m-Stellung einzuführen, da das an die Amidogruppe gebundene Molekül eine feste Stellung im Benzolkerne einnehme. Diese Erklärung kann jedoch nicht für die Nitrirung in wässriger Lösung richtig sein, da doch das Wasser allein keine derartige Wirkung ausüben wird. Auch ist es schwer, sich eine Vorstellung davon zu machen, dass durch Zusatz einer grösseren Menge Säure die Amidogruppe ihren Einfluss verlieren sollte, denn schon bei Anwesenheit einer geringen Menge von Säure ist es nicht mehr die Amidogruppe, welche substituierend wirkt, sondern die

Gruppe- $\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{H}_3 \\ \diagdown \text{S} \end{array}$, wobei S ein Säureradikal bedeutet. Diese Gruppe hat

einen bestimmten Charakter, und ihre Natur wird durch mehr oder weniger Säure kaum beeinflusst werden.

Mir scheint deshalb folgende Annahme viel wahrscheinlicher zu sein. Wie schon Bamberger³⁾ für den Nitrirungsprocess und ich für die Bromirung und Einführung der Azogruppe zeigten, ist es zum Theil als völlig feststehend anzunehmen, dass vor der Substitution im Kerne eine Anlagerung des Substituenten an die Amidogruppe stattfindet. Auch dürfte hier die von O. Fischer und G. Hepp⁴⁾ gemachte Beobachtung,

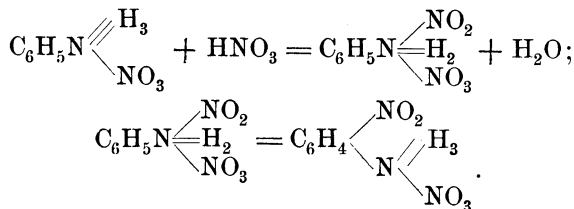
1) Augustin u. Post, Ber. 8, 1560, 1875.

2) Andrews, das. 13, 2126, 1880.

3) Bamberger, Ber. 28, 399, 1895.

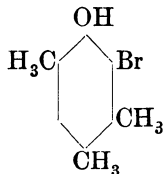
4) O. Fischer, u. G. Hepp, das. 19, 2991, 1886.

dass sich Methylphenylnitrosamin durch Einwirkung alkoholischer Salzsäure in p-Nitrosomethylanilin umwandelt, Erwähnung verdienen. Wir haben uns also den Vorgang der Substitution in folgender Weise zu denken, wobei ich die Nitrirung als Beispiel benutzte:



Wie die von mir gegebene Benzolkonfiguration zeigt, vermag die Amidogruppe durch eine einfache Drehung den betreffenden Substituenten nach o- oder p- zu versetzen. Diese Drehung wird nun durch Zusatz einer grösseren Säuremenge erschwert, denn je grösser die Masse, bezw. Menge der umgebenden Moleküle, um so schwieriger ist das zur Seite Drängen derselben. Diese wiederstrebenden Moleküle können aus Wasser oder Säure bestehen, der Effekt wird derselbe sein. Deshalb wird unter solchen Umständen die Substitution leichter in m-Stellung stattfinden, da alsdann nur eine kaum merkliche Bewegung nothwendig ist. Unter gewöhnlichen Verhältnissen findet die Substitution in o- und p-Stellung statt, da hierbei die beiden Substituenten, der positive und der negative, besser der gegenseitigen, anziehenden Wirkung Folge leisten können, was besonders einleuchtend ist, wenn wir uns den Sitz der anziehenden Eigenschaften der Amidogruppe in die Wasserstoffatome verlegt denken. — Beim Dimethylanilin tritt dem Anilin gegenüber noch der erschwerende Einfluss der Methylgruppe auf, während in b) und d) sowie auch bei den zwei Xylidinen vielleicht noch das im Kern vorhandene Methyl oder Brom in p- oder o-Stellung hindernd wirken kann.

Auf die Fälle, bei denen durch starkes Erwärmen ein abweichendes Verhalten hervorgerufen wird, wie z. B. Pseudokumenol, in Eisessig mit Brom behandelt, in der Kälte regelrecht



liefert, dagegen mit mehr Brom beim Erhitzen ein Dibromid giebt, aber Brom in m-Stellung hat¹⁾ — will ich vorerst nicht näher eingehen.

¹⁾ K. Auwers, Ber. **28**, 2888, 2902, 2910; **29**, 1095, 1110, 1120, 2329; Reuter, Ber. **16**, 29.

H. Auffallendes Verhalten von m-Verbindungen.

a) m-Nitrodimethylanilin, m-Sulfo- und Disulfosäure des Dimethylanilins geben mit Diazolösung keine Farbstoffe, die Disulfosäure liefert auch keine Nitroso-, bezw. Nitroverbindung mit Nitrit, dagegen aber die Monosulfosäure.

b) Dimethylanilinmonosulfosäure nimmt bei der Behandlung mit nascirendem Brom ein Atom schnell auf, ein weiteres langsam. Nach und nach wird noch mehr aufgenommen, jedoch scheint eine Oxydation stattzufinden, da die entstehende schmierige Masse nicht in Natronlauge löslich ist. Dimethylanilindisulfosäure nimmt kein Brom auf, während Dimethylanilin selbst zwei Atome leicht substituiert.

Diese Fälle eines auffallenden Verhaltens von m-Verbindungen lassen sich vielleicht noch vermehren. Die Erklärung bietet keine Schwierigkeiten. Wie ich vorhin ausführte, findet vor der Substitution eine Anlagerung an die Amidogruppe statt. Meine Benzolkonfiguration zeigt nun deutlich, dass diese vorherige Anlagerung durch Substituenten in der m-Stellung verhindert oder erschwert werden kann, wodurch alsdann eine Substitution im Kern nur schwer oder gar nicht stattfindet.

c) Resorcin giebt in Benzollösung beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas nach Malin eine Verbindung $C_6H_4(OH)_2, NH_3$. Eine gleiche Verbindung liefert das Tribromresorcin nach meinen Untersuchungen.

Substituenten in o- und p-Stellung verhindern also die Bildung der betreffenden Ammoniakverbindung nicht; die o- und p-ständigen Kohlenstoffatome bezw. die betreffenden Substituenten müssen also eine andere Lagerung einnehmen als die m-ständigen.

I. Ueber die Abspaltung von CO_2 bei der Reduktion verschiedener Nitro- und Dinitrobenzolkarbonsäuren.¹⁾

Während die drei Nitrobenzoësäuren bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure die entsprechenden Amidobenzoësäuren geben, zeigen die Dinitrobenzoësäuren zum Theil ein abweichendes Verhalten.

COOH	NO ₂	NO ₂	
1	3	5	giebt m-Diamidobenzoësäure,
1	2	5	„ p-Diamidobenzoësäure,
1	3	6	„ Diamidobenzoësäure,
1	2	4	„ CO ₂ und Diamin,
1	2	6	„ CO ₂ und Diamin.

Auch bei verschiedenen Nitro- und Dinitroptalsäuren ist ein ähnliches Verhalten beobachtet worden.

¹⁾ W. Vaubel, Journ. pr. Ch. **53**, 549.

COOH	COOH	NO ₂	NO ₂	
1	2	3	—	giebt Amidobenzoësäure,
1	2	3	—	„ „
1	2	3	5	„ m-Diamidobenzoësäure,
1	2	3	6	„ p-Diamidobenzoësäure,
1	3	5	—	„ Amidoisoptalsäure.

Hieraus lassen sich nun folgende Regeln ableiten:

a) Eine Abspaltung der Karboxylgruppe, bezw. ein Ersatz durch Wasserstoff findet nicht statt, wenn sich eine Nitro- oder Karboxylgruppe in m-Stellung zu derselben befindet, wobei jedoch der schützende m-Substituent zur anziehenden Nitro-, bezw. Amidogruppe in p-Stellung stehen muss.

b) Ist dies nicht der Fall, so findet eine Abspaltung nur dann statt, wenn sich zwei negative Gruppen (COOH und NO₂) in den o-Stellungen oder in o und p zur Karboxylgruppe befinden.

Der erste Punkt findet durch meine Benzolfiguration eine ungezwungene Erklärung. Durch das Vorhandensein von Karboxyl- und Nitro- oder von zwei Karboxylgruppen in m-Stellung wird eben der Haftpunkt des Kohlenstoffs des zu ersetzenden Karboxyls der Einwirkung des Wasserstoffs entzogen. Ein ausreichender Grund für die durch das Verhalten der Dinitroptalsäure 1, 2, 3, 6 bedingte Forderung, dass der zweite schützende Substituent zur anziehenden NO₂-, bezw. NH₂-Gruppe in p-Stellung sich befinden muss, kann nur in der Konfiguration der Karboxyl- bezw. Nitrogruppe liegen, und muss die Erklärung desselben auf später verschoben werden.

In betreff der zweiten Regel muss ich mich auf das über V. Meyer's Estergesetz Gesagte beziehen. Hier wie dort wird die Karboxylgruppe durch entsprechende Substituenten in o-Stellung angezogen in der Weise, wie die Figur an der betreffenden Stelle¹⁾ zeigt. Durch eine derartige Lagerung ist aber die zu ersetzende Karboxylgruppe in ihrer Bewegung beschränkt, und somit die Haftstelle viel leichter dem Einfluss des nasirenden Wasserstoffs ausgesetzt. Ist nur eine o-Stellung besetzt, so kann die Karboxylgruppe sich der Wirkung dieses einen Substituenten leichter entziehen, während dies schon schwieriger gelingt bei Besetzung von beiden o-Stellungen oder einer o- und der p-Stellung. Die Dinitrosäuren mit o- und p-besetzter Stelle zeigen gegenüber V. Meyer's Estergesetz eine Ausnahme, indem auch die p-ständige Gruppe eine zurückhaltende Wirkung auf das Karboxyl ausübt, während sie bei der Esterificirung nicht durchaus hindernd wirkt.

Eine Abspaltung von CO₂ findet nicht statt bei der Reduktion der Dinitro- α -Toluylsäure, CH₂COOH, NO₂, NO₂, 1, 2, 4, weil hier die

¹⁾ W. Vaubel, Journ. pr. Ch. [2], 52, 553 und S. 497 dieses Bandes.

Karboxylgruppe nicht eine solche Lagerung einzunehmen vermag wie in den übrigen Fällen. Diese Säure liefert nämlich mit Schwefelammonium o-Nitro-p-Amidotoluylsäure und mit Zinn und Salzsäure p-Amidooxindol. Ist eine NO_2 -Gruppe der Dinitrobenzoësäuren durch Methyl ersetzt, so findet ebenfalls keine Abspaltung statt, wie das Verhalten nachfolgender Säuren beweist:

COOH	CH_3	NO_2	
1	2	5	gibt mit Sn und HCl Amidotoluylsäure,
1	2	3	„ „ „ „ „ „
1	2	4	„ „ „ „ „ „
1	5	2	„ „ „ „ „ „
1	3	2	„ „ „ „ „ „
1	3	4	„ „ „ „ „ „
1	3	5	„ „ „ „ „ „
1	4	3	„ „ „ „ „ „

Vielleicht könnte die Nitrotoluylsäure, COOH , NO_2 , CH_3 1, 2, 4, bzw. 1, 2, 6 sich anders verhalten, es ist aber hierüber nichts bekannt. Bei der oben angeführten Nitrotoluylsäure, COOH , CH_3 , NO_2 1, 2, 4, bemerken wir, dass die Methylgruppe in o- und die Nitrogruppe in p-Stellung nicht genügen, um dem Karboxyl eine solche Beständigkeit der Lagerung zu verleihen, dass der Ersatz leicht erfolgen könnte, und schliesst sich diese Erscheinung somit wieder an V. Meyer's Beobachtungen an.

Die in betreff der Nitro-, bzw. Amidoderivate gefundenen That-sachen lassen sich vielleicht auch auf weitere Klassen von Verbindungen ausdehnen; jedoch liegen ausreichende Untersuchungen hierüber noch nicht vor.

K. Ueber die Zeretzlichkeit der Phenolkarbonsäuren in Gegenwart aromatischer Basen.¹⁾

Vor kurzem hat P. Cazeneuve²⁾ die Ergebnisse seiner Untersuchungen über die Unbeständigkeit des Karboxyls von Phenolkarbonsäuren in Gegenwart aromatischer Basen in folgenden Sätzen zusammengefasst.

a) Die Unbeständigkeit des im Benzolkerne befindlichen Karboxyls wächst mit der Anzahl der Hydroxylgruppen im Molekül. Benzoësäure zersetzt sich beim Erhitzen mit Anilin bei 240° , Salicylsäure beginnt bei 200° , Protokatechusäure bei 130° und bei 180° (Siedep. des Anilins) sehr schnell.

1) W. Vaubel, Journ. pr. Ch. **53**, 556.

2) P. Cazeneuve, Ch. Centr. 1896, **1**, 494.

b) Die Unbeständigkeit des Karboxyls der Phenolsäuren vermehrt sich mit der Anzahl der Halogensubstituenten oder anderer Substituenten im Kern.

Ueber das unter a) und b) Mitgetheilte kann ich keine Aufklärung geben, da das erstere zu allgemein gehalten ist, bei dem letzteren aber über die Stellung der Substituenten nichts angegeben wird.

c) Phenolsäuren, welche die Karboxylgruppe in o-Stellung zum Hydroxyl haben, verlieren leichter CO_2 als die in p-Stellung und letztere wieder leichter als die in m-Stellung. Diese sind also sehr beständig. Festgestellt ist dies für o-, p- und m-Oxybenzoësäure. Die Vanillinsäure wird leicht zersetzt, während die Guajakolsäure sehr beständig war.

Diese Erscheinung ist leicht zu erklären; sie gehört zu den oben erwähnten. Die Karboxylgruppe erfährt durch das Hydroxyl eine Anziehung und damit eine Ablenkung bei den o- und p-Derivaten, wodurch aber der Haftpunkt am Kern freigelegt und leicht zugänglich wird, während dies für die m-Verbindung nicht der Fall ist.

d) Durch Esterificirung des Karboxyls, durch Verbindung desselben mit Anilin (Anilide) und durch Esterifikation der Phenolgruppe wird das Molekül beständig.

Die Erklärung hierfür ist leicht zu geben. Durch die Esterificirung, bezw. Verbindung mit Anilin wird die anziehende Wirkung zwischen Hydroxyl und Karboxyl aufgehoben und damit die Ablenkung.

e) Phenolsäuren verlieren beim Erhitzen mit aromatischen Basen leichter CO_2 als beim Erhitzen mit Wasser; gegen kaustische Alkalien ist dagegen das Molekül beständig.

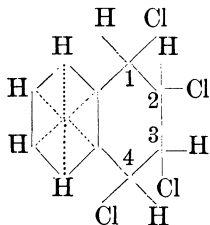
Bei der Einwirkung der aromatischen Basen kommt noch die Anziehung, welche dieselben auf das Karboxyl ausüben, als die Zersetzung befördernder Einfluss hinzu, wodurch die Abspaltung leichter erfolgen kann, als beim Erhitzen mit Wasser. Die Beständigkeit gegen kaustische Alkalien erklärt sich daraus, dass die Phenolgruppe sich ebenfalls mit Alkali sättigt und deshalb nicht mehr anziehend auf die gesättigte Karboxylgruppe wirkt. Mit den aromatischen Basen vereinigt sich das Hydroxyl nicht, wohl aber kann es im obigen Falle noch stärker anziehend auf die Verbindung $-\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5$ wirken und deshalb einem weiteren Molekül der aromatischen Base die Einwirkung leichter machen, wobei

sich vielleicht intermediär die Verbindung $\text{O} = \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$ bildet.

L. Die Bildung der vier Dichlornaphtaline 1. 2, 1. 3, 1. 4, 2. 3, aus Naphtalintetrachlorid.¹⁾

Bekanntlich lassen sich aus dem Naphtalintetrachlorid, $C_{10}H_8Cl_4$, durch geeignete Mittel die vier Dichlornaphtaline erhalten. So entsteht bei langsamem Erhitzen auf höhere Temperatur hauptsächlich 1. 2-Dichlornaphtalin. Findet dagegen das Erwärmen sehr rasch statt, so bildet sich vorzugsweise die 1. 4-Verbindung, während das 1. 3- und nebenbei auch das 2. 3-Derivat durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge aus dem Naphtalintetrachlorid entstehen.

Wenn wir nun nicht voraussetzen wollen, dass die austretenden Chlor-, bzw. Wasserstoffatome, bei ihrer Vereinigung zu Chlorwasserstoff eine längere oder kürzere Wanderung zurücklegen, so werden wir zu einer ganz bestimmten Annahme bezüglich der Bindung der Kohlenstoffatome geführt. Bei der Entstehung des 1. 2-Dichlornaphtalins müssen wir uns den Vorgang folgendermassen denken:



Das Wasserstoffatom des C_1 vereinigt sich mit dem Chloratom von C_3 oder C_4 und ebenso das von C_2 mit dem Chlor von C_4 oder C_3 . Es bindet sich also C_1 mit C_3 und C_2 mit C_4 oder C_1 mit C_4 und C_2 mit C_3 . Bei der Bildung von 1. 4-Dichlornaphtalin kann sich C_1 mit C_2 oder C_3 und C_4 mit C_3 oder C_2 vereinigen, bei der von 1. 3-Dichlornaphtalin C_1 mit C_2 oder C_4 und C_3 mit C_4 oder C_2 , bei der von 2. 3-Dichlornaphtalin C_2 mit C_1 oder C_4 und C_3 mit C_4 oder C_1 . Die Entstehung der drei letzteren Dichlornaphtaline lässt sich durch die Kekulé'sche Annahme von abwechselnd doppelter und einfacher Bindung erklären, nicht aber die des 1. 2-Dichlornaphtalins, falls man nicht, wie oben erwähnt, eine Wanderung der Atome bei der Reaktion annehmen wollte. Nun entsteht aber gerade das 1. 2-Dichlornaphtalin bei niedriger Temperatur als die 1. 4-Verbindung. Mithin fällt auch noch dieser Umstand mit in die Wagschale, da man im entgegengesetzten Falle annehmen könnte, die höhere Temperatur bewirke eine lebhaftere Bewegung der Einzelatome und begünstige deshalb diese Umsetzung. So bleibt nur noch die Erklärung möglich, die Bindung der Kohlenstoffatome in dem einen Benzolkerne des Naphtalins ist eine centrische. Daraus folgt aber auch eine

¹⁾ W. Vaubel, Journ. pr. Ch. 52, 554.

derartige Zusammensetzung für den andern Theil und mithin auch für den Benzolkern selbst.

M. Die erschöpfende Chlorirung des Benzols und seiner Homologen.^{1, 2)}

Benzol wird bei der Chlorirung zuletzt in C_6Cl_6 umgewandelt. Aus dem Toluol kann nur ein Heptachlorderivat, C_7HCl_7 , dargestellt werden, und zwar existiren beide möglichen Modifikationen, $C_6HCl_4CCl_3$ und $C_6Cl_5CHCl_2$. Wie durch die aus $C_6HCl_4CCl_3$ durch Oxydation entstehende

1 2 3 4 6

Säure ($COOHClClClCl$) nachgewiesen wird, ist es ein zur Methylgruppe in m-Stellung befindliches Wasserstoffatom, welches nicht durch Chlor ersetzt wird. Versucht man das letzte Wasserstoffatom durch Chlor zu ersetzen, so erfolgt ein Zerfall des Moleküls unter Bildung von C_6Cl_6 .

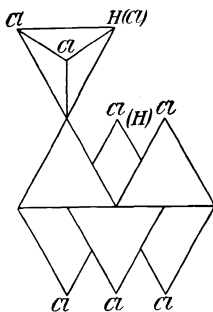


Fig. 81.

Ehe ich auf das Verhalten der Xylole näher eingehe, will ich erst zu zeigen versuchen, wie das Verhalten des Toluols wiederum eine hübsche Bestätigung meiner Arbeit über die Konfiguration des Benzols ist. Wie die nebenstehende Fig. 81 zeigt, kann das Wasserstoffatom in m-Stellung kaum durch Chlor ersetzt werden, da es an Platz dazu mangelt. Das Gleiche gilt für das Wasserstoffatom der Methylgruppe von $C_6Cl_5CHCl_2$. Vielleicht könnte eine Substitution bei sehr starker Ablenkung der Methylgruppe statt-

finden; jedoch müssen wir doch immer die Grösse eines solchen Atoms wie das des Chlors in Rücksicht ziehen.

Von den Xylole liefert die o-Verbindung beim Chloriren Tetrachlorxylole, $C_6Cl_4(CH_3)_2$ und $C_6H_4(CHCl_2)_2$, sowie ein Pentachlorxylole

$C_6H_4CHCl_2CCl_3$. Das m-Derivat giebt die Tetrachlorxylole $CH_3CH_2ClClClCl$

und $C_6H_4(CHCl_2)_2$, und der p-Körper $C_6H_4(CHCl_2)_2$ und $C_6H_4(CCl_3)_2$. Bei völliger Chlorirung entsteht auch hier C_6Cl_6 . Das Verhalten der Xylole bei der Chlorirung zeigt in gleicher Weise wie das des Toluols, wie gut meine Benzolkonfiguration den Thatsachen gerecht wird. Zur näheren Erklärung müsste ich mich auf dieselben Umstände beziehen wie beim Toluol, deshalb verzichte ich, um Wiederholungen zu vermeiden, auf näheres Eingehen. Bemerken will ich noch, dass bei den Bromir-

1) W. Vaubel, Journ. pr. Ch. 53, 244.

2) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. 150, 309.

ungen des Benzols und seiner Homologen sich ein ähnliches Verhalten gezeigt hat, wie bei den Chlorirungen.

N. Die Wasserlöslichkeit einiger Disubstitutionsprodukte des Benzols.¹⁾

Hier interessieren uns vor allem die Derivate des Benzols, bei denen zwei Wasserstoffatome durch die nämliche Gruppe ersetzt sind. In betreff der Wasserlöslichkeit dieser Körper sind folgende Thatsachen bekannt:

100 Gew.-Thle. der Lösung enthalten bei 14°	0,54	Gew.-Thle. O-Phtalsäure.
100 " " " " " " " "	25° 0,013	" " J. " "
100 " " " " " " " "	" —	fast unlöslich T. " "
100 " " " " " " " "	20° 31,1	Gew.-Thle. Brenzkatechin.
100 " " " " " " " "	20° 63,7	" " Resorcin.
100 " " " " " " " "	20° 6,7	" " Hydrochinon.
100 " " " " " " " "	20° 23,8	" " M-Phenylendiamin.
100 " " " " " " " "	20° 3,7	" " P-Phenylendamin.

Da sich das o-Phenylendiamin aller Wahrscheinlichkeit nach in gleicher Weise wie das Brenzkatechin verhalten wird, kann wohl der Satz gelten, dass bei den Diamino- und Dioxybenzolen die m-Verbindungen weitaus am löslichsten sind; dann folgen die o-Derivate. Auffallend gering ist die Wasserlöslichkeit der p-Verbindung. Diese ist auch bei den Benzoldikarbonsäuren am wenigsten löslich; dagegen zeigt hier die o-Phtalsäure eine grössere Löslichkeit als die m-Phtalsäure (S. 299).

Nach der von mir gegebenen Benzolkonfiguration dürfte ein Vergleich dieser Disubstitutionsprodukte mit einigen Methanderivaten von entsprechender Konfiguration wohl angebracht sein. Dazu eignen sich nun vor allem die folgenden Dikarbonsäuren: Fumarsäure, Maleinsäure und Acetylendikarbonsäure. In Betreff der Löslichkeit derselben finden wir:

1 Theil Fumarsäure ist löslich in 148,7 Theilen H₂O bei 16,5°.

1 " Maleinsäure " " " 2 " H₂O " 10°.

Acetylendikarbonsäure ist sehr leicht löslich.

Nun entspricht die Fumarsäure, wie leicht aus Modellen ersehen werden kann, den p-Disubstitutionsprodukten, also hier etwa der Terephtalsäure. Bei beiden ist die „lösende Kraft“ der Carboxylgruppen an den entgegengesetzten Enden des Systems thätig. Da nun sicherlich die beiden Gruppen dieselbe Bewegung ausführen, so wird, da jene sich in ihrer Wirkung beschränken oder fast vollständig aufheben, der Gesamteffekt, d. h. die Löslichkeit nahezu gleich Null sein.

Dagegen lassen sich die m-Derivate mit der Maleinsäure vergleichen. Bei dieser sowohl, wie etwa auch beim Resorcin oder m-Phenylendiamin sind die die Löslichkeit hervorrufenden Kräfte auf derselben Seite des

¹⁾ W. Vaubel, Journ. pr. Ch. 51, 444.

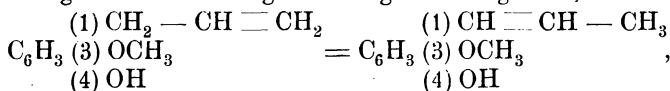
Systems thätig, wir werden also hier den Gesamteffekt derselben beobachten, da sie ja nicht in entgegengesetzter Richtung wirksam sein können. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird die geringere Löslichkeit der Isophtalsäure gegenüber dem o-Derivat durch den Raummangel verursacht sein, den die beiden Karboxylgruppen gegenseitig hervorrufen. Dadurch sind ihre Bewegungen behindert, und ist deshalb die Löslichkeit geringer. Auf diese beengende Wirkung durfte ich, meiner Benzolkonfiguration entsprechend, wohl mit Recht die Thatsache zurückführen, dass die Isophtalsäure kein Anhydrid zu bilden vermag.

Für die o-Verbindungen lässt sich nun auch der Vergleich mit Acetylendikarbonsäure durchführen. Betrachten wir die o-ständigen Kohlenstoffatome für sich, so ist leicht ersichtlich, dass zwei an den an Wasserstoff gebundenen Ecken sich befindende Radikale eine ähnliche Lage einnehmen wie bei der Acetylendikarbonsäure, mit dem geringen Unterschiede, dass bei dem Benzolderivat die beiden Kohlenstoffatome auf der Fläche der dreifachen Bindung, also der Tetraëderfläche, etwas verschoben sind. Dies, sowie der Umstand, dass nach der einen Seite hin sich noch ein Theil des für die Löslichkeit kaum in Betracht kommenden Moleküls erstreckt, kann wohl nicht eine irgendwie bedeutende Wirkung ausüben. Es scheint mir deshalb der Vergleich der Acetylendikarbonsäure mit den o-Derivaten nicht allzu gezwungen zu sein, und glaube ich die Aehnlichkeit in den Lösungsverhältnissen zwischen den Disubstitutionsprodukten des Benzols und den oben erwähnten Dikarbonsäuren als Stütze der von mir gegebenen Benzolkonfiguration betrachten zu dürfen.

O. Eugonol und Isoeugenol.¹⁾

Bekanntlich geht Anethol, C_6H_4 $\begin{matrix} (1) CH_2 = CH - CH_3, \\ (4) OCH_3 \end{matrix}$ durch Schmelzen

mit Kalihydrat in Anol, d. i. p-Allylphenol, über. Eugenol dagegen wird durch die gleiche Behandlung in Isoeugenol übergeführt,



wie A. Einhorn und C. Frey²⁾ gefunden haben. Dieselbe Umsetzung findet, wie J. F. Eykman³⁾ nachgewiesen hat, auch durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge statt und geht nach dem D.R.P. Nr. 57808 von Haarmann und Reimer noch besser von statten, wenn man unter Druck arbeitet oder aber Eugenol in einer Lösung von höher als 95°

1) W. Vaubel, Journ. pr. Ch. [2], **56**, 267.

2) C. Frey, Ber. **27**, 2453, 1894. D.R.P. Nr. 76982.

3) J. F. Eykman, Ber. **27**, 862, 1894.

siedenden Alkoholen und besonders in einer Lösung von Amylalkohol mit Alkalihydrat bei Atmosphärendruck zum Sieden erhitzt.

Hierbei ist zunächst von besonderer Bedeutung, dass unter den angegebenen Bedingungen das Methyl der Methoxylgruppe in m-Stellung zur Allylgruppe nicht abgespalten wird, während dies in p-Stellung der Fall ist. Auch bei dieser Reaktion, wie bei so vielen andern ähnlicher Art, die schon früher behandelt wurden¹⁾, tritt der schützende Einfluss der in m-Stellung befindlichen Gruppe zu Tage.

Weiterhin ist der Umstand von Interesse, dass unter den obwaltenden Verhältnissen eine Umlagerung der Allylgruppe stattfindet. Fragen wir uns, wodurch dies hervorgerufen wird, so kann die Antwort wohl nur die sein: durch die Einwirkung der Schwingungen der Methoxylgruppe, sowie der KO-Gruppe auf das Allyl. Die Konfiguration des Eugenols würde nach unserer Annahme die folgende sein:

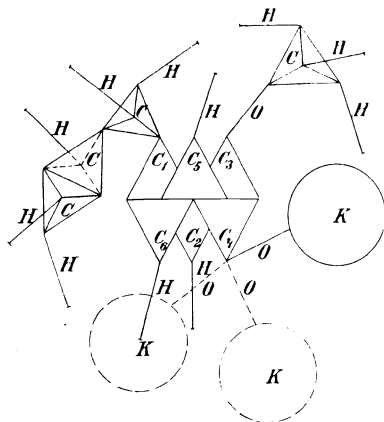
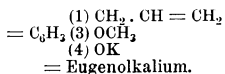


Fig. 82.



Dem Kaliumatom habe ich eine gewisse Grösse im Verhältniss zum Kohlenstofftetraëder zuerkannt in Folge der dreimal grösseren Masse jenes Atoms gegenüber dem Kohlenstoff. Die in der Zeichnung wiedergegebene Kugelform ist selbstverständlich lediglich Phantasie; ich habe hiermit jedoch den ungünstigsten Fall vorausgesetzt, denn bei jeder anderen Form wäre die Wirkung des Kaliumatoms (bezw. auch Natriumatoms) eine viel grössere.

1) Vgl. W. Vaubel, Journ. pr. Ch. [2], 53, 244 ff.

Dem Sauerstoffatome habe ich wie bisher immer eine Breitenausdehnung gleich der einer Tetraëderkante zuerkannt, obgleich ihm nach Analogie des Stickstoffatoms infolge der Konfiguration von Pyrrol, C_4H_4NH , bezw. Furfuran, C_4H_4O , auch eine Ausdehnung von 1,732 der Tetraëderkante zukommt, wie ich sie für das Stickstoffatom¹⁾ voraussetze. Dadurch würde aber der Hebelarm, mit dem das Sauerstoffatom wirkt, um ein Beträchtliches vergrößert werden. Ich habe die wohl zunächst mehr Anerkennung findende Annahme, dass die Längenausdehnung des Sauerstoffatoms gleich einer Tetraëderkante ist, in der Zeichnung wiedergegeben. (S. 41—44 d. Bds.)

Durch die gegenseitigen Schwingungen entstehen nun, wie die Zeichnung erkennen lässt, sehr leicht Kollisionen, und wird dadurch die Allylgruppe veranlasst, eine andere Lagerung anzunehmen, die für die Schwingungen eine günstigere ist, bei der also Kollisionen nicht so leicht vorkommen. Eine solche Lagerung wird durch die Fig. 83 wiedergegeben; sie stellt die Konfiguration des Isoeugenols vor.

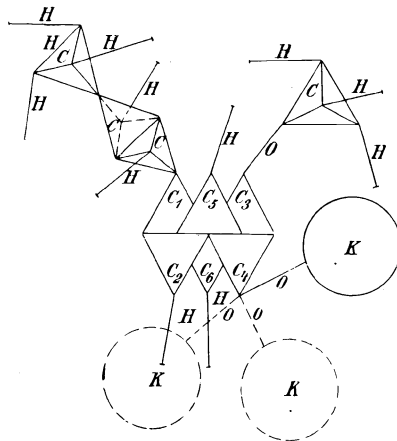


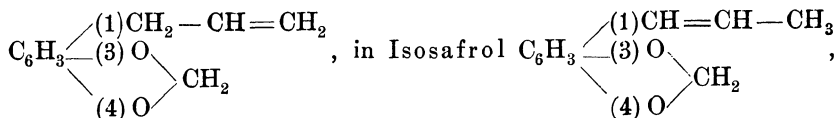
Fig. 83.

- (1) $CH = CH - CH_2$
 $= C_6H_5$ (3) OCH_3
 (4) OK
 $=$ Isoeugenolkalium.

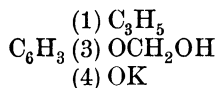
Die Umwandlung des Eugenols in Isoeugenol ist also eine leicht verständliche unter Zugrundelegung der von mir über die Konfiguration des Benzolkerns gemachten Annahme.

Auch die unter ähnlichen Umständen stattfindende Umwandlung von Safrol,

¹⁾ Vaubel, das Stickstoffatom, Barth, Leipzig 1891 und S. 32—44 d. Bds.



lässt sich hierdurch erklären. Wir brauchen nur anzunehmen, dass sich bei der intermediären Anlagerung von KOH folgender Körper



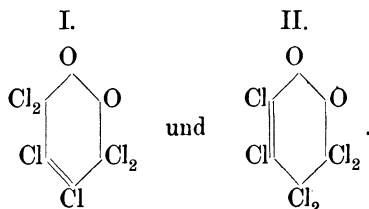
bilde. Die Umstände sind dann dieselben wie bei Eugenol und Isoeugenol; nur haben wir statt OCH_3 die Gruppe OCH_2OH in m-Stellung zur Allylgruppe.

Aehnliche Verhältnisse liegen vor bei den von O. Widman¹⁾ gemachten Beobachtungen der Umlagerung von Propyl in Isopropyl und umgekehrt, wie sie sich bei verschiedenen Derivaten der aromatischen Reihe zeigt.

P. Diketochloride und verwandte Körper.²⁾

Im Verein mit seinen Schülern hat Zincke durch seine interessanten Untersuchungen über die Einwirkung von Chlor auf Phenole und ähnliche Körper uns mit einer grossen Reihe von neuen Derivaten bekannt gemacht. Wie dieser Forscher in einer neueren zusammenfassenden Abhandlung³⁾ zeigt, sind die Konstitutionen selbst der einfacheren Körper, die durch Chlorirung aus den Phenolen erhalten werden, noch nicht hinreichend festgestellt. Besonders herrscht über die Stellung der doppelten Bindung im Diketochlorid, $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{O}_2$, sowie dessen Derivaten noch Unsicherheit.

Für vorgenannte Verbindung sind zwei Formeln möglich:

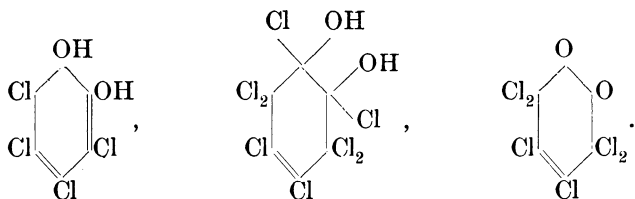


Für jede derselben sprechen gewichtige Gründe. Die erstere Formel erklärt die Ueberführbarkeit des Tetrachlorbrenzkatechins in das Diketo-hexachlorid:

1) O. Widman, Ber. **19**, 251, 1886.

2) W. Vaubel, Journ. pr. Ch. [2], **56**, 270.

3) Th. Zincke, Ann. Chem. **296**, 135 u. f.



Später zeigte es sich aber, dass auch das Tetrachlor-o-benzochinon durch Aufnahme von Chlor in das Diketochlorid übergeht, und da nun für das o-Benzochinonderivat nur die Formel:

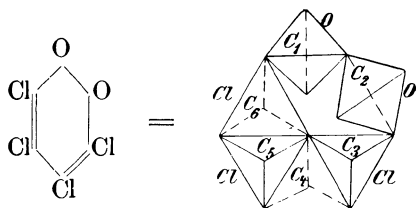


Fig. 84.

geeignet erscheint, so würde sich daraus für das Diketohexachlorid die Formel II ableiten.

Lege ich auch hier meine Benzolkonfiguration zu Grunde, so ist die ganze Sachlage überaus einfach, wie Fig. 84 zeigt.

Bei den Kohlenstoffatomen C_3 , C_4 , C_5 und C_6 können wir abwechselnd doppelte und einfache Bindung oder Diagonalbildung annehmen. Sowohl aus dem o-Benzochinontetrachlorid als auch aus dem Tetrachlorbrenzkatechin lässt sich das Diketohexachlorid durch Lösung der Bindung zwischen C_3 und C_6 erhalten, also Formel I, wodurch sämtliche Schwierigkeiten gehoben sind. Auch für einen von der abwechselnd doppelten und einfachen Bindung vollständig überzeugten Anhänger der Kekulé'schen Hypothese lässt sich die Sache plausibel machen. Man denkt sich die Doppelbindungen zwischen C_3 und C_4 , bzw. C_5 und C_6 aufgehoben. Alsdann vereinigen sich C_5 und C_4 , die vorher einfach gebunden waren, mit der zweiten Bindung. Dies kann alles geschehen, ohne dass eine weitere Lagenveränderung stattfindet. Allerdings ist die erstere Annahme von der Lösung der Bindung C_3 , C_6 die einfachere.

Auf die von Zincke weiterhin dargestellten Chlorderivate gehe ich zunächst nicht ein, da eine specielle Betrachtung der Pentenderivate späterhin erfolgen soll.

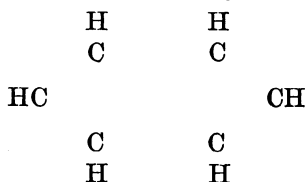
Wie Vorstehendes zeigt, hat sich auch in diesem Falle die von mir verteidigte Konfiguration des Benzolkerns gut bewährt.

Q. Die Enantiomorphie der Benzolderivate.¹⁾

In der zweiten Auflage seines Werkes über „die Lagerung der Atome im Raume“ bespricht van't Hoff die in betreff des Benzols in Frage

¹⁾ W. Vaubel, Journ. pr. Ch. [2], 55, 221.

kommenden Formeln mit folgenden, nicht im Zusammenhange wieder-gegebenen Worten: „Nur diejenigen Benzolformeln, welche die Kohlen- und Wasserstoffatome in einer Ebene enthalten, können der Enantiomorphie entgehen, bei der Prismenformel würde sich eine solche z. B. schon in den Bisubstitutionsprodukten einstellen. Bei Konstruktion des Benzols jedoch entsteht, falls Kekulé's Lehrsatz als Grundlage gewählt wird, die bekannte Differenz zwischen 1. 2 und 1. 6. Dieses Bedenken lässt sich jedoch damit beseitigen, dass in der tetraëdrischen Gruppierung nur die Ursache der schliesslichen Atomlagerung zu suchen ist, die dann im Benzol bei Anordnung in einer Ebene folgende wäre:



Die Tetraëder sind dann als Ursache der Gruppierung, nicht als etwas wirklich Vorhandenes zu betrachten.“

Le Bel¹⁾ und Lewkowitsch²⁾ haben eine Reihe von Benzolderivaten untersucht, bei denen das Auftreten enantiomorpher Formen vermuthet werden konnte, jedoch ohne Erfolg.

Bei Anordnung der Kohlenstoffatome mit abwechselnd entgegengesetzter Richtung der an Wasserstoff gebundenen Valenzen, wie sie meine Benzolkonfiguration zeigt, würden selbstverständlich schon bei Bisubstitutionsderivaten der o- und m-Reihe enantiomorphe Formen zu erwarten sein, vorausgesetzt, dass die Kohlenstoffatome immer dieselbe Lagerung behalten. Dies ist jedoch sehr unwahrscheinlich, zumal ihnen die Möglichkeit der Bewegung gegeben ist.

Nehmen wir nun an, die Kohlenstoffatome führten Drehungen um die Aussenkanten aus, so vermögen wir drei verschiedene Phasen der Bewegung zu unterscheiden (Fig. 85). Wir hätten also das Bild eines Bisubstitutionsderivates in drei Formen zu erwarten, wobei die Voraussetzung gemacht wird, die Wasserstoffatome bzw. die anderen Substituenten bewegten sich bei der Drehung der Kohlenstoffatome nach dem Centrum und wechselten mit der Bindungsstelle derartig, dass sie sich an die vorher zur centrischen Bindung verwandten Ecken anlagern. Die vorher mit ihnen verbundenen Ecken vereinigen sich dann im Centrum.

Um in Fig. I von CH₃ zu NH₂ zu gelangen, muss ich den entgegengesetzten Weg einschlagen wie bei Fig. III. Die eine Form vermag sich also unter Bildung des Uebergangstadiums in Fig. II in die

1) J. A. Le Bel, Bull. **38**, 98.

2) Lewkowitsch, Chem. Soc. **1888**, 781.

andere umzuwandeln. Unter Annahme einer fortwährend hin und her pendelnden Bewegung, wie sie die Figuren zeigen, können also enantiomorphe Formen überhaupt nicht auftreten.

Nun erhebt sich die Frage, können wir für alle Substitutionsderivate des Benzols einen gleichen Wechsel der Lagerung annehmen, oder giebt es auch solche, bei denen dieselbe durch die Art der Substituenten, durch Verknüpfung derselben ausgeschlossen ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach

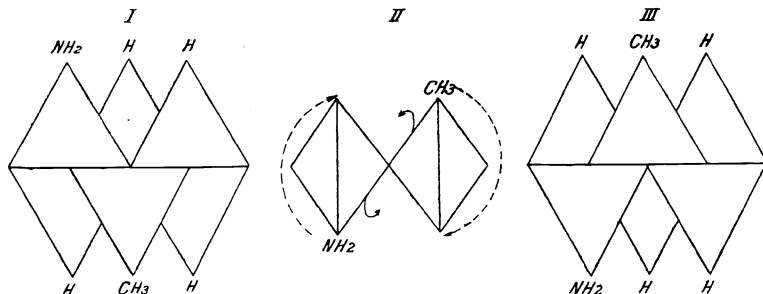


Fig. 85.

sind derartige Fälle wohl möglich. Andererseits giebt es Ursachen genug, eine Bildung derselben zu verhindern. Nehmen wir z. B. die *o*-Amidobenzolsulfosäure in ihrem Uebergangsstadium und im Begriffe, die Bindung zwischen Amido- und Sulfogruppe vorzunehmen; hat sich nun ein Molekül einer bestimmten Form gebildet, so wird ein zweites durch die dadurch hervorgerufene Störung der Bewegung veranlasst, die gleiche Form anzunehmen. Andererseits kann auch durch die Einwirkung der noch in der Lösung vorhandenen Bestandtheile eine bestimmte Form bevorzugt werden. Selbst wenn eine Minderheit der anderen Form entstehen würde, wäre es wohl möglich, dass dieselbe durch die Macht der Majorität zur Umwandlung bestimmt würde.

Wir kämen also zu dem Schlusse, Enantiomorphie ist nach unserer Konfiguration leicht vermeidbar; sie ist möglich bei solchen Derivaten, bei welchen die Drehung der Benzolkohlenstoffatome um die äussere Kante verhindert wird, was bei den von Le Bel und Lewkowitsch untersuchten Substanzen, *o*-Toluidin, β -*m*-Homosalicylsäure, CH_3 , COOH , OH 1. 2. 3, β -*o*-Homomethoxybenzoësäure, OH , CH_3 , COOH , 1. 2. 3 und Methoxytoluylsäure, OCH_3 , CH_3 , COOH , 1. 2. 3 nicht sehr wahrscheinlich ist.

Selbst eine Bindung der *o*-Substituenten unter sich vermag nicht in allen Fällen eine Drehung zu verhindern, wohl aber schon eher eine solche von *m*-Derivaten. Derartige Verbindungen sind jedoch kaum bekannt, wenigstens nicht bei verschiedenartigen Substituenten. Man kennt

allerdings Resorcin- und Orcinkarbonate, Resoringlyoxylsäureanhydrid, Pyrogallolkohlensäureäthyläther und ähnliche Derivate. Diese können jedoch der Natur der Dinge nach nicht in enantiomorphen Formen auftreten.

Im übrigen möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass das sehr seltene Vorkommen der Bindung von in m-Stellung befindlichen Substituenten durch die Bewegung der Kohlenstoffatome um die Aussenkante recht gut erklärt werden kann, da das zu beiden o-ständige Kohlenstoffatom mit seinem Substituenten die etwa vorhandene Bindung unter Umständen zu sprengen im stande ist.

Durch vorstehende Ausführungen sind auch die von W. Marckwald in seiner Brochüre „die Benzoltheorie“ gemachten Einwände zur Genüge widerlegt.

R. Schlussbetrachtung.

Die von mir im vorstehenden behandelte Konfiguration des Benzolkerns umfasst, wie ich mit gutem Recht behaupten kann, die Kekulé'sche Hypothese mit abwechselnd einfacher und doppelter Bindung der Kohlenstoffatome, denn man kann von den in meiner Benzolkonfiguration im gleichzeitigen Sechseck angeordneten Kohlenstofftetraedern ebenfalls annehmen, dass sie mit den benachbarten Atomen abwechselnd eine Kanten- oder eine Eckenbindung eingehen. Auch die Annahme von Claus sowohl hinsichtlich der centrischen als auch der Diagonalbindung vereinigt meine Benzolkonfiguration in sich. Ebenso lassen sich aber auch die Ansichten von L. Meyer, von v. Baeyer und Armstrong, sowie von Thomsen und Sworn mit meiner Theorie in Uebereinstimmung bringen.

Indem ich so das Einigende hervorhebe, will ich hierdurch nicht sagen, dass ich damit auch die vorher gegen jede einzelne Benzoltheorie gebrachten Einwände für gegenstandslos erkläre. Fast jede der einigermaßen zur Anerkennung gelangten Hypothese über die Bindungsverhältnisse im Benzolkerne hatte ihre Vorzüge, aber auch ihre Schwächen. Durch die Uebertragung in den Raum ist es mir gelungen, die Schwächen zu vermeiden und die Vorzüge der einzelnen in meiner Annahme zu vereinigen.

In Wirklichkeit bin ich, um mich auf historischen Boden zu stellen, von der Unhaltbarkeit der Hypothese von abwechselnd einfacher und Doppelbindung überzeugt, durch das Auftreten von o- und p-Verbindungen bei dieser Reaktion und die Bildung von nur m-Derivaten in anderen Fällen dazu geführt worden, mich zunächst zu der Annahme von centrischer Bindung zu bekennen und das für die o- und p-Verbindungen Gemeinsame gegenüber den m-Derivaten zu suchen. Dies veranlasste mich,

die Kohlenstoffatome, denen ich entgegen den bisherigen Anschauungen von Le Bel und van't Hoff direkt die Tetraëderform zuerkannte, abwechselnd mit den Spitzen nach entgegengesetzten Seiten anzuordnen. Erst jetzt, da das Werk in seinen Haupttheilen vollendet ist, zeigt es sich, dass manche der Baumeister, die schon vorher daran thätig waren, jeder in seiner Art, einen annähernd richtigen Grundriss des Gebäudes gaben. Ebensowenig wie ein Grundriss ein Gesamtbild des fertigen Gebäudes zu geben vermag, ebensowenig vermochten diese Schemata des Benzolkerns allen Anforderungen gerecht zu werden.

Aber wie die von mir angenommene Benzolconfiguration die Theorien von Kekulé, Claus, L. Meyer, v. Baeyer, Armstrong, Thomsen und Sworn umfasst, ohne ihre Schwächen zu theilen, so geht sie auch auf die Annahme von Kekulé zurück, dass die Kohlenstoffatome Oscillationen um eine Gleichgewichtslage ausführten. Diese Hypothese, die aufgestellt wurde, um den Uebergang von doppelter in einfache Bindung und umgekehrt zu erklären, sagte uns nichts, so lange man nichts über die Natur bzw. Form des Kohlenstoffatoms wusste; deshalb wurde dieselbe zu ihrer Zeit als nicht verständlich bekämpft. Auch nach meiner Annahme liegt im Benzolkerne kein starres Gefüge vor; vielmehr muss den Kohlenstoffatomen die Möglichkeit der Bewegung gegeben sein. Aber indem ich denselben dies zuerkenne, ist auch die Art der Bewegung festgelegt. Dadurch unterscheidet sich meine Hypothese von der Annahme Kekulé's.

So sind, wenn man alle die im Benzolkerne auftretenden Bewegungsphasen festhalten könnte, zahllose Lagerungsverhältnisse möglich. Als Grundlage jedoch müssen wir die in meinen Zeichnungen gegebene ansehen, zu der alle Bewegungen wieder zurückführen. Deshalb gibt auch diese alle Verhältnisse für die überwiegend meisten Fälle hinreichend klar wieder; es genügt deshalb bei der Betrachtung eines Vorganges sich auf diese zu beziehen, da in allen anderen Bewegungsphasen die Gegensätze zwischen o- und p-Stellung gegenüber der m-Stellung ebenfalls in vollem Umfange gewahrt bleiben.

Bei dem Naphtalinkerne sind derartige Bewegungen nur zum Theil möglich, indem die Lagerung der mittelständigen Kohlenstoffatome als feststehend anzusehen ist. Den anderen Kohlenstoffatomen bleibt aber jene Fähigkeit unvermindert und vermag auf diese Weise erklärt zu werden, warum auch hier bei gewissen o- und p-ständigen Substituenten keine Enantiomorphie auftritt. Die durch die Konfiguration des Naphtalinkerns noch anderweitig gegebene Möglichkeit zur Bildung geometrisch isomerer Formen werden nachstehend besprochen, und verweise ich auf das über den Naphtalinkern Gesagte.

Das hier zu Gunsten meiner Ansicht über die Konfiguration des Benzolkerns gebrachte Material hätte leicht um ein Beträchtliches ver-

mehrt werden können. Ich muss jedoch zunächst darauf verzichten und zwar aus dem Grunde, weil ich zu den weiteren Betrachtungen die Kenntniss der Raumverhältnisse anderer Elemente nöthig habe. Dieselben lassen sich ja, wie ich schon vorher ausführte, zum Theile aus dem Benzolkern ableiten. Immerhin scheint mir diese Art der Beweisführung zu einseitig, und werde ich versuchen, die dadurch ermittelten Thatsachen auch auf andere Weise zu begründen und das Material zu erweitern. Die Betrachtung der sich vom Benzolkern ableitenden stickstoffhaltigen Kerne folgt nachstehend in dem Kapitel über die Stickstoffkohlenstoffverbindungen.

Jedenfalls darf ich aber mit gutem Grunde annehmen, dass meine Theorie nicht mit Gleichgiltigkeit übergangen werden kann, und dass sie so gut Berechtigung wie eine andere hat; und nach meiner Meinung ist sie die allein richtige. Ich darf mich auch der Annahme hingeben, dass V. Meyer auf dem besten Wege war, zu gleicher Ansicht über die Konfiguration des Benzolkerns wie ich zu gelangen, denn die in seiner Abhandlung „Ueber eine neue Behandlung des Benzolproblems“, in Gemeinschaft mit G. Heyl (Ber. 28, 2776) gebrachten Mittheilungen lassen sich unter Zugrundelegung der Tetraëderform des Kohlenstoffatoms leicht mit meiner Theorie in Einklang bringen.

Neuerdings versuchen J. W. Brühl¹⁾, sowie J. Thiele²⁾, allerdings von entgegengesetzten Gesichtspunkten aus, eine Lanze für die Sachse'sche Annahme der Benzolkonfiguration zu brechen, die sich durch Auflegen von Kohlenstofftetraëdern auf die Flächen eines Oktaëders erhalten lässt, bei dem zwei parallele Flächen entfernt sind. Ich glaube, diese Hypothese der Anordnung ist schon durch den Hinweis auf die ganze Art der Bindung abgethan. Mit Recht schliesst deshalb J. Thiele seine Ausführungen mit folgenden Sätzen: „Herr Brühl sagt zwar jetzt, dass er unter „Aethylenbindungen“ im Benzol keine der olefinischen vergleichbaren Bindungen verstanden wissen will, und begründet das mit dem Hinweis auf das Modell von Sachse. Derartige „Aethylenbindungen“ enthält aber das Modell nicht drei, sondern sechs.“ Das ist dieselbe Auffassung, welche ich bereits 1893 vertreten habe. Das Vorhandensein von sechs Aethylenbindungen macht die Konfiguration von Sachse überhaupt undiskutirbar, denn sie widerspricht den ersten Voraussetzungen, die man an die Anordnung der Kohlenstoffvalenzen und ihre gegenseitige Bindung stellen muss. Durch Annahme centrischer Bindungen ist bei meiner Hypothese die Angelegenheit vollständig geordnet.

Dazu kommt noch, dass alle diese Forscher das grosse Material von Thatsachen übersehen, welches von mir gesammelt worden ist, und das

¹⁾ J. W. Brühl, Liebig's Ann. **308**, 203, 1899; vgl. Journ. pr. Ch. [2], **49**, 201, 1894.

²⁾ J. Thiele, Liebig's Ann. **306**, 128; **308**, 213, 1899; **314**, 296; **319**, 129, u. f. 1901.

ausnahmslos zu Gunsten meiner Ansicht spricht. So lange dies nicht durch bessere Erklärungsversuche ersetzt werden kann, muss ich meine Ansicht als die den Thatsachen am besten entsprechende ansehen.

Als einen vollkommenen Misserfolg sind auch die Arbeiten von E. Erlenmeyer jun.¹⁾ anzusehen. Dieselben bedeuten einen Rückschritt auf längst abgethane Hypothesen unter Vernachlässigung des seither beigebrachten Thatsachenmaterials.

Auch die neuerdings zu Gunsten der in den Raum übertragenen Kekulé'schen Auffassung von abwechselnd einfacher und doppelter Bindung von C. Graebe²⁾ geltend gemachten Gründe sind von mir³⁾ vollständig widerlegt worden, so dass jetzt nach mehr als zehnjährigen Kämpfen die von mir vertheidigte Benzolkonfiguration als die unbestritten hervorragendste dasteht. Ich hoffe, diese Anerkennung wird sich noch mehr und mehr Bahn brechen.

IV. Der Naphtalinkern.

Von vielen der oben angeführten Benzolschemata sind auch Formeln für Naphtalin abgeleitet worden. Da gegen diese die gleichen Einwände geltend gemacht werden können, wie gegen die betreffenden Benzolformeln, darf ich mich auf die Zusammenstellung der wichtigsten beschränken.

Aus der Kekulé'schen Benzolformel hat Erlenmeyer⁴⁾ folgendes Schema (Fig. 86) abgeleitet:

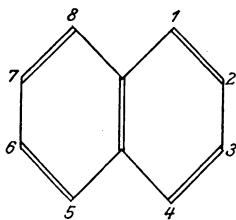


Fig. 86.

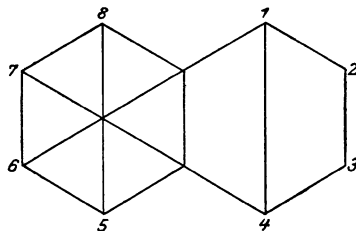


Fig. 87.

Auch hier sind die Wasserstoffatome nicht gleichwerthig, deshalb würden für jedes Monosubstitutionsprodukt je zwei geometrisch isomere Modifikationen zu erwarten sein.

Claus⁵⁾ giebt folgende Naphtalinformel (Fig. 87), welche, wie schon oben erwähnt, dem Symmetriebedürfnisse durchaus nicht entspricht.

1) E. Erlenmeyer, jun. Liebig's Ann. **376**, 43 u. f. 1901.

2) C. Graebe, Ber. **35**, 526, 1902.

3) W. Vaubel, Chem. Ztg. **26**, 244, 1902.

4) E. Erlenmeyer, Liebig's Ann. **137**, 346.

5) Claus, Ber. **15**, 1405, 1882.

Dagegen ist die von Willgerodt¹⁾ gegebene Naphtalinformel von ungleich hervorragender Bedeutung (Fig. 88). Sie leitet sich natürlich gleichfalls von dem Claus'schen Benzolschema ab.

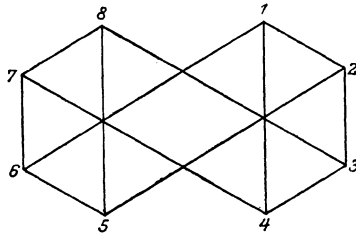


Fig. 88.

Dieselbe Formel erhält man nach Sworn²⁾ aus Thomsen's Symbol, während aus R. Meyer's Benzolschema nebenstehende Naphtalinformel entstehen würde (Fig. 89). Hierbei wird die sonderbare Annahme gemacht, dass eine direkte Bindung zwischen 3 und 3' bzw. 4 und 4' besteht.

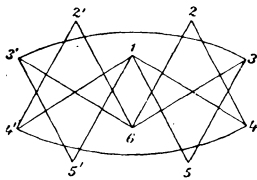


Fig. 89.

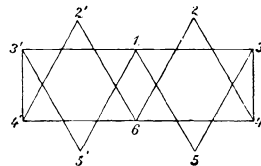


Fig. 90.

Aus der Prismenformel würde etwa folgende Naphtalinformel³⁾ abzuleiten sein (Fig. 90):

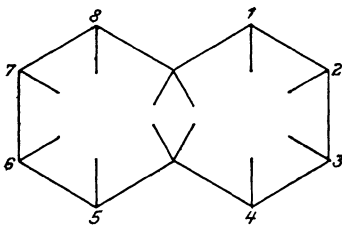


Fig. 91.

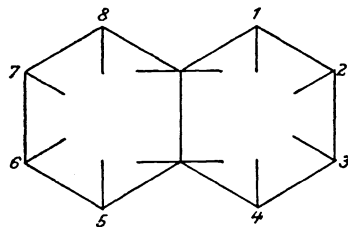


Fig. 92.

Auf Grund der Ergebnisse seiner Hydrirungsversuche gelangt Bamberger⁴⁾ zu nebenstehender Naphtalinformel (Fig. 91).

1) Willgerodt, Chem. Ztg. **14**, 457, 1890.

2) Sworn, l. c.

3) S. Atterberg, Ber. **9**, 1734; **10**, 549; Wegscheider, Acad. Ber. Wien. 1882, 1243.

4) Bamberger, Liebig's Ann. **257**, 1.

Armstrong¹⁾ stellte demgegenüber ein anderes Naphtalinschema mit centrischer Bindung auf (Fig. 92). Dabei wird angenommen, dass eine Affinität nach zwei Richtungen wirken könne. In dieser Weise sind die beiden Ringen gemeinschaftlichen Kohlenstoffatome dargestellt, um ihrer Zugehörigkeit zu jedem von diesen Kernen gerecht zu werden.

Eine räumliche Anordnung der Kohlenstoffatome im Naphtalin giebt uns Ciamician's²⁾ Konfiguration, in welcher die Kohlenstoffatome als Centren der Tetraëder in einer Ebene orientirt und die Wasserstoffatome in dem einen Kerne nach unten, in dem andern nach oben gelegen gedacht werden. Eine solche Figur ist vollkommen symmetrisch.

Betrachten wir zunächst, welche Forderungen an ein Naphtalinschema gestellt werden müssen, so sind das hauptsächlich folgende:

a) Das Molekül des Naphtalins besitzt einen symmetrischen Bau.

b) Es existiren zwei Monosubstitutionsprodukte des Naphtalins; mehr als zwei sind bisher nicht beobachtet worden.

Ausserdem müssen natürlich auch die für das Benzolschema aufgestellten Forderungen in entsprechender Weise erfüllt werden.

Wir erhalten nun eine passende Formel des Naphtalinkerns, indem wir vier Kohlenstoffatome sich so an das von uns gegebene Benzolschema

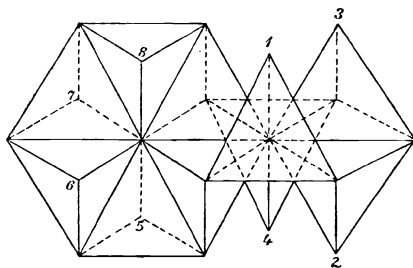


Fig. 93.

anlagern lassen, dass zwei freie oder vielmehr durch Wasserstoff gesättigte Bindungseinheiten sich an Kohlenstoffatome binden. Dies geschieht dadurch, dass wir die zwei Flächen, welche bei je zwei in o-Stellung befindlichen Kohlenstoffatomen ausser den die Basis bildenden in einer Ebene liegen, zu Theilen der Grundfläche eines neuen Benzolrings machen. Hierdurch erhält man zwei Benzolkerne, deren Basen unter demselben Winkel zu einander geneigt sind, indem sich je zwei Tetraëderflächen berühren, wie nebenstehende Fig. 93 zeigt.

1) Armstrong, Proc. Chem. Soc. 1890, 101.

2) Ciamician, Ber. **24**, 651, 1891.

Die durch Wasserstoff gesättigten Valenzen von 1 und 8, 4 und 5, bezw. die sie darstellenden Tetraëderecken sind um die Länge einer Tetraëderkante von einander entfernt; sie verhalten sich also wie zwei in m-Stellungen befindliche Kohlenstoffatome. Während aber bei letzteren die vom Schwerpunkt ausgehenden, durch Wasserstoff gesättigten Bindungslinien parallel gerichtet sind, stehen sie bei den Perikohlenstoffatomen fast senkrecht zu einander. Es muss also der gegenseitige Einfluss dieser Kohlenstoffatome doch ein anderer sein als bei zwei in m-Stellung befindlichen. Und in der That zeigt sich diese Einwirkung in hervorragender Weise.

So bilden sich Sulfone hauptsächlich nur bei solchen Naphtolderivaten, bei denen die Hydroxylgruppe in α -Stellung und die HSO_3 -Gruppe in entsprechender Peristellung eingetreten ist. Nachgewiesen sind derartige Bildungen für:

- α) die 1. 8-Naphtolsulfosäure;
- β) die 1. 3. 8 und 1. 4. 8-Naphtoldisulfosäuren;
- γ) die 1. 3. 6. 8-Naphtoltrisulfosäure.

Bemerkenswerth ist ferner die Bildung des Naphtostyrils¹⁾, also des inneren Anhydrids aus peri-(1. 8)-Amidonaphtoësäure.

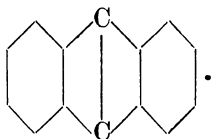
Auch alle übrigen Verhältnisse, wie das Vorkommen einer α - und β -Modifikation der Monoderivate, die Bildung der Phtalsäure bei der Oxydation, das leichtere Entstehen von β -Naphtylamin aus β -Naphtol durch Einwirkung von NH_3 gegenüber der Bildung von α -Naphtylamin aus α -Naphtol u. s. w. werden durch diese Konfiguration genügend aufgeklärt.

Bei dieser Annahme der Konfiguration des Naphtalinkerns tritt jedoch eine Schwierigkeit auf. Nach den oben erwähnten für den Naphtalinkern giltigen Voraussetzungen sind nur zwei und nicht mehr als zwei Monosubstitutionsprodukte des Naphtalins bekannt. Legt man dagegen die von mir gegebene Konfiguration zu Grunde, so entstehen von jedem Monosubstitutionsprodukt zwei geometrisch isomere, wie sich leicht bei der Betrachtung des Naphtalinkerns ergibt. Bis jetzt liegen jedoch keine beweiskräftigen Befunde vor, dass thatsächlich die Monosubstitutionsprodukte in zwei geometrisch isomeren Formen auftreten. Einer zu versuchenden Isolirung derartiger Verbindungen dürften sich jedoch auch erhebliche, vielleicht nicht zu überwindende Schwierigkeiten entgegenstehen. Immerhin soll dieselbe nicht unversucht bleiben.

1) Vgl. Eckstrand, Ber. 18, 2881, 1885; Bamberger u. Philip, Ber. 20, 237, 1887.

V. Anthracen, Phenanthren, Fluoren u. s. w.

Bei dem Anthracen sind zwei Benzolkerne vorhanden, die durch zwei sich bindende Kohlenwasserstoffatome zusammengehalten werden; seine Konstitution ist also =



Die Konfiguration desselben kann in folgender Weise (Fig. 94) wieder gegeben werden:

Das Anthrachinon lässt sich aus dem Anthracen leicht dadurch herstellen, dass die Bindung der mittleren Kohlenstoffatome unter einander

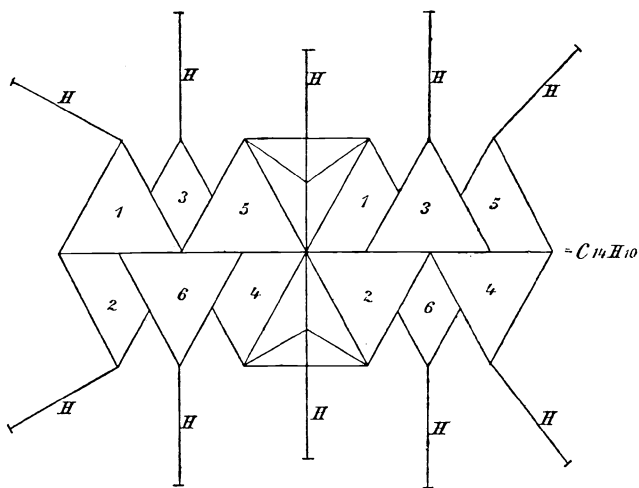
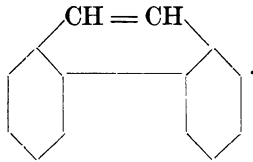


Fig. 94.

gelöst wird, und die beiden an diese gebundenen Wasserstoffatome entfernt werden. An die dadurch frei werdenden Kanten lagern sich dann

die Sauerstoffatome an; wir erhalten $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} C_6H_4$.

Das Phenanthren hat mit dem Anthracen die gleiche procentische Zusammensetzung gemeinsam; seine Konstitution ist aber davon verschieden, nämlich



Daraus ergibt sich folgende Konfiguration (Fig. 95):

Durch Umwandlung der Doppelbindung der Aethylenkohlenstoffatome in eine einfache und durch Entfernung der Wasserstoffatome wird

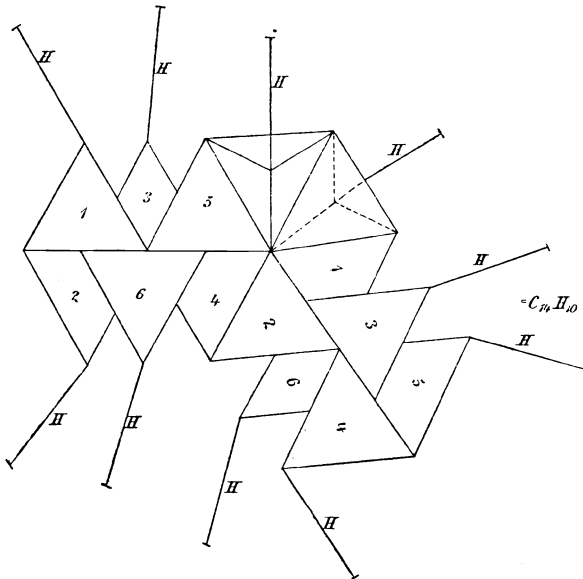
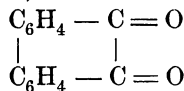
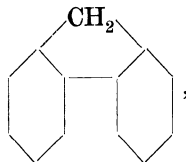


Fig. 95.

an jedem dieser beiden Kohlenstoffatome eine Kante frei. Lagern wir an dieselben je ein Atom Sauerstoff, so erhalten wir das Phenanthrenchinon,



Die figürliche Wiedergabe der Konstitution des Fluorens,



des Karbazols (1) $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 (2) \\ \text{C}_6\text{H}_4 (2) \end{array} \right\} \text{NH}$, macht einige Schwierigkeiten. Die-

selben verschwinden jedoch, wenn man bei je zwei orthoständigen Kohlenstoffatomen für diese Verbindungen die Annahme macht, dass ihre Tetraëderspitzen nach der gleichen Richtung sich erstrecken. Die Möglichkeit ist ja gegeben, und es ist diese Entwicklungsfähigkeit der *Vaubel-Marsch'schen* Benzolkonfiguration nur als ein Vorzug derselben zu betrachten.

2. Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen.

Kohlenoxyd, $C \equiv O$. Nach den bisher üblichen Anschauungen wäre das Kohlenoxyd als ungesättigte Verbindung anzusehen. Ich habe jedoch bereits früher gezeigt¹⁾, dass wir es hier mit einem Molekül zu thun haben, bei dem infolge der in ihm statthabenden Bewegungen zwischen Kohlenstoffatom und Sauerstoffatom die beiden freien Valenzen nicht zur Wirkung gelangen. Folgende Zeichnung (Fig. 96) giebt das Kohlenoxydmolekül wieder:

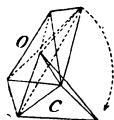


Fig. 96.

Wir sehen, dass durch die Bewegung des Sauerstoffatoms um die eine Kante des Tetraëders bald dessen eine Ecke, bald die andere verdeckt wird, so dass der Eintritt eines zweiten Sauerstoffatoms erschwert ist. Immerhin giebt es ja eine Schwingungsphase bei dieser Bewegung, bei welcher die beiden nicht direkt gesättigten Ecken des Tetraëders völlig frei sind. Gewisse Verbindungen besitzen derartige Atombewegungen, dass sie sich mit dem Kohlenoxyd unter Benutzung dieser Mittellage umzusetzen vermögen.

Kohlendioxyd, CO_2 . Das Kohlendioxyd gebe ich durch folgende Fig. 97 wieder:

Die zwei Sauerstoffatome schwingen um die beiden nicht benachbarten Tetraëderkanten, was ohne jegliche gegenseitige Benachteiligung in der Bewegung ausgeführt werden kann. Trotzdem dies der Fall ist, liegt der Grund für die Beständigkeit des CO -Moleküls darin, dass in demselben eine sehr schnelle Bewegung stattfindet. Dieselbe erschwert die Anlagerung eines zweiten Sauerstoffatoms. Nach *A. Naumann*²⁾ liegt der Anfang der Bildung von CO_2 bei $400^\circ C$., jedoch entstehen aber auch schon geringe Mengen von CO . Mit steigender Temperatur nimmt die Bildung von CO_2 rasch zu bis zu einem Maximum von nahezu 20 Vol. % der Abgase bei $500-700^\circ$ unter vollständigem Verbrauch des Sauerstoffs, wenn die Luft nicht allzu rasch über die Kohlen strömt.

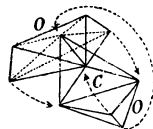


Fig. 97.

1) *W. Vaubel*, Chem. Ztg. **19**, 1896, 2297.

2) *A. Naumann*, Zeitschr. f. angew. Ch. **20**, 1896, 200.

Selbst bei dieser Temperatur bilden sich immer noch nur geringe Mengen von CO, auch bei langsamem Durchgleiten der Luft durch eine längere Kohlschicht. Dann nimmt aber gegen 900° die CO-Bildung rasch zu und ist bei 1000° und höherer Temperatur eine ausschliessliche bei völligem Verbrauch des Sauerstoffs und gänzlicher Abwesenheit von Kohlendioxyd. Dass bei dieser hohen Temperatur die Bildung des Kohlenoxyds eine unmittelbare ist und nicht erst durch Reduktion von zunächst entstehendem Kohlendioxyd mittelbar erfolgt, geht aus den Versuchen von J. Lang¹⁾ hervor, wonach nämlich gebildetes Kohlendioxyd auch zwischen 1000 und 1100° durch Kohlenstoff nicht völlig wieder zu Kohlenoxyd reducirt werden kann. Kohlendioxyd wird erst bei 1700° zersetzt und das nur in Spuren.

Folgende Tabelle giebt uns die nach Versuchen von Ernst²⁾ bei den verschiedenen Temperaturen sich bildenden Mengen an Kohlenoxyd und Kohlendioxyd bei Verbrennung von Kohle an der Luft.

Temp.	Vol. % in den Abgasen.		
	CO ₂	CO	O ₂
375°	0,5	0,0	20,0
401°	6,2	0,8	12,3
495°	19,0	1,6	0
675°	19,8	1,1	0
700°	18,0	2,5	0
800°	17,9	5,9	0
900°	10,1	15,8	0
950°	0,6	31,5	0
1000°	0,0	34,4	0
1075°	0,0	34,2	0
1092°	0,0	34,4	0.

Wir sehen also in Uebereinstimmung mit dem oben Gesagten, dass je lebhafter die durch die höhere Temperatur auch zu höherer Thätigkeit angefachten Bewegungen im Kohlenoxydmolekül sind, sich dasselbe um so weniger leicht mit weiterem Sauerstoff vereinigt.

Kohlensäure, $O = C \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$. Die freie Kohlensäure ist eine sehr

unbeständige Verbindung; in wässriger Lösung scheint sie für kurze Zeit existenzfähig zu sein.³⁾ Mit dem Verdunsten des Wassers zersetzt sie

1) J. Lang, Zeitschr. physik. Ch. **2**, 178, 1887.

2) Ernst, Journ. pr. Ch. **48**, 31.

3) Vgl. auch W. Hempel u. J. Seidel, Ber. **31**, 2997, 1897.

sich aber vollständig. Betrachten wir die Konfiguration der Kohlensäure, so zeigt sich uns folgendes Bild (Fig. 98):

Wir können also die beim Kohlensäuremolekül stattfindenden Bewegungen entweder durch I und III oder II und IV darstellen. In beiden Fällen ist der leichte Uebergang in Kohlendioxyd nicht schwer

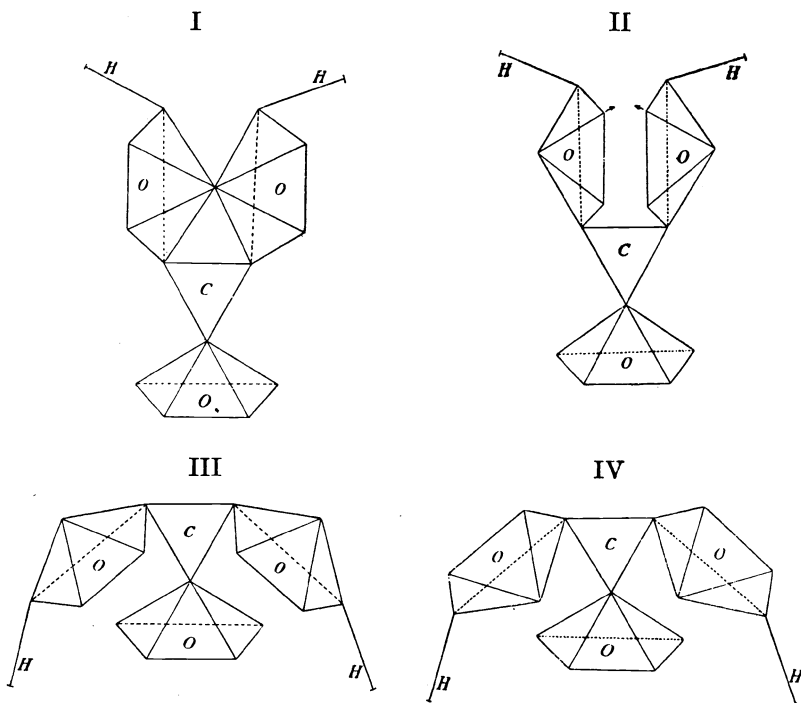


Fig. 98.

zu erklären, da die Vereinigung von Hydroxyl und Wasserstoff in einfacher Weise vor sich gehen kann. Ersetzen wir dagegen den Wasserstoff ganz oder theilweise durch Metall, so sind die Atombewegungen viel weniger lebhaft und die gegenseitige Anziehung von ONa durch CO ist stärker.

Methylalkohol, CH_3OH . Der Methylalkohol lässt sich folgendermassen darstellen (Fig. 99):

Das Sauerstoffatom vermag nach jeder der drei anderen Ecken des Kohlenstofftetraeders zu schwingen (Fig. I), und wird dies abwechselnd thun, je nach der Schwingungsrichtung der drei am Kohlenstoff direkt gebundenen Wasserstoffatome. Auch Fig. II dürfte vielleicht in Erwägung zu ziehen sein, wodurch dann auch eher der Unterschied zwischen dem

Atomvolum des Hydroxylsauerstoffs gegenüber dem Ketonsauerstoff erklärt sein würde. Die höheren Glieder der Reihe leiten sich dann durch Ersatz dieser Wasserstoffatome durch Alkylgruppen ab.

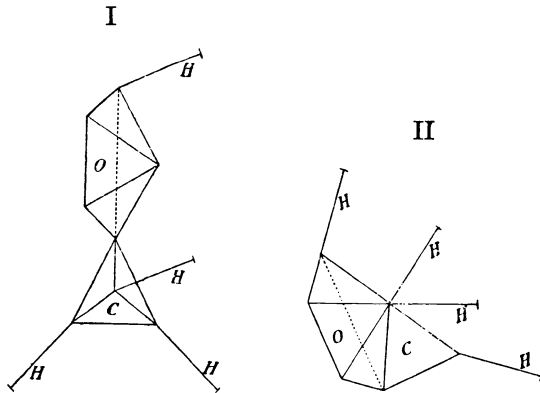


Fig. 99.

Formaldehyd, CH_2O (Fig. 100).

Das Sauerstoffatom bewegt sich abwechselnd um die Kante der Doppelbindung nach den anderen beiden Tetraederecken. Durch Ersatz des einen Wasserstoffatoms durch Alkyl erhalten wir die Homologen des Formaldehyds, durch Ersatz beider die Ketone.

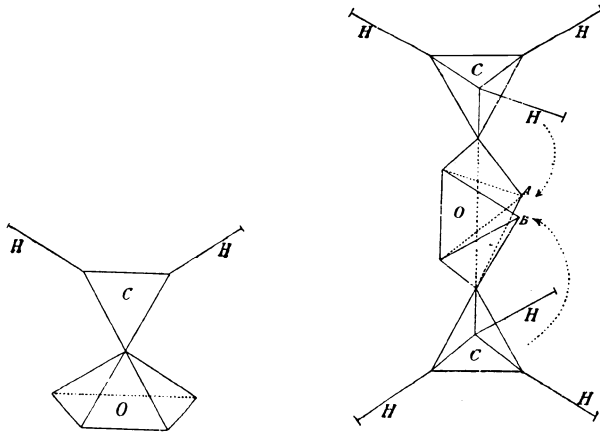


Fig. 100.

Fig. 101.

Methyläther, CH_3OCH_3 (Fig. 101).

Die beiden Kohlenstoffatome können sich abwechselnd den Punkten A B bzw. der durch jene dargestellten Kante nähern bis zur vollständigen

Anlagerung, wobei die Wasserstoffatome die entgegengesetzten Bewegungen ausführen werden. Die Bildung tertiärer Aether dürfte wegen der Alkylgruppen, die die vierte an Wasserstoff gebundene Ecke des Tetraeders verdecken, nur schwierig erfolgen.

Ameisensäure, HCOOH .

Die Art der Bewegungen ergibt sich aus der Fig. 102 I u. II. Durch die Anlagerungsfähigkeit der Hydroxylgruppe an das Carbonylsauerstoffatom ist die Beständigkeit des Moleküls garantiert. Die Kohlensäure ist eine unbeständige Verbindung wegen der Störungen, die die Hydroxylgruppen

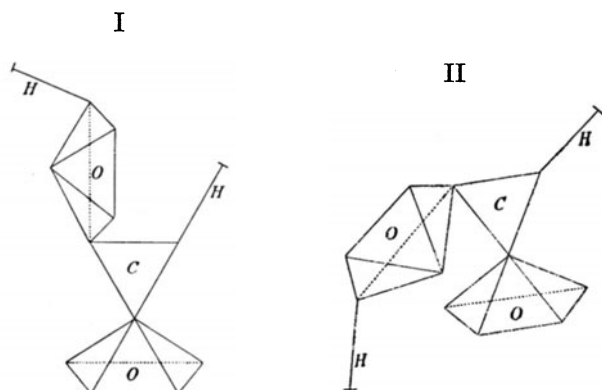


Fig. 102.

in ihren gegenseitigen Bewegungen wechselweise hervorrufen; die Carboxylgruppe dagegen zeigt dies nicht. Die leichte Umbildung der Carbonylgruppe der Aldehyde in die Carboxylgruppe der Säuren hat wohl ebenfalls ihren Grund in der harmonischen Zusammenwirkung von Keton-sauerstoff und Hydroxyl.

Die Konfiguration der zweibasischen Säuren, deren Löslichkeitsverhältnisse so sehr auffallende sind, ist bereits an anderen Orten gegeben worden.

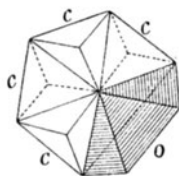


Fig. 103.

Furfuran, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$. Das Furfuran können wir uns entsprechend dem Pyrrol und Thiophen vorstellen als einen Benzolkern, in dem zwei Methingruppen durch Sauerstoff ersetzt sind. Wir haben alsdann folgende Konfiguration (Fig. 103).

Das Sauerstoffatom füllt also die Lücke vollständig aus. Zur Anlagerung von Wasserstoff an dasselbe fehlt es infolge der Anwesenheit der übrigen Wasserstoffatome an Platz. Das Sauerstoffatom kann um die Aussenkante rotieren, vor-

1) W. Vaubel, Journ. pr. Ch. 59, 30.

ausgesetzt, dass die Wasserstoffatome dies zulassen, da dieselben andernfalls leicht in Kollision mit dem Sauerstoffatom gerathen. Die Bindung des Sauerstoffatoms im Centrum ist eine vorübergehende und wechselnde; sie ist vielmehr als ein Verdecken der freien Valenzen infolge der Lagerung anzusehen.

Bei den zweibasischen Säuren zeigen die der Oxalsäurereihe nach L. Henry¹⁾ folgende Werthe hinsichtlich der Wasserlöslichkeit:

		Temperatur:	Löslichkeit:
Oxalsäure,	$C_2O_4H_2$,	10^0	5,3
Malonsäure,	$C_3O_4H_4$,	15^0	139
Bernsteinsäure,	$C_4O_4H_6$,	$14,5^0$	5,14
Glutarsäure,	$C_5O_4H_8$,	14^0	83
N. Adipinsäure,	$C_6O_4H_{10}$,	15^0	1,44
Pimelinsäure,	$C_7O_4H_{12}$,	sehr leicht löslich	
Korksäure,	$C_8O_4H_{14}$,	sehr wenig löslich	
.
Sebacinsäure,	$C_{10}O_4H_{18}$,	sehr wenig löslich.	

Somit ist nach Henry die Löslichkeit der Säuren mit paarer Anzahl von Kohlenstoffatomen gering, die der mit unpaarer Anzahl gross. In demselben Verhältnisse stehen auch, entsprechend den Regeln von Carnelley und Thomson, die Schmelzpunkte.

Der Wechsel in der Löslichkeit der Säuren lässt sich durch die Konfiguration erklären.²⁾ Nebenstehende Fig. 104 giebt die Oxalsäure wieder.

Die beiden Hydroxylgruppen, sowie die Karbonylsauerstoffatome sind, wie die Zeichnung wiedergiebt, an entgegengesetzten Theilen des Systems angebracht. Ihre Wirkung in betreff der Löslichkeit ist, wie auch immer dieselbe sich äussern möge, also in entgegengesetztem Sinne thätig und hebt sich deshalb ziemlich auf. Die in der Figur

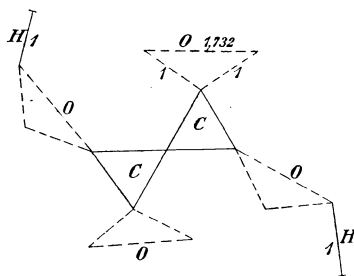


Fig. 104.

wiedergegebene Mittellage ist die einzig mögliche, da andernfalls die Hydroxylgruppen mit einander kollidiren würden.

Die Konfiguration der Malonsäure zeigt folgende Fig. 105:

Sie ist infolge der Bewegung der beiden am Kohlenstoff sitzenden Wasserstoffatome die einzig mögliche. Hierdurch wird bewirkt, dass die

¹⁾ L. Henry, Compt. rend. **99**, 1157, **100**, 60; vgl. auch **100**, 943.

²⁾ W. Vaubel, Journ. pr. Ch. **59**, 30, 1899.

Hydroxylgruppen nicht entgegengesetzt gerichtet sind; deshalb kombinirt sich hier ihre lösende Wirkung. Das Gleiche gilt von den beiden Carbonylsauerstoffatomen. Der Gesamteffekt ist also eine erhöhte Löslichkeit der Malonsäure gegenüber der Oxalsäure.

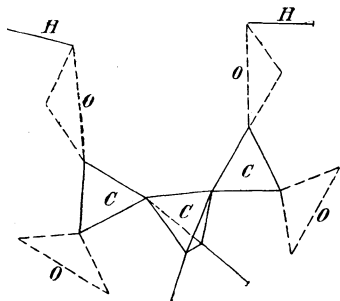


Fig. 105.

Bei der Bernsteinsäure haben wir folgende Konfiguration (Fig. 106 I):

Die in Fig. 106 II wiedergegebene Konfiguration entspricht nicht der Wirklichkeit, da durch eine solche Lagerung die Wasserstoffatome in ihren Bewegungen gestört werden. Wir können deshalb als

Grundsatz aufstellen: Die an Wasserstoff gebundenen Kohlenstoffatome einer Kette ordnen sich immer so an, dass die

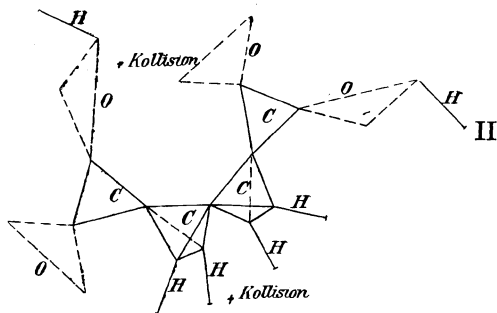
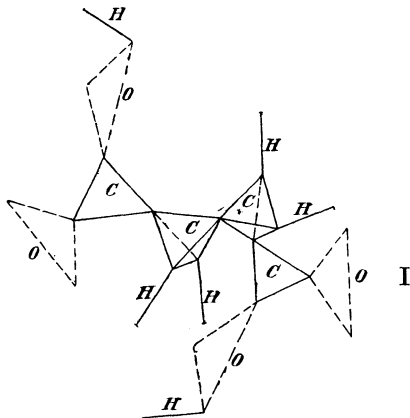


Fig. 106 I und II.

Wasserstoffatome des folgenden sich auf der entgegengesetzten Seite befinden, wie die des vorhergehenden.

Hierdurch ergibt sich, dass die Karboxylgruppen der Bernsteinsäure auf der entgegengesetzten Seite angebracht sind, und wird dementsprechend ihre lösende Wirkung geschwächt.

Die Glutarsäure zeigt folgende Lagerung (Fig. 107):

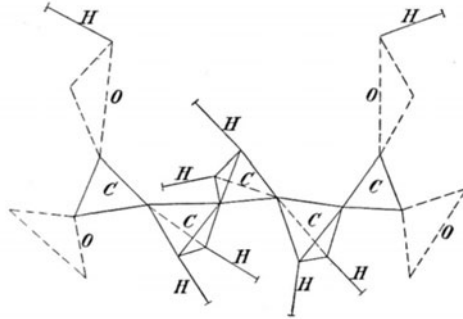


Fig. 107.

Dieselbe ist derjenigen der Malonsäure ähnlich und demgemäss ist auch hier wieder eine grössere Löslichkeit vorhanden. Bei den folgenden Gliedern ist die Lagerung und hierdurch bedingt die Löslichkeit in gleicher Weise von der Anzahl der Kohlenstoffatome abhängig.

3. Kohlenstoff-Stickstoff und Kohlenstoff-Stickstoff-Sauerstoffverbindungen.

Cyan, $C_2N_2 = C \equiv N - N \equiv C$ oder $N \equiv C - C \equiv N$. Erstere Formel, bei der wir fünfwerthigen Stickstoff anzunehmen haben, wäre anscheinend die für unsere Theorie am besten passende. Wir können sie durch folgende Konfiguration wiedergeben:

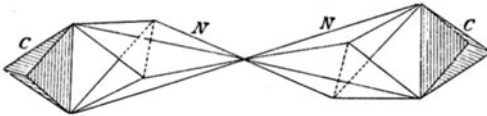


Fig. 108 I.

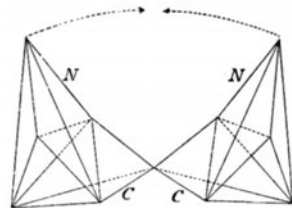


Fig. 108 II.

Bei der zweiten Formel würde, falls wir eine starre Bindung annehmen, die eine Valenz des Stickstoffatoms unbesetzt bleiben.

Wir können und müssen wohl auch schon der Gasform des Cyans wegen die Annahme machen, dass in dem Molekül eine fortwährende Be-

wegung stattfindet, so dass also die durch die Figuren wiedergegebenen Lagerungen nur bestimmte Phasen der Bewegung sind; dieselben lösen sich mit einer solchen Schnelligkeit ab, dass wie in vielen andern Fällen die für eine kurze Zeit vorhandenen, freien Valenzen nur unter bestimmten Bedingungen zur Wirkung kommen und eine chemische Umsetzung hervorrufen können.

Der Uebergang des Dicyans in Paracyan, $(CN)_x$, ist leicht denkbar und bedarf daher wohl keiner Erörterung.

Cyanwasserstoff, $H - C \equiv N$ oder $H - N \equiv C$, Cyanide und Isocyanide. Der Cyanwasserstoff zeigt ein chemisches Verhalten, das beiden Formeln entspricht. Wir haben ihn stereochemisch folgendermassen darzustellen, wobei beide Konfigurationen nur Phasen der Bewegung sind (Fig. 109).

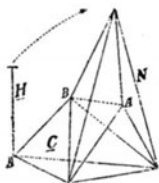


Fig. 109 I.

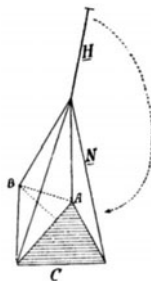


Fig. 109 II.

Wir haben es also bei der Blausäure mit einem äusserst labilen Molekül zu thun; deshalb ist es sehr wohl möglich, dass, unter Bezugnahme auf Pflüger's Anschauungen¹⁾ über die Zusammensetzung des Biogens und über die Bedingungen des Lebens überhaupt, die starke Giftwirkung der Cyanwasserstoffsäure auf der ausserordentlichen Labilität des Moleküls beruht, wodurch dasselbe befähigt erscheint, in den Biogenen eine tiefgreifende Zersetzung, eine Vergiftung, hervorzurufen.

In den Salzen der Cyanwasserstoffsäure wird eine Labilität in dem Masstabe vielleicht nicht vorhanden sein, doch ist es wohl möglich, dass dieselben unter Umständen in verschiedenen Modifikationen auftreten. Solche Isomere finden sich bei den Aethylverbindungen, den Nitrilen und Isonitrilen. Ihre Konfiguration erklärt sich leicht aus den oben für die Bewegungsphasen der Blausäure gegebenen Bildern.

Die Nitrile, $R - C \equiv N$, lassen sich durch folgende Zeichnung darstellen (Fig. 110):

1) Vgl. Z. B. Verworn, Physiologie.

Durch die Bewegungen der Wasserstoffatome des Aethyls ist die Valenz I des Stickstoffatoms geschützt. Auch findet ein Hin- und Herschwingen der Gruppe $\equiv C \cdot CH_3$ statt, so dass abwechselnd die eine und die andere Nebenvalenz des Stickstoffatoms gebunden wird. Diese Konfiguration erklärt die grosse Reaktionsfähigkeit der Nitrile, wie z. B. Ver-

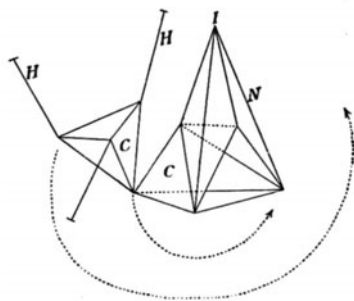


Fig. 110.

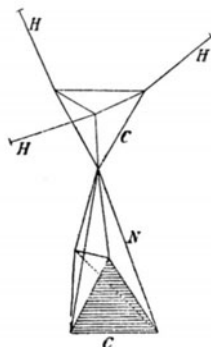


Fig. 111.

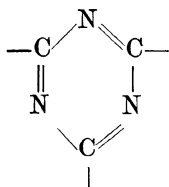
seifung, Anlagerung von Wasserstoff, Wasser, Schwefelwasserstoff, Halogenwasserstoff u. s. w.

Die Konfiguration der Isonitrile ergibt sich leicht aus der Strukturformel, $R - N \equiv C$ (Fig. 111).

Das Kohlenstoffatom von $C \equiv N$ schwingt wie das Sauerstoffatom beim Kohlenoxyd oder das Kohlenstoffatom beim Cyan und schützt dadurch die Nebenvalenzen des Stickstoffatoms. Die Grösse der Alkylgruppe verhindert den Uebergang von Isonitrilen in Nitrile.

Die Unterschiede, die bei den Alkylderivaten der Cyansäuren, $HON \equiv C$, und $O = C \cdot NH$, auftreten, sind nicht schwierig erklärbar. Folgende Zeichnungen (Fig. 112 I und II) geben die Konfiguration der Isocyansäure und der Cyansäure wieder, deren Ester durch Ersatz des Wasserstoffes durch Alkyle entstehen. Die Bewegungen der einzelnen Atome sind leicht aus der Figur ersichtlich.

Bezüglich der Cyanurverbindungen, die bekanntlich als symmetrische Triazine mit folgendem Kohlenstoff-Stickstoffring versehen



aufgefasst werden¹⁾, ist eine entsprechende Konfiguration nicht schwierig aufzubauen. Dieselbe lässt sich jedoch, da unter allen Umständen eine

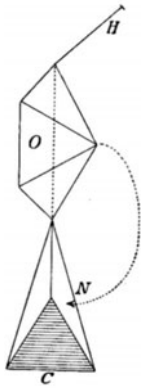


Fig. 112 I.

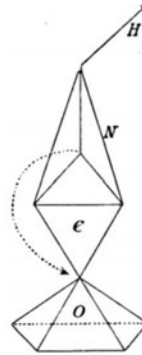


Fig. 112 II.

plane Anordnung nicht vorhanden ist, nicht gut figürlich wiedergeben, weshalb ich darauf verzichten will.

Harnstoff, $C = O \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases}$. Der Harnstoff lässt sich durch folgende Konfiguration wiedergeben (Fig. 113):

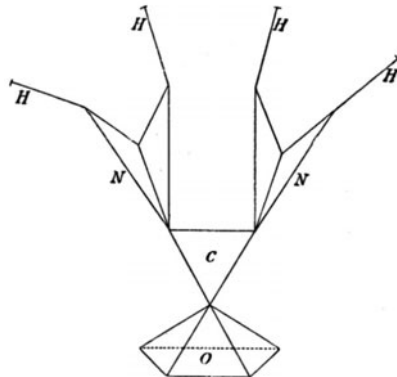


Fig. 113.

Die Einsäurigkeit dieser Verbindung ergibt sich aus der Figur. Es fehlt eben an Platz zur Anlagerung von z. B. 2 HCl, da die Amido-

¹⁾ Vgl. O. Diels, Ber. **32**, 691, 1899.

gruppen nicht genügend zur Seite schwingen können, ohne die Bewegungen des Sauerstoffatoms zu stören. Anders liegt die Sache beim Hydrazin, bei welchem den Amidgruppen genug Raum zur Seitwärtsbewegung zur Verfügung steht, während wir beim Phenylhydrazin, wo dies wegfällt, wieder nur 1 Mol. HCl anlagern können; wir erhalten das Salz



Pyrrrol, $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$. Die Konfiguration dieses Körpers habe ich bereits in meiner Abhandlung über das Stickstoffatom, sowie in einer anderen Arbeit¹⁾ über das Verhalten stickstoffhaltiger Kerne gegen nascirendes Brom gegeben (Fig. 114), (vgl. auch S. 28 dieses Bandes).

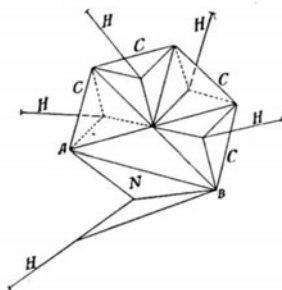


Fig. 114.

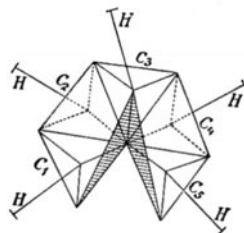


Fig. 115.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung stimmen sehr gut mit den Erwartungen. Das Wasserstoffatom der Imidgruppe ist im stande auf alle vier an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome zu wirken, auf die nächststehenden vielleicht etwas intensiver als auf die entfernteren. Das sich zuerst an die Imidgruppe anlagernde, nascirende Brom bezw. die sich gleich verhaltende Diazogruppe können deshalb durch Drehung des Stickstoffatoms um die Kante AB an alle vier Kohlenstoffatome geführt werden. Hypothese und Thatsachen stehen also im Einklang mit einander.

Pyridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Hinsichtlich der Pyridinkonfiguration ist wohl obenstehendes Schema²⁾ das der Wirklichkeit am meisten entsprechende (Fig. 115).

Das Wasserstoffatom am C_3 verhindert durch seine Schwingungen die Anlagerung von Wasserstoff an N_I und die von C_1 und C_5 die Anlagerung an N_{IV} . Daher haben wir hier nur eine sogenannte dreifache Bindung des Stickstoffatoms anzunehmen. Das Stickstoffatom des Pyridins

1) W. Vaubel, Journ. pr. Ch. 50, 368.

2) Vgl. Vaubel, das Stickstoffatom, Barth, Leipzig 1891.

entbehrt hierdurch auch die Fähigkeit auf die Bromsubstitution¹⁾ zu wirken. In der That sind weder Pyridin, noch Chinolin, Phenylakridin u. s. w. in der Lage, Brom mit grösserer Leichtigkeit zu substituieren.

Piperidin, $C_5H_{10}NH$. Dieser Körper besitzt eine Imidogruppe wie das Pyrrol, die jedoch, wie auch das Schema (Fig. 116) zeigt, nicht Brom substituierend wirken kann, denn durch das Aufheben der Centralbindung und die jetzt äusserst leicht stattfindenden Bewegungen der Kohlenstoffatome kann dieselbe nicht mehr in eine fest bestimmte Lage zu denselben gelangen.

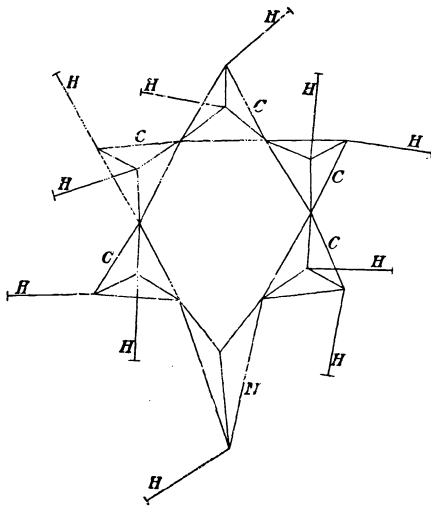


Fig. 116.

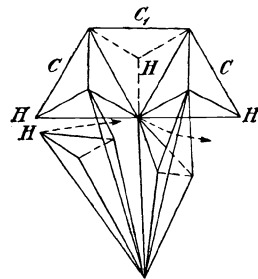


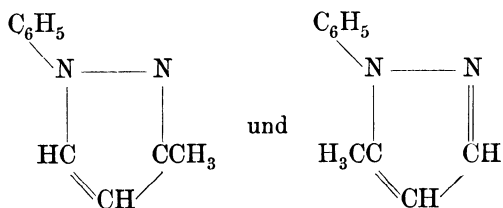
Fig. 117.

Pyrazol, $C_3H_3N_2H$. Nebenstehendes Konfigurationsbild (Fig. 117), das ich bereits vor fünf Jahren gab, erklärt den leichten Uebergang des Wasserstoffatoms von einem Stickstoff zum andern durch eine kleine Bewegung im Sinne des Pfeilstriches. Durch eben dieselbe Bewegung kann aber auch das Wasserstoffatom an das Kohlenstoffatom C_I treten, worauf dann natürlich eine entsprechende Umwälzung der Bindungen statt hat, ohne dass jedoch eines der betreffenden Atome seine Stellung in erheblicher Weise ändern müsste. Diese Konfiguration giebt uns auch Aufschluss über die Ungleichheit der beiden Phenylmethylpyrazole³⁾

1) W. Vaubel, Journ. pr. Ch. **50**, 368.

2) W. Vaubel, Journ. pr. Ch. **50**, 365.

3) L. Knorr, Liebig's Ann. **279**, 188; Vaubel, Journ. pr. Ch. **50**, 365.



denn erstens wird die Drehung durch die Masse der Phenylgruppe erschwert, dann aber wirkt auch dessen Volum beengend auf den freien Raum und verhindert die Umlagerung.

Nach Buchner's¹⁾ Angaben vermag das Pyrazol nur ein Atom Brom aufzunehmen. Dies stimmt durchaus mit obiger Konfiguration. Nur auf ein Wasserstoffatom kann die Imidgruppe in besonders hervorragender Weise wirken.

Dagegen kann das (1) Phenylpyrazol nach Balbiano²⁾ drei Atome Brom aufnehmen. Dies lässt sich vielleicht durch die Grösse der Phenylgruppe erklären, die, da sie den Wasserstoff ersetzt, auch dessen die Substitution befördernde Eigenschaften in gewissem Grade angenommen hat.

4. Wasserstoff-Sauerstoff- und Wasserstoff-Stickstoffverbindungen.

Wasser, H_2O . Das Wasser existirt in allen drei Aggregatzuständen. Es hat seine grösste Dichte bei $3,7^\circ C$. Bei Verwandlung des Wassers in Eis findet eine bedeutende Ausdehnung statt. 100 Vol. Wasser von $0^\circ C$. geben 107 Vol. Eis von 0° ; das spezifische Gewicht des Eises ist also gleich 0,93. Die Krystallform ist hexagonal, und zwar sind es hexagonale Rhomboëder.

Die Schmelzwärme des Wassers beträgt 14,4 K, die latente Verdampfungswärme 96,7 K und zwar für die Verwandlung von 18 g Wasser von 100° in Dampf von 100° . Dabei entstehen aus 1 Vol. H_2O von 100° 1696 Vol. Dampf von 100° .

In dem flüssigen Wassermoleküle sind mehrere Dampfmoleküle (Fig. 118) vereinigt, und zwar nehme ich der Krystallform des Eises und der Form des Sauerstoffs entsprechend 6 Mol. H_2O in einem Flüssigkeitsmolekül an. Die von mir für die Grösse der Molekularassociation flüssiger Körper ausgeführte Berechnung³⁾ ergab in der Nähe des Siedepunktes die Zahl 4,4, so dass bei niederer Temperatur demgemäss 6 H_2O in einem flüssigen Wassermolekül angenommen werden können. Dieselben sind in folgender Weise angeordnet, wobei die Fig. 119 nur 3 Mol. H_2O wiedergibt.

1) Buchner, Liebigs Ann. **273**, 256; Vaubel, Journ. pr. Ch. **50**, 369.

2) Balbiano, Ber. 26, 194 c.; Journ. pr. Ch. **50**, 369.

3) W. Vaubel, Journ. pr. Ch. **57**, 337 und S. 344, 356, 376 d. Bds.

Beim Uebergang in den Dampfzustand tritt dann ein Zerfall in die Einzelmoleküle ein.

Die Bewegungen der Wasserstoffatome denke ich mir in der Weise, dass dieselben um B oder D nach A, E, F, C schwingen, so dass also die beiden Wasserstoffatome die vier Ecken A B C D in so schneller Aufeinanderfolge berühren, dass eine weitere Anlagerung nur unter gewissen Verhältnissen möglich ist. Ich will hier auf etwas hinweisen, was ich erst später genauer besprechen kann. Die Wasserstoffatome werden

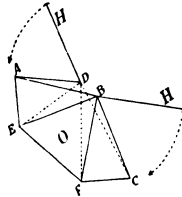


Fig. 118.

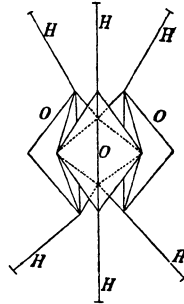


Fig. 119.

vom Sauerstoff angezogen; sie suchen sich also dessen Schwerpunkt möglichst zu nähern. Dem widerstrebt aber ihre durch Wärme und Licht empfangene Bewegungsenergie; sie werden also um die durch die Anziehung gegebene Mittellage Schwingungen ausführen.

Geht nun das Wassermolekül in das Eismolekül über, so findet eine Umlagerung statt; wir erhalten folgende Form (Fig. 120):

Die Raumgrößen, welche die Molekülkomplexe des flüssigen Wassers sowie des Eises einnehmen, lassen sich nun in folgender Weise berechnen.

Für das Molekül des flüssigen Wassers haben wir einen Cylinder anzunehmen, dessen Grundfläche einen Kreis mit dem Radius 2 darstellt und dessen Höhe = 3,732 ist. Der Rauminhalt dieses Cylinders beträgt 46,90.

Für das Molekül des Eises sind die betreffenden Größen = 2,732 und 3 und demgemäss der Rauminhalt = 70,35.

Das Verhältnis des Rauminhalts von Wasser von 0° zu dem von Eis von 0° beträgt 100:107, während es sich hiernach zu 100:150 berechnet.

Immerhin zeigen beide Zahlen die gleiche Tendenz, wozu noch kommt, dass dem Wassermolekülkomplex als solchem eine grössere Beweglichkeit innewohnen wird, als dem Eismolekülkomplex. Auch nimmt die Dichte des Eises von 0° an noch etwas ab; es sind also neben den Eismolekülen noch nicht umgewandelte Wassermoleküle bei 0° vorhanden.

Röntgen¹⁾ machte die entgegengesetzte Beobachtung für das Wassermolekül. Das Dichtemaximum des Wassers ist bekanntlich schon öfter durch die Annahme erklärt worden, dass in dem flüssigen Wasser noch Eismoleküle enthalten seien, welche bei Wärmezufuhr nach und nach unter Volumverminderung in gewöhnliche Wassermoleküle übergehen. Röntgen wies darauf hin, dass durch dieselbe Annahme auch diese

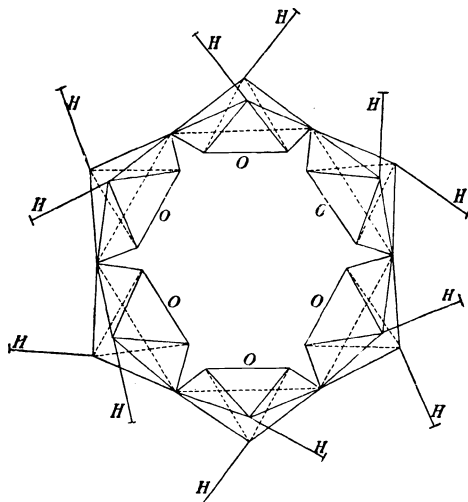


Fig. 120.

Anomalien im Verhalten des Wassers unter höheren Drucken befriedigend erklärt werden können.

Vergleichen wir mit dem Dampfmolekül des Wassers das Methan, so finden wir, dass diesem die Flüssigkeit abgeht, mit andern Molekülen sich so zusammenzulagern, wie das Wassermolekül. Es wird also weit leichter gasförmig bleiben als das Dampfmolekül des Wassers.

Das Benzolmolekül unterscheidet sich von dem Wassermolekül dadurch, dass in dem ersteren wohl die Kohlenstoffatome um die Aussenkante rotiren können, wobei die Wasserstoffatome ihren Platz wechseln. Aber eine Umlagerung ist nicht möglich. Wird nun das Benzolmolekül so weit abgekühlt, dass es fest wird, so hören die inneren Bewegungen der Kohlenstoffatome auf. Wir werden also das Dichtemaximum beim Benzol in festem Zustande haben.

Hier wäre noch das Verhalten des Toluols in anderer Hinsicht bemerkenswerth. Dasselbe wird nämlich bei -28° C. noch nicht fest, was seinen Grund in den Bewegungen und der Lagerung der Methyl-

1) Röntgen, Wied. Ann. 45, 91.

gruppe hat. Dagegen hat p-Xylol infolge der symmetrischen Lagerung der Methylgruppen den Schmelzpt. 13° C.

Wasserstoffsperoxyd, H_2O_2 . In ähnlicher Weise lässt sich nun auch das Wasserstoffsperoxydmolekül darstellen, indem wir je zwei Sauerstoffatome mit einer Dreiecksfläche zusammenlegen. Wir erhalten dann folgende Form (Fig. 121).

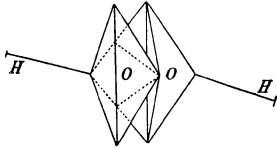


Fig. 121.

Je eines der Wasserstoffatome schwingt nach den vier betreffenden Ecken eines Sauerstoffatoms. Von diesen Wasserstoffsperoxydmolekülen können sich nun wiederum mehrere zusammenlagern.

Die grössere Dichte und Zähigkeit des Wasserstoffsperoxyds erklärt sich aus der verminderten Anzahl der Wasserstoffatome, die infolge ihrer Schwingungen ja doch die Molekularbewegung hervorrufen. Die leichte Zersetzlichkeit rührt daher, dass geringe Kräfte genügen, um die Wasserstoffatome zu veranlassen, wieder Wassermoleküle zu bilden, indem sie in dieser Form allein gegenüber allen äusseren Einflüssen ein Sauerstoffatom zu sättigen vermögen.

Ammoniak, NH_3 . Bekanntlich vermag das Stickstoffatom sich nur mit drei Wasserstoffatomen und nicht mit fünf, ja überhaupt nicht mit fünf gleichen Radikalen zu vereinigen. Somit müssen also die drei Wasserstoffatome des Ammoniaks in der Lage sein, das Stickstoffatom unter gewöhnlichen Umständen zu sättigen. Die Konfiguration des Ammoniaks ist folgende (Fig. 122):

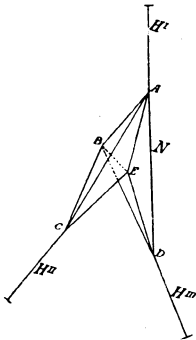


Fig. 122.

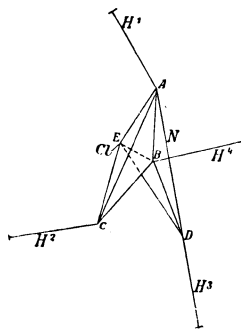


Fig. 123.

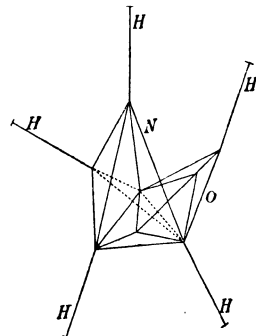


Fig. 124.

Während H^I nach AB und AE schwingt, bewegen sich H^{II} nach CE und CB und H^{III} nach DB und DE . Die Schwingungen können sich so folgen, dass keine Kollision eintritt.

Lassen wir nun HCl anlagern, so erhalten wir folgendes (Fig. 123):

Die Wasserstoffatome werden durch das Cl angezogen. H^I schwingt immer auf dem Wege A E hin und her, H^{II} auf C E, H^{III} nach D E, H^{IV} nach B E.

Das Ammoniak vereinigt sich wahrscheinlich in wässriger Lösung mit Wasser zur Verbindung NH_4OH , einem alkalisch reagirenden Körper. Wir können diese Verbindung durch folgende Konfiguration darstellen (Fig. 124).

Auch hier vermögen die Wasserstoffatome Schwingungen auszuführen, ohne zu kollidieren. Interessant ist die grosse Volumzunahme, die das Wasser bei der Absorption von Ammoniak erfährt, und die wohl ausser von der grossen Beweglichkeit des NH_3 -moleküls daher rührt, dass Wassermolekülkomplexe durch die Vereinigung von NH_3 mit H_2O gespalten werden und dadurch einen grösseren Raum einnehmen. Hierbei ist auf die elektrolytische Dissociation zunächst keine Rücksicht genommen worden.

Hydroxylamin, NH_2OH . Die Konfiguration des Hydroxylamins ist leicht wiederzugeben; ich verzichte vorerst hierauf, da dieser Körper bezw. Derivate desselben später bei Besprechung der Oxime noch ausführlicher behandelt werden.

Die Anlagerung von HCl kann in derselben Weise wie beim Ammoniak erfolgen, ebenso diejenige des H_2O bei der Bildung des Hydroxylaminhydrats.

Hydrazin oder Diamid, $N_2H_4 = H_2N \cdot NH_2$.

„Dieser von Curtius entdeckte Körper ist auch in freier Form bekannt, indem er aus seinen Salzen durch Alkalien als ein eigenthümlich riechendes, beständiges Gas abgeschieden wird. Es ist wie das Ammoniak eine Base; mit zwei Aequ. Säuren verbindet es sich zu Salzen, von denen aber das salzsaure Salz und dementsprechend wahrscheinlich auch die betreffenden andern in wässriger Lösung hydrolytisch gespalten sind. Interessant ist noch die Verbindung N_2H_4 , N_3H , das stickstoffwasserstoffsaure Hydrazin. Das Salz N_2H_4 , $2 N_3H$ konnte bisher nicht erhalten werden, wahrscheinlich weil es an Raum für die Anlagerung eines zweiten Moleküls $\cdot HN_3$ mangelt.“

„Bekannt ist auch das Hydrazinhydrat, N_2H_4 , H_2O , welches aus dem Sulfat mittels Kalilauge dargestellt wurde. Dasselbe bildet eine etwas schwer bewegliche Flüssigkeit, raucht deutlich an der Luft, siedet bei 739,5 mm bei $118,5^\circ C$., besitzt einen schwachen, aber nicht wie bei dem Hydrazin selbst, an Ammoniak erinnernden Geruch, schmeckt laugenartig, ist hygroskopisch und zieht Kohlensäure aus der Luft an. Mit Alkohol und Wasser ist es in allen Fällen mischbar. Unter $-14^\circ C$. krystallisiert es. Sein spezifisches Gewicht beträgt 1,03 bei $21^\circ C$.“

Das Hydrazin lässt sich durch folgende Konfiguration (Fig. 125) wiedergeben.

Die vier Wasserstoffatome schwingen in der Weise, dass sie alle Ecken abwechselnd decken, wodurch die Verbindung als völlig gesättigt erscheint. Das Hydrazinhydrat lässt sich figürlich ähnlich darstellen, wie das Ammoniumhydrat. Bei der Bildung des Salzes N_2H_4 , HCl genügt

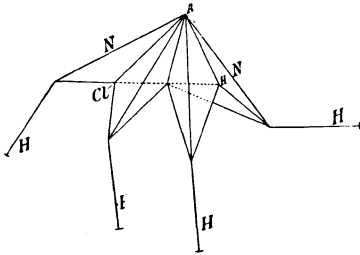


Fig. 125 I.

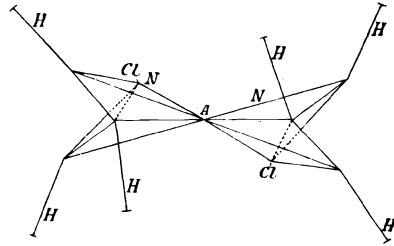


Fig. 125 II.

die in der Figur wiedergegebene Stellung; für N_2H_4 , 2 HCl müssen wir dagegen eine Trennung der beiden Stickstoffatome in der Nebenvalenz vornehmen, wobei sich dieselben um die Ecke drehen (Fig. 125 II).

Azoimid oder Stickstoffwasserstoffsäure, $N_3H = \begin{array}{c} N \\ | \\ N=NH \\ | \\ N \end{array}$.

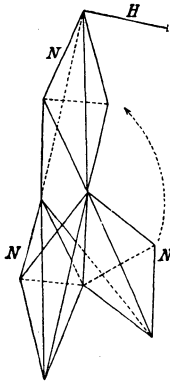


Fig. 126.

Diese Verbindung wurde gleichfalls von Curtius entdeckt. Sie ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt $37^{\circ} C.$; mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig, besitzt einen unerträglichen Geruch und ist ausserordentlich explosibel.

Wir können uns das Molekül in der Weise gebildet denken (Fig. 126), dass immer das Stickstoffatom, an welches das Wasserstoffatom gebunden ist, sich dem folgenden nähert, so dass also dies fortwährend seinen Platz wechselt.

Die Stickstoffwasserstoffsäure lässt sich auch noch in anderer Weise wiedergeben, jedoch würden alsdann die Stickstoffatome eine so feste Lagerung gegen einander einnehmen, dass der niedere Siedepunkt und die Explosibilität durch diese Konfiguration nicht erklärt werden könnten.

5. Stickstoff-Sauerstoffverbindungen.

Stickstoffoxydul, N_2O . Denselben wird für gewöhnlich die Konstitution $\begin{array}{c} N = N \\ \diagdown \quad / \\ O \end{array}$ zugeschrieben. J. W. Brühl¹⁾ glaubt jedoch nachgewiesen

¹⁾ J. W. Brühl, Ber. **31**, 1365, 1898.

zu haben, dass diese Annahme infolge des Refraktionsvermögens nicht haltbar ist, da die Molekularrefraktion nach dieser Formulierung bedeutend grösser sein sollte, als sie in Wirklichkeit ist.

Das Stickstoffoxydul lässt sich nun auf verschiedene Art figürlich darstellen. Mir scheint die folgende am meisten den Verhältnissen zu entsprechen (Fig. 127).

Das Sauerstoffatom schwingt hin und her, und berührt der Punkt A den Punkt D und B den Punkt C. Die Stickstoffatome können ausser der Bewegung nach dem Sauerstoffatom hin sich so längs einer Kante an einander legen, dass sich ihre Spitzen berühren, wobei die Bindung des einen mit dem Sauerstoffatom für kurze Zeit wegfällt. Diese Bewegungen greifen in einander über, so dass also alle Ecken im Verlaufe einer vollständig ausgeführten Bewegung abwechselnd gebunden sein können. Die Stickstoffatome werden im Falle der ja verhältnismässig leicht stattfindenden Trennung vom Sauerstoffatom ihre Schwingungen ruhig fortsetzen; dieselben werden alsdann intensiver erscheinen. Auch eine durch den ein-

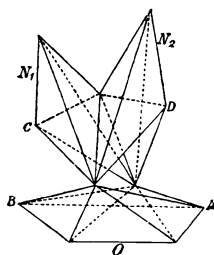


Fig. 127.

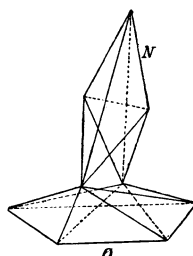


Fig. 128.

springenden Winkel der Stickstoffatome ausgeführte Bewegung des Sauerstoffatoms ist möglich, da die betreffenden Entfernungen sich entsprechen, und das Stickstoffatom nach oben etwas ausgehöhlt ist. Für das Kohlenstoffatom habe ich beim Cyan die gleichen Bewegungen angenommen.

Eine vollständige Bindung, wie sie die Formel $\begin{matrix} \text{N} = \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$ verlangen würde, findet also entsprechend dem Befund von Brühl nicht statt.

Stickstoffoxyd, NO. Wir können das Stickstoffoxyd durch Fig. 128 wiedergeben:

Sie zeigt uns, dass das Stickstoffatom noch eine Valenz frei hat, dass sie also thatsächlich zu den ungesättigten Verbindungen gezählt werden muss. Dies offenbart sich in der Aufnahme weiteren Sauerstoffs, wobei doch das Sauerstoffmolekül vorher zerlegt werden muss oder als Ganzes mit dem Sauerstoffatom des Stickoxyds seinen Platz wechselt. Der lebhaften Atombewegung entsprechend ist das Gas schwer zu verdichten. (Kritische Temp. — 93°, kritischer Druck 71 Atmosphären.)

Stickstoffdioxyd, NO_2 und Stickstofftetroxyd, N_2O_4 . Letztere Verbindung existirt nur bei niedriger Temperatur und zersetzt sich beim Erwärmen allmählig in 2NO_2 , um sich bei der Abkühlung wieder zu bilden. NO_2 ist rothbraun gefärbt und gasförmig. N_2O_4 ist bei mittlerer Temperatur eine gelbe Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,47. Bei 0°C . färbt sich die bei kühler Temperatur farblose Flüssigkeit; mit Erhöhung der Temperatur findet eine Zunahme der Färbung statt unter Vermehrung der NO_2 -Moleküle.

Die Konfiguration des Stickstoffdioxyds ist folgende (Fig. 129):

Die beiden Sauerstoffatome können hin und her pendeln; sie vermögen aber auch durch den einspringenden Winkel des Stickstoffatoms hindurch zu schwingen. Die hier stattfindenden Bewegungen können nicht so rasch erfolgen wie beim Stickoxyd, da ja hier drei Atome vorhanden sind, bei jenem aber nur zwei. Dementsprechend lagern sich auch zwei Moleküle NO_2 leichter zusammen als zwei Moleküle NO . Die beiden NO_2 vereinigen sich in der Spitze der Stickstoffatome. Jedoch lässt sich für die Konfiguration des NO_2 auch eine Form wählen, bei der die Sauerstoffatome sich mit der langen Kante an das Stickstoffatom anlegen; die Vereinigung von 2NO_2 kann dann auch noch mit der Spitze der Stickstoffatome geschehen oder mit den beiden andern Hauptvalenzen.

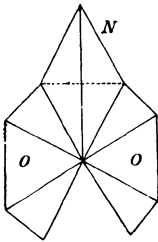


Fig. 129.

Bei der Temperatur, bei welcher das Stickstofftetroxyd beständig ist, werden die Sauerstoffatome nur noch ganz langsame Schwingungen ausführen, da sie ja andernfalls mit den durch die gegenwärtige Bewegung der NO_2 -Moleküle hervorgerufenen in Kollision gerathen würden. Vielleicht beruht hierauf die Farblosigkeit des Stickstofftetroxyds. Dementsprechend müssten bei den gefärbten Stickstoff-Sauerstoffverbindungen die gleichen Schwingungen der Sauerstoffatome anzunehmen sein wie beim Dioxyd.

Stickstofftrioxyd, N_2O_3 . Seine Dämpfe bestehen aus N_2O_4 und 2NO , die sich bei der Abkühlung wieder zu flüssigem Trioxyd vereinigen. Letzteres besteht daher nur in flüssigem Zustande. Mit wenig kaltem Wasser und durch Wärme findet Zersetzung in Salpetersäure und Stickoxydgas statt. Die Konfiguration ergibt sich aus derjenigen der beiden vorigen, indem wir die beiden Stickstoffatome von NO_2 und NO in der Spitze vereinigen. Dies entspricht der leichten Zersetzlichkeit u. s. w. Auch können zwei Mol. NO durch ein Sauerstoffatom vereinigt werden.

Salpetrige Säure, HNO_2 . Sie ist in freiem Zustand nicht bekannt, dagegen in Form ihrer Salze. Zersetzt man letztere durch Säure, so erhält man NO_2 , NO und H_2O . Wir müssten die salpetrige Säure

entsprechend der Konfiguration des Stickstoffdioxys figürlich darstellen, indem wir das Wasserstoffatom an die Valenz I des Stickstoffatoms binden, also der Formel HNO_2 entsprechend. Das Wasserstoffatom würde fortwährend seinen Platz wechseln, indem ihm im Laufe der Atombewegungen immer neue Ecken der Sauerstoffatome entgegentreten, an denen es schwingen kann. Dadurch ist aber ein Grund für die Zersetzlichkeit gegeben, wobei noch die Einwirkung der Wasserstoffatome der Nachbar-moleküle kommt.

Ersetzen wir dagegen das Wasserstoffatom durch ein Metall, so kann dieses seiner Grösse und Schwere wegen nicht mehr den Platz wechseln; wir erhalten ein beständiges Molekül. Nehmen wir an Stelle des Metalls eine Alkylgruppe, z. B. Phenyl, so erhalten wir eine Nitroverbindung. Beide unterscheiden sich durchaus von einander insofern, als die Metallverbindung salzartiger Natur ist, die Alkylverbindung aber nicht.

Die hier gegebene Konfiguration entspricht den Anforderungen, welche von Kieseritzky¹⁾ an dieselbe gestellt werden; sie steht dagegen im Widerspruch mit den Ansichten von J. W. Brühl²⁾, der die salpetrige Säure als $\text{HO} - \text{N} = \text{O}$ anspricht.

Stickstoffpentoxyd, N_2O_5 . Dasselbe bildet farblose, rhombische Prismen vom Schmelzp. 30°C . und Schmelzp. 47°C . Beim Sieden zersetzt es sich theilweise. Ueberhaupt ist es sehr unbeständig und zerfällt leicht in N_2O_4 und O ; es explodirt zuweilen von selbst. Mit Wasser bildet es unter Wärmeentwicklung Salpetersäure.

Durch Vereinigung von zwei Molekülen NO_2 durch O erhalten wir die Konfiguration des Pentoxys. Da die beiden Moleküle NO_2 abwechselnd nach dem verbindenden Sauerstoffatom schwingen, vermögen die andern Sauerstoffatome keine lebhaften Bewegungen mehr auszuführen. Deshalb ist es bei gewöhnlicher Temperatur fest.

Salpetersäure, HNO_3 . Die Konfiguration der Salpetersäure ist folgende (Fig. 130):

Die Hydroxylgruppe wird sich von der einen Seite des Stickstoffatoms nach der andern bewegen. Deshalb ist eine rotirende Bewegung der beiden Sauerstoffatome wenig wahrscheinlich, dagegen vermögen dieselben pendelartige Schwingungen auszuführen.

J. W. Brühl³⁾ suchte nachzuweisen, dass der Salpetersäure die Formel

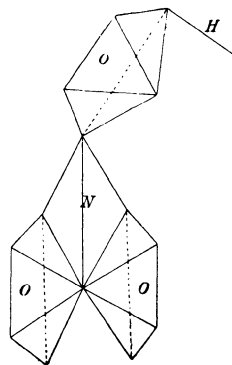


Fig. 130.

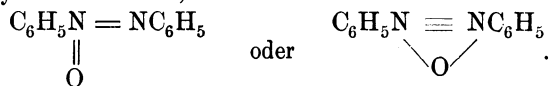
1) Kieseritzky, Zeitschr. physik. Ch. **28**, 414.

2) J. W. Brühl, Ber. **31**, 1368; Zeitschr. physik. Ch. **25**, 577.

3) J. W. Brühl, Ber. **31**, 1360; 1898.

H — O — O — N = O zukomme. Auch nach dieser Formel lässt sich eine räumliche Anordnung leicht ermöglichen.

Von Interesse sind noch die Formeln, welche J. W. Brühl¹⁾ den Azoalphylen zuerkennt, nämlich:



Mir scheint vieles für letztere Formel zu sprechen, und ist dieselbe auch leicht in räumlicher Anordnung wiederzugeben, wobei ich auf die für das Stickstoffoxydul gegebene Figur verweise.

Hinsichtlich der übrigen hierher gehörigen Verbindungen will ich erst eine Klärung der Verhältnisse abwarten, ehe ich dieselben hier besprechen kann. Dagegen sollen die Diazoverbindungen im nächsten Kapitel abgehandelt werden.

1) l. c.

IX.

Verschiedene Arten der Isomerie.

Allgemeines.

Der Namen Isomerie ist von Berzelius für das Auftreten von Körpern vorgeschlagen worden, bei denen gleiche Zusammensetzung, aber verschiedener Aufbau angenommen werden musste. Veranlasst wurde diese Bezeichnung zunächst durch die von Wöhler 1823 entdeckte Cyanursäure und die von Liebig 1824 analysirte Knallsäure. Seit der Zeit sind noch eine Menge anderer Körper, die man als isomer bezeichnen kann, aufgefunden worden, und diese Erscheinung hat den Fortschritt speciell der organischen Chemie in ungeahnter Weise beeinflusst.

Mit dem Gesamtnamen Isomerie bezeichnet man eine ganze Reihe von Erscheinungen, die sich wieder in verschiedenen wohl charakteristischen Unterabtheilungen unterbringen lassen.

1. Gewöhnliche Isomerie, Metamerie.

Als erste Klasse haben wir die mit dem Namen gewöhnliche Isomerie¹⁾ oder Metamerie, bzw. Stellungsisomerie oder Ortsisomerie zu bezeichnende Art der Isomerie. Hierzu sind besonders diejenigen Körper zu rechnen, bei denen es sich um verschiedene Reihenfolge der in den betreffenden Verbindungen bei gleicher Molekulargrösse enthaltenen Elemente handelt, und bei denen sich die betreffenden Formen nicht direkt in einander umwandeln lassen.

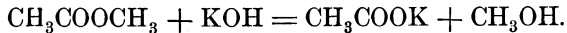
Als erstes Beispiel sei das von Beilstein in seiner organischen Chemie gewählte wiedergegeben. „Betrachten wir die drei organischen Verbindungen, denen Analyse und Dampfdichtebestimmung gemeinsam die Formel $C_3H_6O_3$ zuweisen. Alle drei sind flüssig, aber schon ihr Geruch

¹⁾ Vgl. hierzu Beilstein, org. Ch. Einleitung; Butlerow, Lehrb. org. Ch. 1868; Claus, Grundz. mod. Theorien 1871.

ist verschieden, ebenso ihre Löslichkeit in Wasser, und gegen Reagentien zeigen sie vollends ein total verschiedenes Verhalten. Der erste dieser Körper reagiert sauer. Uebergießt man ihn mit konc. KOH, so erstarrt er zu einem Brei von Kaliumpropionat.“



„Der zweite Körper reagiert neutral, riecht aromatisch und nicht essigsäureartig wie der erste. Erwärmt man ihn in einer Retorte mit derselben KOH, so entweicht ein flüchtiger Körper, Holzgeist, und der Retortenrückstand erweist sich als Kaliumacetat.“



„Der dritte Körper endlich riecht aromatisch wie der zweite, zerfällt aber bei der Behandlung mit KOH in Weingeist und Kaliumformiat.“



Weitere Beispiele sind:

1. Aceton, CH_3COCH_3 , und Propionaldehyd, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.
2. Methyläther, CH_3OCH_3 , und Aethylalkohol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.
3. Methylamyl-, $\text{CH}_3\text{OC}_5\text{H}_{11}$, Aethylbutyl-, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_4\text{H}_9$, und Dipropyläther, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_3\text{H}_7 = \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$.
4. Allylen, $\text{CH} : \text{C} : \text{CH}_2$, und Allen, $\text{CH}_2 : \text{C} : \text{CH}_2 = \text{C}_3\text{H}_4$.
5. Dipropargyl, $\text{CH} : \text{C} : \text{CH}_2 : \text{CH}_2 : \text{C} : \text{CH}$, und Benzol, $\text{C}_6\text{H}_6 = \text{C}_6\text{H}_6$.
6. Aethylenchlorid, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, und Aethylidenchlorid, $\text{CH}_3\text{CHCl}_2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.

Weiterhin sei noch das Auftreten von isomeren Formen bei den Derivaten des Benzols und verwandter Körperklassen erwähnt.

Bekanntlich existiren bei den Diderivaten des Benzols drei verschiedene Formen, nämlich Ortho-, Meta- und Paraform, die sich durch die Art der Stellung der Substituenten von einander unterscheiden, (Beispiel von Metamerie: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$, Toluylsäure, Benzoësäuremethylester.)

Beispiele: 1. Dioxybenzole, 2. Diamidobenzole, 3. Nitraniline. 4. Nitrophenole, 5. Phtalsäuren, 6. Oxybenzoësäuren, 7. Kresole, 8. Toluidine, 9. α - und β -Naphtol.

Substitutionsgesetze für die Diderivate des Benzols:

Es bilden sich meist o- und p-Derivate

- a) bei der Nitrirung von Amido- und Oxybenzol,
- b) bei der Nitrirung von Toluol,
- c) bei der Chlorirung, Bromirung und Jodirung von Amido- und Oxybenzol, -toluol,
- d) bei der Sulfurirung von Amido- und Oxybenzol,
- e) beim Nitriren von Chlor, Brom und Jodbenzol,
- f) beim Einführen einer Azogruppe in Amido- oder Oxyderivate des Benzols,

g) bei Einführung von Alkyl in den Kern durch Umbildung aus Alkylanilin (Hofmann'sche Regel).

Es bilden sich meist m-Derivate

a) bei der Nitrierung von Nitrobenzol (Dinitrobenzol 1.3 — m-Phenylendiamin),

b) beim Nitriren von Benzaldehyd, Acetophenon, Benzoësäure und Phenylcyanid.

Als Seitenkettenisomerie bezeichnet man auch das Vorkommen eines Substituenten im Kern oder in der Seitenkette.

Beispiele: a) $C_6H_5\overset{Cl}{\underset{CH_3}{|}}{C}$ und $C_6H_5CH_2Cl$,
 Chlortoluol Benzylchlorid.
 b) Xylidin und Dimethylanilin.
 c) Toluidin, Benzylamin und Methylanilin.

2. Polymerie.

Als polymer bezeichnet man zwei Körper, von denen der eine ein Multiplum der Bestandtheile des andern enthält.

Man unterscheidet:

a) Reversible Umwandlungen.

α) Auf physikalischem Wege. Erste Gruppe.

β) Auf chemischem Wege. Zweite Gruppe.

b) Irreversible Umwandlungen. Dritte Gruppe.

c) Polymerie ohne gegenseitige Umwandlung. Vierte Gruppe.

Zur ersten Gruppe gehören sämtliche Molekularassoziationen, wie wir sie zum Theil bei den Elementarmolekülen, aber auch bei andern Verbindungen haben.

Beispiele:

a) S_8 , P_4 , J_2 .

b) $(C_2H_5OH)_2$ fl., $(CH_3COOH)_2$ fl. u. gasf., N_2O_4 Zerfall in $(2NO_2)$, $(H_2O)_3$ oder $(H_2O)_6$.

c) Bildung von Benzol aus Acetylen durch Durchleiten desselben durch glühende Röhren.

Zur zweiten Gruppe gehören zum Theil:

a) Formaldehyd, Diformaldehyd, Trioxymethylen, α-Trioxymethylen, polymeres Trioxymethylen.

b) Acetaldehyd, Metaldehyd, Paraldehyd und Dialdehyd.

1. Formaldehyd und Polymere.

a) Formaldehyd. Schmp. — 21°.

b) Diformaldehyd $(CH_2O)_2$. Die frisch bereitete konc. wässrige

Lösung von Formaldehyd enthält nach Tollens Diformaldehyd, der in H_2O leicht löslich ist, und der sich beim Stehen seiner Lösung rasch in Formaldehyd umwandelt.

c) Trioxymethylen, $(CH_2O)_3$, bildet undeutliche Krystalle, die bei 152° schmelzen. Es ist unlöslich in H_2O , Alkohol und Aether. Es bildet sich beim Stehen der Formaldehydlösung.

d) α -Trioxymethylen vom Schmelzp. $60-61^\circ$ bildet sich beim Erhitzen von Trioxymethylen mit einer Spur Schwefelsäure. Beim Vergasen entsteht aus beiden Trioxymethylenen wieder Formaldehyd.

e) Polymeres Trioxymethylen bildet einen gelbbraunen Syrup und entsteht bei der Elektrolyse von mit verd. H_2SO_2 angesäuertem Glycerin neben Trioxymethylen.

2. Acetaldehyd und Polymere.

a) Acetaldehyd, Schmelzp. $20,8^\circ$. Molekulare Verbrennungswärme = 275,5 Cal. Mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser.

b) Dialdehyd, $(C_2H_4O)_2$, ist flüssig und siedet bei $170-175^\circ$. Die Dampfdichte entspricht der Formel $C_4H_8O_2$. Es bildet sich bei 4—5stündigem Erhitzen von Aldol, $C_4H_8O_2$, oder besser Paraldehyd,

Aldol = Aldehyd der β -Oxybuttersäure = $CH_3CHOHCH_2CHO$.

c) Paraldehyd, $(C_2H_4O)_3$, Schmelzp. 10° , Siedep. 124° . Er bildet sich aus Acetaldehyd mit wenig HCl , $COCl_2$, SO_2 , ebenso mit konc. H_2SO_4 , $ZnCl_2$. Er löst sich in H_2O , aber in 100 Vol. H_2O lösen sich nur 12 Vol. Paraldehyd bei $13^\circ C$.

Molekulare Verbrennungswärme = 813,173 Cal.

d) Metaldehyd, $(C_2H_4O)_3$. Leitet man durch Aldehyd einige Blasen HCl oder SO_2 und kühlt sofort durch eine Kältemischung ab, so entsteht Metaldehyd, den man dann abfiltrirt. Alsdann wird das Filtrat mit etwas Schwefelsäure destillirt. Metaldehyd ist unlöslich in H_2O , wenig löslich in kaltem Alkoholäther. Er geht beim Erwärmen, besonders leicht unter Druck in Aldehyd über. Bei jahrelangem Aufbewahren bildet sich theilweise Paraldehyd. Der Metaldehyd wird durch Alkalien nicht gebräunt. Fehling'sche Lösung, $KMnO_4$ und Chromsäuregemisch sind ohne Einwirkung. Mit NH_3 -Dämpfen giebt er Aldehyd-ammoniak.

Die Molekularverbrennungswärme beträgt 805 Cal.

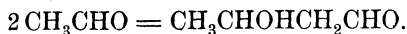
Zur dritten Gruppe gehören die sog. Kondensationen, die zu polymerer Verbindung führen können (Beilstein). Hierzu sind besonders die ungesättigten Kohlenwasserstoffe und Aldehyde geeignet.

Bei den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} geschieht dies schon beim Schütteln mit H_2SO_4 konc. oder beim Stehen mit Chlorzink. Lässt man z. B. Isobutylen C_4H_8 mit H_2SO_4 einige Tage stehen, so ist es in Diisobutylen, C_8H_{16} , und Triisobutylen, $C_{12}H_{24}$, übergegangen.

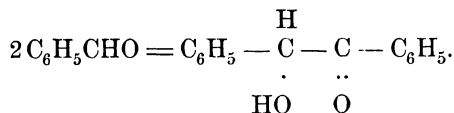


Ebenso leicht wandeln sich die Terpene, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, z. B. Terpentinöl durch Schütteln mit wenig H_2SO_4 in Polyterpene $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ etc. um.

Acetaldehyd geht in Berührung mit wenig HCl in β -Oxybutyr-aldehyd, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, über.



Benzaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, polymerisirt sich mit KCy in Berührung zu Benzoin.

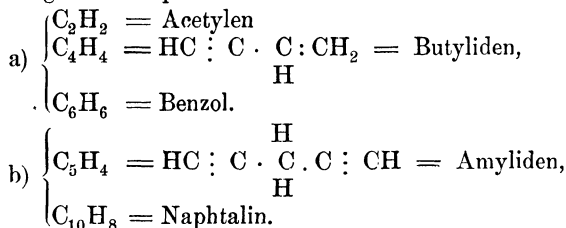


Nitrile, $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{N}$ und $\text{C}_n\text{H}_{2n-9}\text{N}$ verdreifachen ihr Molekül, wenn sie mit Natrium erhitzt werden.

Aus Acetonitril CH_3CN entsteht Kyanmethan $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3$.

„ Benzonitril $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ „ Kyaphenin $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3$.

Zur vierten Gruppe, nämlich Polymerie ohne gegenseitige Umwandlungsmöglichkeit, abgesehen von ganz extremen Bedingungen, gehören folgende Beispiele:

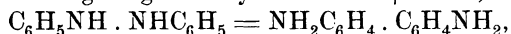


3. Uebergangsisomerie.

Mit diesem Namen bezeichnen wir eine Art der gewöhnlichen Isomerie, bei der sich der eine Körper aus dem andern durch einfache Umlagerung gebildet hat, ohne dass der umgekehrte Weg leicht gangbar ist. Man kann hierfür auch den Namen „einseitige Umwandlungsisomerie“ benutzen, während als gegenseitige Umwandlungsisomerie die nachher zu besprechende Tautomerie oder Desmotropie anzusehen ist.

Beispiele:

a) Benzidinumlagerung aus Hydrazobenzol + Säure,



desgleichen Tolidin aus o-Nitrotoluol durch Reduktion in saurer Lösung.

b) Anlagerung von NO_2 an Amidogruppen des Benzols und Ueberführung in p-Nitranilin. (Desgl. Br.)

c) Umlagerung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{array}{l} \text{OH} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ (Phenylhydroxylamin) in p-Amidophenol.

d) Umlagerung von Diazoamidobenzol in Amidoazobenzol. (Vergl. Goldschmidt und Reinders Ber. **29**, 1369, 1899.)

„Diazoamidobenzoltoluol wird durch salzsaures Anilin in Anilinlösung, nicht in p-Toluolazoanilin umgewandelt, sondern giebt nach vorheriger Umwandlung in Diazoamidobenzol Amidoazobenzol.“

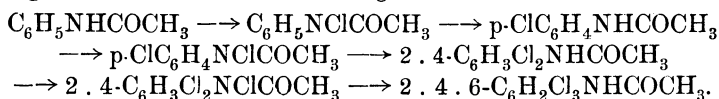
e) Umwandlung des p-Chlordiazoniumrhodanid, $\text{ClC}_6\text{H}_4 - \text{N} \equiv \text{N}$, in

$$\begin{array}{c} | \\ \text{CNS} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$$

p-Rhodandiazoniumchlorid, $\text{CNSC}_6\text{H}_4 - \text{N} \equiv \text{N}$ (Hantzsch, Ber. **29**, 947).

f) Umwandlung des roth gefärbten Dijodphenoljods $\text{C}_6\text{H}_3\text{J}_2\text{OJ}$ unter dem Einfluss des Alkalis in gelblich-weisses Trijodphenol. (Vergl. J. Messinger und G. Vortmann, Ber. **22**, 2312, 1889.)

g) Von F. W. Chattaway und K. J. P. Orton (Transact. of the Chem. Soc. 1899, 1046) ist gezeigt worden, dass die Substitution des Formanilids, Acetanilids und Benzanilids durch Chlor nicht direkt erfolgt, sondern dass hierbei zunächst Stickstoffchloride entstehen, welche dann eine Isomerisation erleiden. So geht z. B. das 2.4.6-Trichloracetanilid, das Endprodukt der Einwirkung von Chlor auf Acetanilid aus der folgenden Reihe von Umwandlungen hervor:



Das Gleiche gilt für die Bromverbindungen. Ihr Verhalten entspricht in dieser Beziehung genau dem der Nitramine und Sulfaminsäuren.

Dabei wird immer zuerst die p-Stellung und dann erst werden die o-Stellungen besetzt.

4. Tautomerie oder Desmotropie.

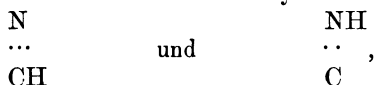
Die Tautomerie oder Desmotropie wird mitunter auch als Pseudoisomerie bezeichnet. Hierunter versteht man die Erscheinung, dass Verbindungen in zwei durch ihre Bindungsart konstitutionell verschiedenen Formen zu existiren vermögen, die leicht in einander umwandelbar sind. Je nach der Art der Behandlung entsteht die eine oder die andere und je nach dem Umständen reagirt die eine oder die andere bei

einer Umsetzung. Eine ausführliche Beschreibung dieser Art von Isomerie ist von W. Wislicenus¹⁾ gegeben worden.

Den Begriff der Tautomerie hat C. Laar²⁾ in die Chemie eingeführt und ein System der hierher gehörigen Erscheinungen gegeben. Er unterscheidet zunächst die Typen der Dyaden und der Triaden.

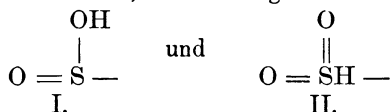
Zu den Dyaden gehören die Verbindungen, welche zwei mehrwerthige und mehrfach unter einander gebundene Atome enthalten, zwischen denen Wasserstoff hin- und herschwingen kann. Zu dieser Gruppe gehören

1. Cyanwasserstoff und Isocyanwasserstoff,



welche in der Form der Nitrile und Isonitrile existenzfähig sind.

2. Benzolsulfinsäure, die in folgenden Formen reagiren kann:



Die Natriumsalze geben mit Jodalkylen Sulfone nach Formel II, Kohlensäureester liefern dagegen unter Kohlensäureabspaltung wirkliche Sulfinsäureester nach Formel I.

Bei den Triaden handelt es sich um eine Reihe von drei mehrwerthigen Atomen, die durch eine einfache und eine doppelte Bindung zusammengehalten werden, und wobei sich an einem endständigen Atom ein bewegliches Wasserstoffatom befindet. Man unterscheidet die Formen:

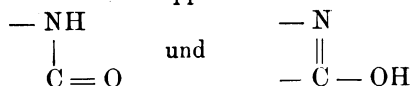


Y muss also mindestens dreiwertig sein, die endständigen können zweiwertig sein.

Laar theilt die Gruppe der Triaden wieder in sechs Untergruppen und unterscheidet dieselben folgendermassen:

1. Untergruppe mit einem einzigen mittelständigen Kohlenstoffatom. Hierzu gehören

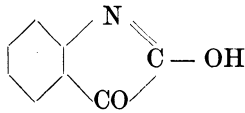
α) Amide mit den Gruppen:



wie a) Isatin und Oxindol.

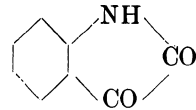
1) W. Wislicenus, über Tautomerie 1898. Sammlung chem. u. chem. techn. Vortr. von F. B. Ahrens.

2) C. Laar, Ber. **19**, 730, 1886, **34**, 3516, 1901.

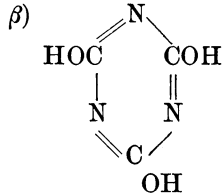


Isatin
(Laktimformel).

und

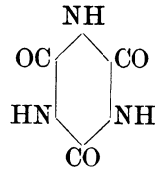


Pseudoisatin
(Laktamformel).



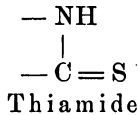
n-Cyanursäure

und

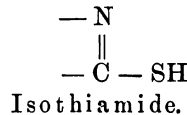


i-Cyanursäure.

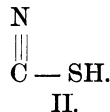
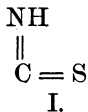
b) Thionide mit Schwefel statt Sauerstoff.



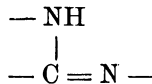
und



Derartige Tautomerien finden sich bei den Thioamiden, Thioharnstoffen und Thiourethanen, dann gehört hierzu die Thiocyanursäure oder Rhodanwasserstoffsäure, der nach P. Klason¹⁾ in saurer Lösung Formel I, in alkoholischer und in der Form der Alkalisalze die Formel II zukommen soll.



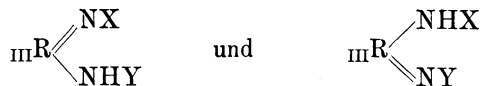
c) Amidine mit den Formelbildern



und



H. v. Pechmann²⁾ hat diese Verbindungen eingehender untersucht und gefunden, dass Verbindungspare vom allgemeinen Typus



übereinstimmende physikalische und chemische Eigenschaften besitzen und auch nur in einer Form existieren, obschon nach der Bildungsweise je zwei Körper im Sinne obiger Formel zu erwarten gewesen wären.

1) P. Klason, Journ. pr. Ch. **36**, 64.

2) H. v. Pechmann, Ber. **28**, 869, 2362, 1895.

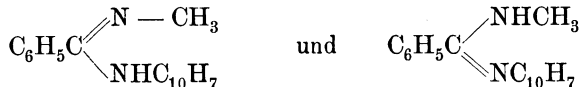
Die hierher gehörenden Gruppen

$R = N$ (Diazoamidverbindungen),

$R = CH$ (Amidine),

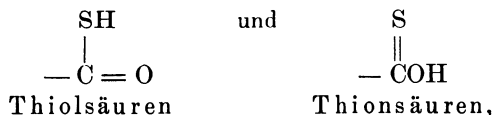
$R = N = CH - N$ (Formazylkörper),

unterscheidet v. Pechmann als virtuell tautomer von denjenigen Verbindungen, bei denen es sich, wie z. B. bei den Laktamen, Laktimen, Cyansäure, Isocyansäure, Acetessigester um eine verschiedene Funktion einzelner Atome (H) handelt, und die als funktionell tautomer bezeichnet werden. Bei den letzteren Derivaten gehören die tautomeren Formen zwei verschiedenen Körperklassen an. Die Untersuchung hat nun gezeigt, dass nur, wenn X und Y chemisch ähnlich funktionirende Radikale sind, wie C_6H_5 , $C_6H_4CH_3$, C_6H_4Br etc., Tautomerie im virtuellen Sinne eintritt; sind aber X und Y ungleich funktionirende Radikale, ($X = CH_3$), $Y = \beta C_{10}H_7$), so findet keine Tautomerie statt, und der Körper

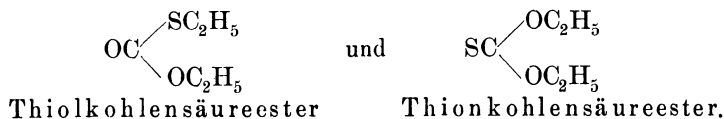


existirt nur in der ersten Form. In diesem Beispiel liegt der Grund für die Nichtexistenz der zweiten Verbindung wahrscheinlich in der allzu grossen Nähe der beiden eine beträchtliche Raumerfüllung beanspruchenden Radikale C_6H_5 und $\beta C_{10}H_7$, wobei noch die Stellung beim Naphtalinrest mitspricht.

d) Thiosäuren in der Form der

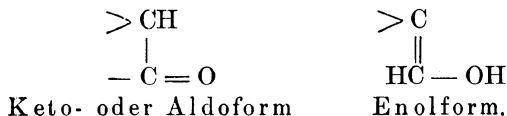


welche beiden Formen in den Estern beständige Verbindungen bilden, wie



Als zweite Untergruppe ist von Laar diejenige Gruppierung aufgefasst worden, bei der neben dem mittleren noch ein endständiges Kohlenstoffatom vorhanden ist.

Hierher gehören zunächst die Ketone und Phenole mit der Gruppe



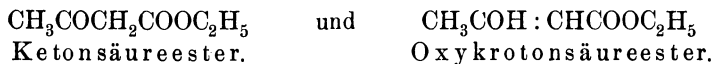
Nach Claisen¹⁾ unterscheidet man auch die Formylgruppe von der Oxymethylengruppe.



Diese Klasse von Verbindungen untersuchte J. W. Brühl²⁾ eingehend, indem er die spektrometrische Methode anwandte. Dabei fand er, dass aufzufassen sind:

- a) Als echte Karbonylverbindungen, CO — CH:
- Monoketone der Fett- und aromatischen Reihe,
 - 1. 2- und 1. 4-Diketone,
 - 1. 2- und 1. 4-Diketonsäuren,
 - Acetessigsäuremethyl- und -äthylester,
 - Alle sonstigen in üblicher Weise alkylierten Acetessigester,
 - Malonester,
 - Acetondikarbonsäureester.
- b) Als Enolverbindungen, COH = C:
- 1. 3-Diketone,
 - Acetessigester, in welchen die Gruppe COOR eingeführt ist,
 - Oxalessigester,
 - Diacetmalonester,
 - Acetylaceton,
 - Acetonoxalester.

Immerhin sind Brühl's Untersuchungen, wie er auch zugiebt, nur massgebend für den gewöhnlichen Zustand. Deshalb können diese Körper doch je nach Umständen in zwei Formen reagiren. Das bekannteste Beispiel ist der Acetessigester, und ist es sehr leicht zu zeigen, dass auch die Tautomerie dieses Körpers durch meine Hypothesen in genügender Weise klar gelegt wird. Der Acetessigester kann in folgenden Formen zur Reaktion kommen:



Ueber den Vorzug, den die eine Formel vor der andern verdient, sind die Meinungen noch getheilt. Wir können die Möglichkeit des leichten Uebergangs der einen Form in die andere leicht durch die räumlichen Verhältnisse erklären.

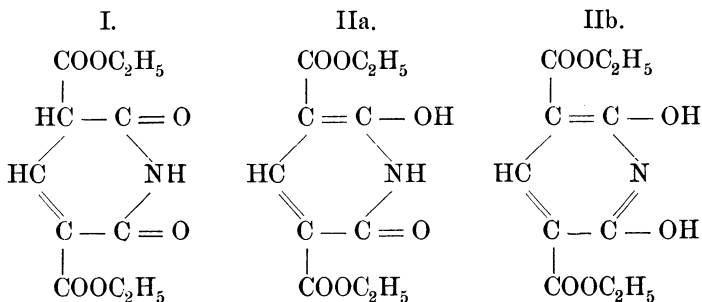
Dieser Wechsel kann also mitunter schon durch die Molekularbewegungen des einen oder andern Lösungsmittels bezw. der in Reaktion tretenden Substanz bewirkt werden. Alle übrigen Ketone und Aldehyde, die in beiden Formen existiren bezw. reagiren können, zeigen den

1) L. Claisen, Liebig's Ann. **281**, 310.

2) J. W. Brühl, Journ. pr. Ch. **50**, 119; Ber. **27**, 2378, 1894.

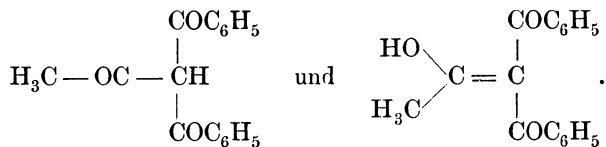
gleichen Typus in der Konfiguration. So kann Aceton durch Einwirkung von Natrium in der Form von $\text{NaO} - \text{C} \begin{matrix} \diagup (\text{CH}_3) \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ auftreten,¹⁾ während sein sonstiges Verhalten für die Formel CH_3COCH_3 spricht.

M. Guttzeit²⁾ gelang es für den Monimidodikarboxylglutonsäureäthylester die beiden desmotropen Formen darzustellen, deren Tautomerie auf derselben Ursache beruht wie die des Acetessigesters. Danach kommen dem Guttzeit'schen Ester folgende Formeln zu:

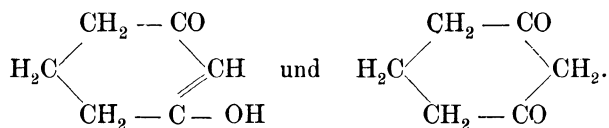


Welche der beiden Formen der zweiten Modifikation zukommt, ist noch unentschieden.

Analoge Tautomerieverhältnisse haben wir noch beim Dibenzoyl-aceton, wie L. Claisen³⁾ nachgewiesen hat.



Nach G. Merling⁴⁾ soll auch das Dihydroresorcin in zwei Modifikationen reagieren.



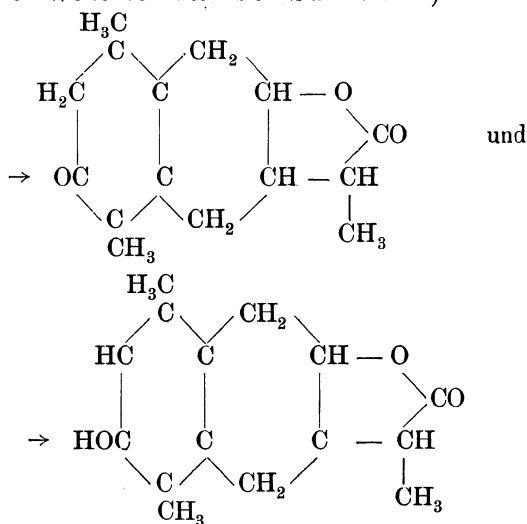
1) F. C. Freer, Liebig's Ann. **278**.

2) M. Guttzeit, Ber. **26**, 2804; vgl. auch. Conrad, Liebig's Ann. **222**, 249.

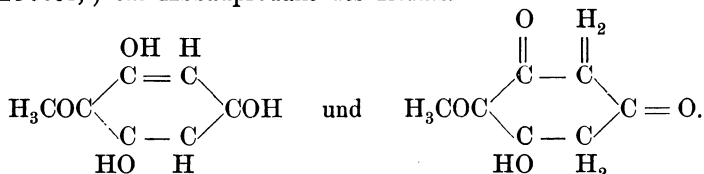
3) L. Claisen, Liebig's Ann. **277**, 184.

4) G. Merling, Liebig's Ann. **278**, 26.

In gleicher Weise verhalten sich Santonin¹⁾

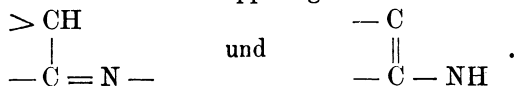


und Iretol,²⁾ ein Abbauprodukt des Iridins.

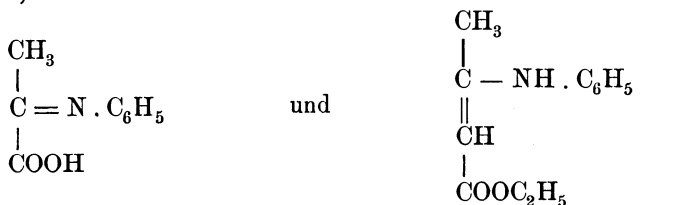


Hieran schliessen sich wieder die entsprechenden Thioaldehyde und Thioacetone, von denen noch keine tautomeren Formen thatsächlich beschrieben worden sind.

e) Ketimine enthalten die Gruppierungen:



Sie finden sich bei den Kondensationsprodukten von Aminen und Aldehyden, so z. B.



Anilbrenztraubensäure.

Anilidokrotonsäureester.

¹⁾ A. Andreocci, Ber. **26**, 1373, 1893.

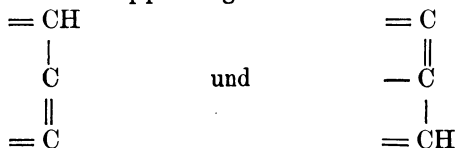
²⁾ A. de Laire u. F. Tiemann, Ber. **26**, 2029, 1893.

Nach den Untersuchungen von E. von Meyer¹⁾ vermag das Diacetonitril in zwei Modifikationen aufzutreten, von denen die eine labil ist. Man kann denselben folgende Konstitution zuschreiben:



Doch können hier auch räumliche Verhältnisse mitsprechen.

Die dritte Klasse umfasst die von drei Kohlenstoffatomen gebildeten Gruppierungen:



Die Verschiedenheit beider Formen wird durch das Vorhandensein verschiedener endständigen Radikale bedingt.

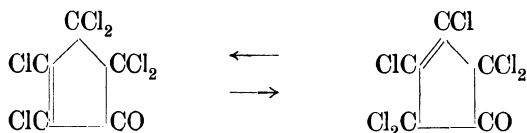
Hierzu gehören die von C. Moureu²⁾ beobachteten Umlagerungen der Allyl- in Propenylbenzolderivate beim Erhitzen mit Chlorzink, mit Natrium u. s. w.

Auch die von Fittig³⁾ beobachteten Umlagerungen der $\beta \gamma$ ungesättigten Säuren in $\alpha \beta$ ungesättigte beim Kochen mit Natronlauge sind hierher zu rechnen. Dieselben erfolgen in nachstehend wiedergegebener Weise:



Die von Baeyer untersuchten Dihydroptalsäuren u. s. w. sind zur Stereoisomerie zu zählen (vgl. S. 475 u. 476).

Um den Wechsel der doppelten Bindung bei drei Kohlenstoffatomen und dadurch bedingtem Platzwechsel von Substituenten handelt es sich auch beim Falle der von Küster⁴⁾ untersuchten Hexachlorpentene, bei denen leicht ein Chloratom den Platz wechselt.



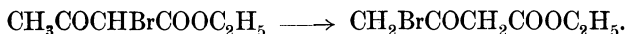
1) E. v. Meyer, Journ. pr. Ch. **52**, 83.

2) C. Moureu, Ann. chim. phys. **15**, 115, 1898.

3) Fittig, **27**, 2677, 1894.

4) F. W. Küster, Zeitschr. physik. Ch. **18**, 161.

Aehnlich liegt es mit der von Hantzsch¹⁾ beobachteten Umwandlung von α - in γ -Bromacetessigester, bei der es sich um einen Platztausch von Brom und Wasserstoff handelt.



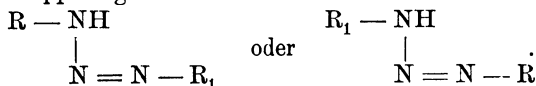
Jedoch ist hier keine Doppelbindung zwischen je zwei Kohlenstoffatomen vorhanden.

Hieran schliesst sich nach Laar die Kekulé'sche Hypothese der fluktuirenden oder oscillirenden Bindungen im Benzolkern. Auch diese Erscheinungen gehören zur Stereoisomerie und nicht zur Tautomerie (S. 460—518).

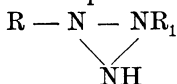
Es folgt dann die vierte Klasse der Triaden mit den kohlenstofffreien Typen. Laar rechnet hierzu die Diazoverbindungen. Sie sind nach Hantzsch ebenfalls zur Stereoisomerie gehörig und werden dort besprochen werden.

Dagegen dürften hier die Diazoamidoverbindungen einzuordnen sein. Dieselben sind schon in der dritten Gruppe der ersten Klasse bei den von v. Pechmann untersuchten Amidinen erwähnt worden und die bei diesen Verbindungen auftretende Isomerie ist mit dem Namen virtuelle Isomerie bezeichnet worden. Wie meine Untersuchungen²⁾ jedoch ergeben haben, ist diese Bezeichnung für die Diazoamidoverbindungen nicht zulässig.

Man nimmt gewöhnlich an, dass den Diazoamidoverbindungen eine der beiden Gruppierungen zukommt:



In Wirklichkeit ist jedoch dem Endprodukt die Formel

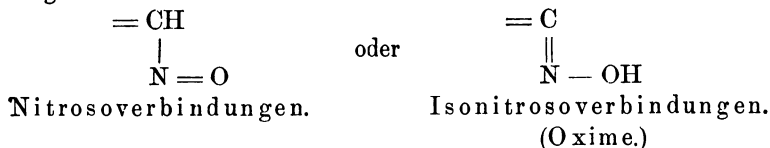


zuzuschreiben, und die beiden ersten Formeln stellen nur die Zwischenglieder dar.

Als fünfte Klasse wird von Laar diejenige Gruppierung angesehen, bei der neben das mittelständige Stickstoffatom noch ein endständiges Kohlenstoffatom tritt.

Hierher gehören:

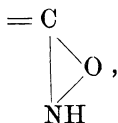
a) Die Nitroso- und Isonitrosoverbindungen mit der Anordnung:



1) A. Hantzsch, Ber. **27**, 357, 1894.

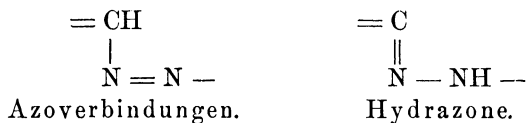
2) W. Vaubel, Zeitschr. angew. Ch. **13**, 762, 1900.

Ausserdem ist aber hier noch eine dritte Form möglich

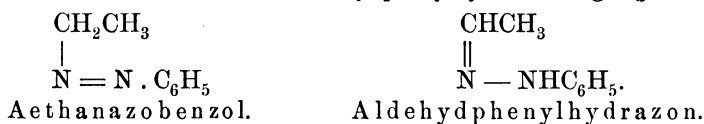


welche z. B. Hantzsch und Schultze¹⁾ im Falle der bei dem Phenyl-nithromethan beobachteten Isomerie bevorzugen.

b) Die Hydrazone und gemischten Azoverbindungen mit den Gruppierungen:

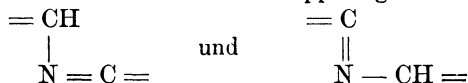


Man hat diese Isomerie beobachtet beim Aethanazobenzol, welches durch kalte Mineralsäuren in das Aldehydphenylhydrazon umgelagert wird.²⁾



Hierher kann auch die von L. Knorr³⁾ beobachtete Isomerie gerechnet werden, welche er bei der Methylierung des 1. Phenylpyrazolons beobachtet hat.

Als sechste Klasse schliesst sich hieran die Triade mit einem mittelständigen Stickstoffatom und zwei endständigen Kohlenstoffatomen. Dieselbe ist vermuthlich in den sog. Schiff'schen Basen, die bei der Kondensation von Anilin mit Aldehyden entstehen, vorhanden, doch können hier auch räumliche Verhältnisse in Betracht kommen. Die Gruppierung wäre folgende:



Hierauf folgen einige Tautomeriefälle, die nicht in den von Laar gegebenen Klassen unterzubringen sind. W. Wislicenus führt für die eine derselben den Namen **Laktontautomerie** ein. Unter dieser Rubrik sind folgende Erscheinungen zusammengefasst:

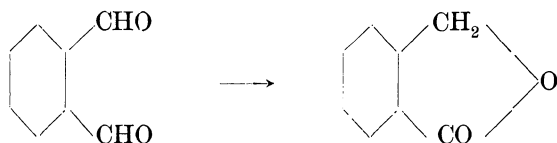
a) o-Phtalaldehyd geht nach den Untersuchungen von E. Hjelt⁴⁾ ausserordentlich leicht in Phtalid über.

¹⁾ A. Hantzsch u. Fr. Schultze, Ber. **29**, 699, 2251, 1899; vgl. auch J. W. Brühl, Ber. **35**, 1148, 1902.

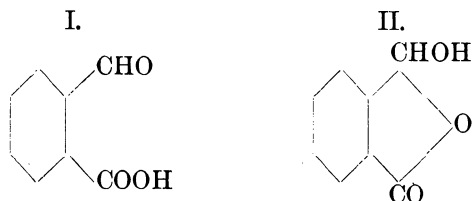
²⁾ Vgl. hierzu Fischer, Ber. **29**, 793, 1899.

³⁾ L. Knorr, Ber. **28**, 706 1898; Knorr, Liebig's Ann. **279**, 190.

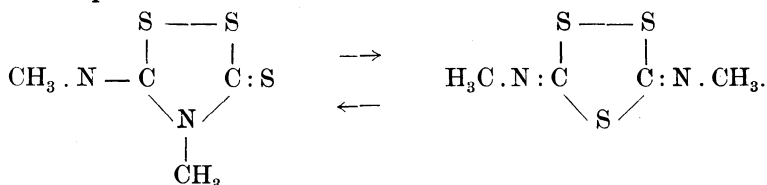
⁴⁾ E. Hjelt, Ber. **19**, 411, 1879.



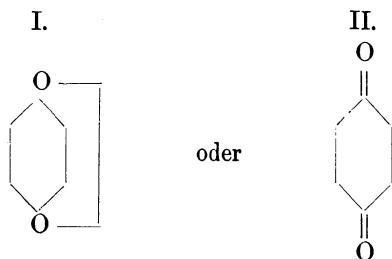
b) die *o*-Phtalaldehydsäure reagiert bald als Aldehyd I, bald als Oxylakton II.



Aehnlich verhält sich die von Bredt¹⁾ untersuchte Lävulinsäure. Als besonders auffallendes Beispiel der intramolekularen Umwandlung erwähnte Wislicenus das von Freund²⁾ beobachtete Verhalten der beiden Körper:



Hieran schliesst sich das eigenartige Verhalten der Chinone, das man unter der Bezeichnung *Chinontautomerie* zusammenfassen kann. Für das Chinon gelten die Formeln:



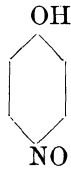
Formel II ist aus vielen Gründen vorzuziehen, vgl. S. 479.

Für das Chinonoxim stellte H. Goldschmidt³⁾ die Identität mit dem Nitrosophenol fest:

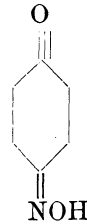
1) Bredt, Liebig's Ann. **256**, 314.

2) M. Freund, Liebig's Ann. **285**, 135.

3) H. Goldschmidt, Ber. **17**, 263. 1884.



Nitrosophenol.



Chinonoxim.

Th. Zincke und Bindewald ¹⁾ erkannten bald darauf die Identität des Phenylhydrazon- α -Naphtochinons mit dem Benzolazo- α -Naphtol.

An dieser Stelle müssen auch die Untersuchungen von A. Hantzsch über die Ionisationsisomerie erwähnt werden, dem es mit Hilfe der Leitfähigkeitsbestimmungen gelang, bei einer grossen Zahl von Verbindungen die nicht isolirbaren labilen Formen nachzuweisen, bezw. den Uebergang in die stabilen Formen nachzuweisen. Da diesen Erscheinungen noch eine ausführliche Besprechung im II. Band gewidmet sein wird, kann ich mich hier mit einer kurzen Wiedergabe begnügen.

Hantzsch unterscheidet zunächst die Pseudosäuren und versteht darunter folgende:

1. Wenn bei einer Wasserstoffverbindung langsame oder zeitliche Neutralisationsphänomene beobachtet werden, so ist dieselbe eine Pseudosäure.

2. Wenn eine nicht oder kaum leitende Wasserstoffverbindung ein nicht oder kaum hydrolisirtes neutrales Alkalisalz erzeugt, so hat dieses Salz eine andere Konstitution als die ursprüngliche Wasserstoffverbindung, d. h. letztere ist eine Pseudosäure.

3. Wenn eine farblose, namentlich auch farblos in Wasser lösliche Wasserstoffverbindung farbige Ionen und farbige feste Alkalisalze erzeugt, so wird dieselbe eine Pseudosäure sein, die bei der Salzbildung und Ionisation in die echte Säure übergeht.

4. Abnorm grosse und mit wachsender Temperatur wachsende Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit sowie abnorm stark mit der Temperatur veränderliche Dissoziationsgrade und Dissoziationskonstanten bei tautomeren Stoffen. weisen auf das Vorhandensein von Ionisationsisomerie hin.

5. Die Pseudosäuren lassen sich von ihren Isomeren häufig unterscheiden durch ihr Verhalten gegen Phenylisocyanat²⁾, gegen Säurechloride wie Phosphorchloride, Acetyl-

1) Th. Zincke u. Bindewald, Ber. **17**, 3026, 1884.

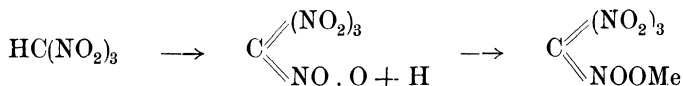
2) H. Goldschmidt, Ber. **23**, 253, 1890.

chlorid, sowie gegen Ammoniak. Dieselben wirken nur auf die Hydroxylgruppen, also die Pseudosäuren.

6. Wenn eine Wasserstoffverbindung mit Ammoniak nicht direkt additiv ein Salz bildet, wohl aber indirekt, d. i. unter Mitwirkung von Wasser, so ist diese Wasserstoffverbindung eine Pseudosäure.

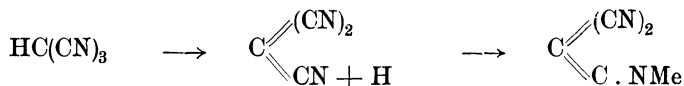
Zu den Pseudosäuren gehören:

a) Nitro- und Isonitrokörper.



Echtes Nitroform. Isonitroform-Ionen. Isonitroformsalz.

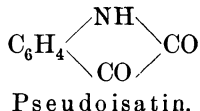
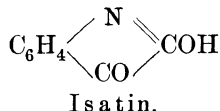
b) Cyan- und Isocyanverbindungen.



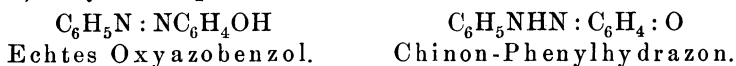
Echtes Cyanoforn. Isocyanoforn-Ionen. Isocyanofornsalz.

c) Laktam- und Laktimverbindungen.

Beispiele:

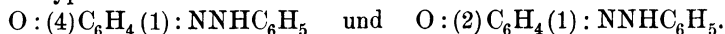


d) Oxyazokörper.



Nach A. Hantzsch und R. C. Farmer¹⁾ gelten hier folgende Sätze:

Alle sog. Oxyazokörper der o- und der p-Reihe sind in freiem Zustande thatsächlich Chinonhydrazone, entsprechen also den beiden einfachen Typen



Sie sind aber Pseudosäuren, d. h. die aus ihnen ableitbaren Salze sind echte Oxyazobenzolsalze von der Formel: $\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{NC}_6\text{H}_5$.

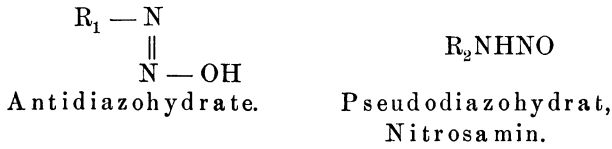
K. Auwers²⁾ kommt allerdings auf Grund seiner Beobachtungen über die Gefrierpunktserniedrigungen zu einem andern Resultat, indem ihm für die p-Oxyazokörper die Azofornel als wahrscheinlich erscheint, die

1) A. Hantzsch u. R. C. Farmer, Ber. **32**, 3089, 1899.

2) K. Auwers, Zeitschr. physik. Ch. **21**, 355.

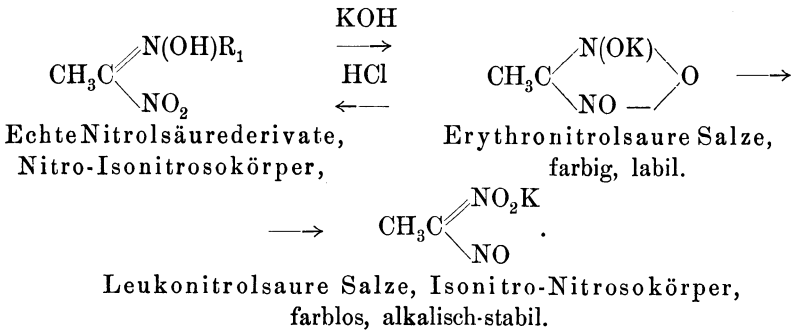
auch durch die Untersuchungen von Mac Pherson¹⁾ und H. Goldschmidt²⁾ gestützt zu sein schien.

e) Primäre Nitrosamine und echte Diazohydrate.

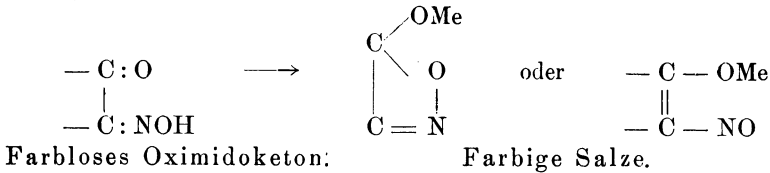


Zu den Antidiazohydraten gehören das sog. Nitrourethan, das also thatsächlich Diazourethan ist, sowie die untersalpetrige Säure.

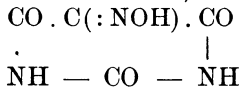
f) Nitrolsäuren und ihre Erythrosalze.



g) α -Oximidoketone.



Als Beispiel sei die Violursäure³⁾ erwähnt.



h) Chinonoxime und Nitrosophenole.



1) Mac Pherson, Ber. **28**, 2414, 1895.

2) H. Goldschmidt, Ber. **23**, 487, 1890; **24**, 2300, 1801; vgl. auch Th. Zincke, Ber. **47**, 3026, 1884.

3) A. Hantzsch u. R. C. Farmer, Ber. **32**, 3101, 1899; Guinchard, **32**, 1723, 1899; A. Hantzsch u. E. Voegelen, Ber. **35**, 1001, 1902.

i) Ketol-Enol-Isomerie.



Von dem Phenylformylessigester, dessen beide isomeren Formen durch vorstehende Formeln wiedergegeben sind, sollte nur eine dieser Formen saure Eigenschaften zeigen und salzbildend wirken. Jedoch vermochte W. Wislicenus¹⁾ von beiden Formen Natrium- und Kupfersalze darzustellen.

An die Pseudosäure schliessen sich die Pseudoammoniumbasen, deren Verhalten ebenfalls von A. Hantzsch mit Hilfe der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit untersucht wurde.

A. Hantzsch und M. Kalb²⁾ geben folgende Eintheilung der Ammoniumhydrate, je nach dem Grade ihrer Beständigkeit und nach der Art ihres Zerfalles.

1. Stabile Ammoniumhydrate, auch in undissociirtem, festen Zustande beständig, also nicht freiwillig zerfallend; in Lösung völlige Analoga des Kaliumhydrates; Tetraalkylammoniumhydrate.

2. Labile Ammoniumhydrate mit Tendenz zum Uebergang in Anhydride vom Ammoniaktypus. Ammoniumhydrate mit ein bis vier Wasserstoffatomen. Tri-, Di-, Mono-Alkylammoniumhydrate, einschliesslich der Ammoniumhydrate selbst. Bekanntlich schwache Basen, aber weniger deshalb schwach, weil sie geringe Ionisationstendenz haben (also in undissociirtem Zustande existiren), sondern vielmehr deshalb, weil sie sich selbst in wässriger Lösung anhydrisiren, so dass sie auch in wässriger Lösung nur untergeordnet als undissociirte Hydrate, z. B. als NH_4OH oder $(\text{CH}_3)_3\text{HNOH}$, sondern ganz vorwiegend als Anhydride H_3N , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, u. s. w. existiren.³⁾

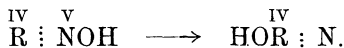
3. Labile Ammoniumhydrate mit der Tendenz zur Bildung von Pseudoammoniumhydraten. Nur in völlig dissociirtem Zustande als labile Phase aus den echten Ammoniumsalzen primär entstehend, aber selbst in wässriger Lösung mehr oder minder rasch in die in fester Form stabilen isomeren Pseudobasen übergehend.

Pseudoammoniumhydrate sind die meisten, wenn nicht alle festen Basen, die aus den Jodalkylaten pyridinähnlicher Basen, namentlich der Chinolin- und Akridinreihe, aber auch die, welche aus vielen Farbstoffsalzen von chinoider Natur entstehen. Diese Umwandlung der echten, primär gebildeten Ammoniumhydrate in die Pseudoammoniumhydrate lässt sich allgemein etwa folgendermassen darstellen:

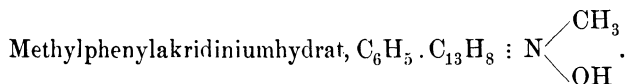
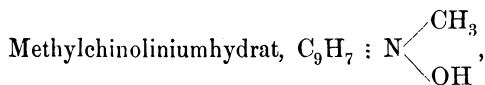
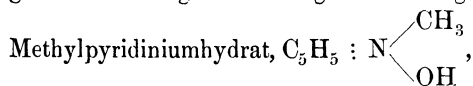
¹⁾ W. Wislicenus, Ber. **28**, 767, 1895; **29**, 742, 1896; Liebig's Ann. **291**, 147, 1896, **312**, 34, 1900.

²⁾ A. Hantzsch u. M. Kalb, Ber. **32**, 3109, 1899.

³⁾ Vgl. A. Hantzsch u. M. Sebaldt, Zeitschr. physik. Ch. **30**, 258.



Derartige Umwandlungserscheinungen sind möglich bei



Auf die weiteren Einzelheiten dieser so äusserst interessanten Untersuchungen kann ich hier nicht näher eingehen und muss diesbezüglich auf das Studium der betreffenden Litteraturstellen¹⁾ verwiesen werden.

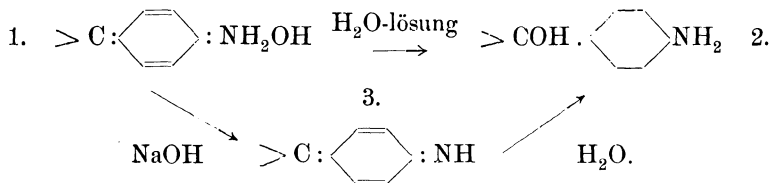
Bezüglich der Rosanilinfarbstoffe sei noch erwähnt, dass drei, aus Rosanilinfarbstoffen entstehende, verschiedene Basen existiren²⁾:

1. Echte Farbammoniumbasen; farbig, ätherunlöslich; nur in wässriger Lösung existierend, vom Dissociationsgrade der Alkalien und des Tetramethylammoniumhydrats, also sehr starke, aber im wesentlichen einsäurige Basen.

2. Pseudoammoniumbasen; die längst bekannten Karbinole, also farblos und ätherlöslich. Anilinähnliche, schwache dreisäurige Basen. Salze ebenfalls farblos, aber langsam in die Farbstoffsalze übergehend. Karbonate nicht existenzfähig.

3. Imid- oder Anhydridbasen; farbig und ätherlöslich. Mit Säuren, auch mit Kohlensäure, sofort die Farbstoffsalze regenerierend.

Die Bildung der drei Basen aus den Farbstoffsalzen und ihre Uebergänge erfolgen so: Aus dem Farbstoffsalz entsteht durch 1 Mol. Gew. Natron primär die echte Farbammoniumbase (1); dieselbe isomerisirt sich in wässriger Lösung langsam zur Pseudoammoniumbase (2) und anhydrisirt sich durch überschüssiges Alkali rasch zur Imidbase (3), die sich wiederum langsam zur Pseudoammoniumbase hydratisirt:

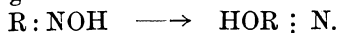


1) A. Hantzsch u. seine Schüler l. c. Ber. **33**, 278, 752, 1900.

2) Vgl. G. v. Georgievics, Sitzb. Akad. Wiss. Wien **109**, II, 301, 1900; Wien. Monatsch. **21**, 407, 1900; H. Weil, Ber. **33**, 3141, 1900.

Man kann die Farbstoffbasen in zwei Klassen theilen¹⁾:

1. Umlagerungsfähige Farbstoffbasen. Diese gehen mehr oder weniger rasch aus dem Zustande des Ammoniumhydrates in den des Karbinols, der Pseudoammoniumbase, über. Hierher gehören erstens die Basen der Triphenylmethan- und Diphenylmethanreihe, wie Krystallviolett, Pararosanilin, Brillantgrün und Auramin, zweitens gewisse Azoniumfarbstoffe, nämlich die Rosindone, Rosinduline, und endlich das Flavindulin. Die Basen aller genannten Farbstoffe sind so konstituiert, dass sie dem Bestreben des abdissoziirten Ammoniumhydroxyls, sich an eine andere Stelle im Molekül, nämlich am Kohlenstoff oder ein anderes Stickstoffatom, wie beim Rosindulin, festzusetzen, unter Atomverschiebung willfahren können.



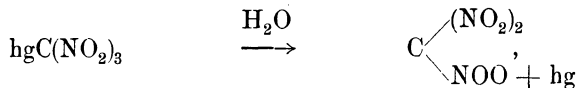
Sie zeigen deshalb in wässriger Lösung eine mehr oder minder rasch bis (fast) auf Null sinkende Leitfähigkeitsabnahme.

2. Nichtumlagerungsfähige Farbstoffbasen. Sie können dem Wanderungsbestreben des Hydroxyls deshalb nicht genügen, weil sie in keine isomere Form (mit anderer Stellung des Hydroxyls) umstellbar sind, und bleiben deswegen als Ammoniumhydrate von der Stärke des Kalis in wässriger Lösung bestehen, falls sie sich nicht anderweitig zersetzen.

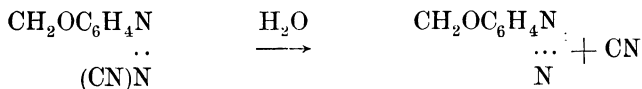
Hierher gehören die Basen der Safranine und Thiazime (Gruppe des Methylenblaus).

Als Pseudosalze sehen A. Hantzsch und M. Kalb²⁾ solche organischen Verbindungen an, die in den dissociirend wirkenden Lösungsmitteln vom Wassertypus, hauptsächlich aber in Wasser selbst sich isomeriren, aber nur unter gleichzeitiger Ionisation mehr oder minder vollständig sich zu den strukturverschiedenen Ionen der im festen Zustande nicht beständigen echten Salze umwandeln. Der aus der Leitfähigkeit zu ermittelnde Dissociationsgrad giebt somit in verdünnten wässrigen Lösungen gleichzeitig auch den Ionisationsgrad an.

a) Quecksilbernitroform.³⁾



b) Anisolsyndiazocyanid.

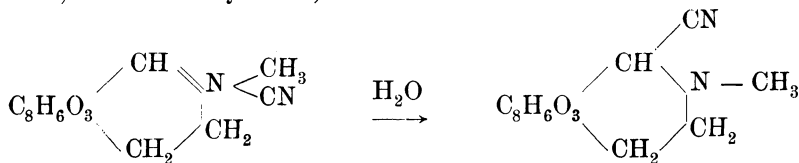


1) A. Hantzsch u. G. Osswald, Ber. **33**, 278, 1900.

2) A. Hantzsch u. M. Kalb, Ber. **33**, 2201, 1900.

3) H. Ley u. H. Kissel, Ber. **32**, 1357, 1899.

e) Kotarnincyanid¹⁾.



Unterscheidung zwischen tautomeren Formen.

In der vorher erwähnten zusammenfassenden Darstellung über Tautomerie giebt W. Wislicenus noch folgende Methoden an, die zu Unterscheidungen zwischen den verschiedenen tautomeren Formen dienen können:

1. Physikalische Methoden:

- a) Molekularrefraktion (Brühl);
- b) Molekularrotation, aus der Drehung der Schwingungsebene des polarisirten Lichtes im magnetischen Feld (W. H. Perkin sen.);
- c) auswählende Absorption des Lichtes, d. i. Farbe;
- d) molekulare Lösungsvolumen (J. Traube);
- e) anormale Absorption für schnelle elektrische Schwingungen, (Drude, Kauffmann).

2. Chemische Reaktionen (wenig vertrauenswürdig):

- a) Eisenchloridreaktion zeigt das Verhalten von OH an. Trotzdem der Acetessigester fast nur Ketoform enthält, zeigt sich doch starke Eisenchloridreaktion infolge von Umwandlung der Keto in Enolform durch FeCl₃;
- b) das gleiche gilt für Phenylhydrazin und Hydroxylamin;
- c) Metallverbindungen wie Ersatz des H durch Me.

5. Stereoisomerie.

Eine Isomerie, bei der sich die beiden Körper durch verschiedenartige räumliche Anordnung unterscheiden, nennt man Stereoisomerie. Diese Art der Isomerie hat den ersten Impuls zur Begründung der Stereochemie gegeben; sie war es, die Pasteur veranlasste, eine verschiedene Struktur der Weinsäure anzunehmen, in der Art, dass die eine Form das Spiegelbild der andern darstellte; durch diese geometrische Isomerie wurden Le Bel und van't Hoff veranlasst, die Werthigkeiten eines Kohlenstoffatoms nach den Ecken eines Tetraeders zu verlegen, nachdem J. Wislicenus bereits früher darauf aufmerksam gemacht hatte, dass gewisse

¹⁾ M. Freund, Ber. **33**, 380, 1900.

von ihm beobachtete Unterschiede einiger Verbindungen, nur durch Zurückführung auf verschiedene Raumverhältnisse erklärlich seien.

Die hier zu besprechenden Verbindungen lassen sich nun in folgenden Abtheilungen unterbringen:

A. Stereoisomerie am Kohlenstoffatom:

- a) Asymmetrisches Kohlenstoffatom;
- b) Aethylenbindung;
- c) Ringförmige Bindung.

B. Stereoisomerie bei Stickstoffverbindungen:

- a) Beim dreiwertigen Stickstoffatom;
- b) beim fünfwerthigen Stickstoffatom;
- c) bei Verbindungen mit der Gruppe $C = N$;
- d) bei Verbindungen mit der Gruppe $-N = N-$.

C. Asymmetrisches Sauerstoff-, Schwefel- und Zinnatom.

D. Metallammoniakverbindungen.

A. Asymmetrisches Kohlenstoffatom.

Die von van't Hoff aufgestellte Theorie von dem asymmetrischen Kohlenstoffatom ist von weittragender Bedeutung geworden, indem sie es gestattet die Gesamtheit der optisch aktiven, d. h. der die Polarisationsebene des Lichtes drehenden organischen Verbindungen von einem Gesichtspunkte aus aufzufassen. Sie darf ferner als wesentlichste Stütze der Hypothese von der Tetraëderform des Kohlenstoffatoms angesehen werden und kann in der Uebertragung auf andere Atome mit gleicher oder ähnlicher Asymmetrie noch von ausserordentlich weitgehendem Einfluss werden.

Hat man drei verschiedenartige Substituenten an einem Kohlenstoffatom, so ist nur ein Derivat möglich. Wie man auch unter der Annahme der Tetraëderform die Substituenten am Kohlenstoffatom anordnen mag, immer kann man durch Drehen des Gesamtbildes die Lage der Substituenten auf eine einzige zurückführen.

Anders liegt die Sache bei vier verschiedenen Substituenten. Hier ist in der That die Anordnung in zwei von einander verschiedenen Arten möglich, wie beifolgende Figuren zeigen (Fig. 131).

Wie wir auch die beiden Tetraëder drehen mögen, sie lassen sich nicht in dieselbe Lage bringen. Die Reihenfolge von $R_2R_3R_4$ in I ist immer nach der entgegengesetzten Seite gerichtet wie bei II, bei welchem sie in der Reihe $R_2R_4R_3$ auf einander folgen. Bei vier Substituenten können wir also zwei verschiedene Formen darstellen, von der die eine das Spiegelbild der andern ist. Eine Symmetrieebene ist nicht mehr vor-

handen. Wir haben es mit einem sog. asymmetrischen Kohlenstoffatom zu thun, dessen Definition folgendermassen lautet:

Ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen solche Verbindungen, bei denen vier verschiedene Substituenten vorhanden sind. Es existiren demgemäss zwei verschiedene Formen, von denen eine das Spiegelbild der andern ist.



Fig. 131.

Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom wirken auf die Polarisationsebene des Lichtes ein. Die eine Form dreht dieselbe nach rechts, die andere nach links. Die Grösse der beiderseitigen Drehung ist gleich, so dass also gleiche Theile der Rechts-Formen = d-Formen von dextrogyr und Links-Formen = l-Formen von laevogyr in einer Lösung zugleich vorhanden, als Endeffekt gar keine Drehung bewirken.

Es kommt ganz auf die Stellung der Substituenten des asymmetrischen Kohlenstoffatoms an, ob die betreffende Substanz nach links oder nach rechts dreht. Eine Regel hat sich hier noch nicht feststellen lassen, ebenso wenig wie über die Grösse des Drehungswinkels in bezug auf seine Abhängigkeit von der Grösse oder dem Gewicht der Substituenten. Ein derartiger Versuch ist von Ph. A. Guye sowie gleichzeitig von Crum Brown 1890 gemacht worden, man kann jedoch nicht behaupten, dass derselbe als gelungen anzusehen wäre. Anscheinend sind es, wie auch Guye findet, nicht die Massen der vier Substituenten allein, sondern auch ihre verschiedenen Entfernungen vom Kohlenstoffatom, die Wirkungen, welche sie auf einander ausüben, und endlich die Natur der Elemente, welche ihren Einfluss auf die Grösse und den Sinn der Rotation bedingen.

Derartige optische Aktivität zeigt sich ausser bei den Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom auch noch bei Krystallen und zwar an solchen Krystallen, die gewisse enantiomorphe Formen zeigen, wie z. B. beim Quarz.

Wir wissen aus Erfahrung, dass die Krystalle mit der auf einer Seite angeordneten tetartoëdrischen Fläche die Polarisationsebene nach links drehen, die anderen nach rechts.

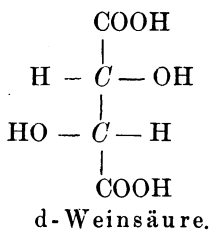
Solche enantiomorphe Formen existiren nun auch bei den krystallisirenden Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom. Bereits

Pasteur wies darauf hin, dass sich auf diese Weise aus einem Gemische von d- und l-Weinsäure in Form ihrer Salze, die rechts- und linksdrehenden Formen durch Auslese von einander trennen lassen. Er brachte bereits damals die Erscheinung der optischen Aktivität bezw. die verschiedenartige Richtung der Drehung der beiden Formen mit einer gewissen Asymmetrie im Aufbau des Moleküls in Beziehung.

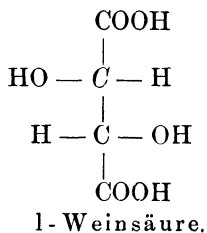
Man unterscheidet Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom von solchen mit mehreren. Diejenige Form, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, und in der gleiche Theile von d- und l-Verbindung vorhanden sind, die also optisch inaktiv ist, bezeichnet man mit para oder iso. Die Vorsilbe para ist schlecht gewählt, da wir hiermit auch bestimmte Formen der Benzolderivate bezeichnen.

Entsprechend den bei den Weinsäuren beobachteten Verhältnissen, bei welchen zwei asymmetrische Kohlenstoffatome vorkommen, kann man vier verschiedene Typen unterscheiden.

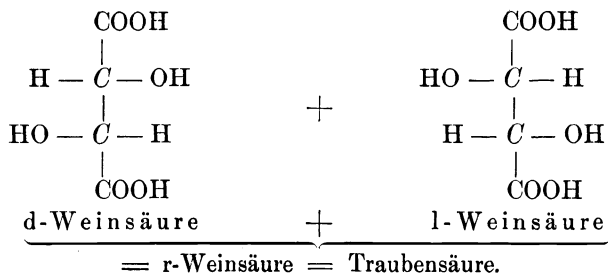
a) Rechts- oder d-Weinsäure, bei welcher die Anordnung an beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen die gleiche ist, so dass sie sich in ihrer Wirkung auf die Polarisationssebene verstärken. Sie lässt sich durch folgende Konfiguration wiedergeben:



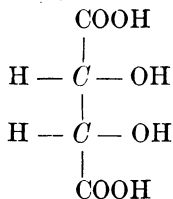
b) Links- oder l-Weinsäure hat die entgegengesetzte Anordnung der Substituenten wie die d-Säure und lässt sich durch folgende Formel wiedergeben:



c) Traubensäure oder Racemische = r-Form der Weinsäure enthält gleiche Theile von d- und l-Form in Art einer Verbindung, die optisch inaktiv aber zerlegbar ist. Sie kann durch folgende Formel wiedergegeben werden:

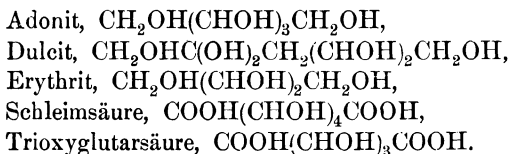


d) Mesoweinsäure enthält die Substituenten an den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen verschieden angeordnet. Sie ist nicht mehr zerlegbar in zwei verschiedene Formen. Sie ist aber optisch inaktiv, weil sich die Wirkungen der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome aufheben:



Mesoweinsäure.

Der der Mesoweinsäure entsprechende Typus der nicht spaltbaren Form tritt ausserdem noch auf bei:



Bei Adonit und Trioxylglutarsäure ist das mittelste Kohlenstoffatom nicht mehr asymmetrisch, weil zwei gleichartige Substituenten vorhanden sind.

Für die Zerlegung in die optisch aktiven Formen bei den racemischen Verbindungen wie der Traubensäure sind verschiedene Methoden in Gebrauch, die alle von Pasteur zuerst angewendet worden sind.

a) Die Auslese der enantiomorphen Formen, welche bereits vorher erwähnt worden ist. Dieselbe bedingt aber eine vorherige Spaltung der racemischen Form und ist an einen bestimmten Umwandlungspunkt¹⁾ geknüpft, der z. B. für Ammonium-Natriumracemat bei 28° liegt. Man erhält, je nachdem man die Krystallisation oberhalb oder unterhalb jener Grenztemperatur erfolgen lässt, das traubensaure Salz oder

1) van't Hoff u. Deventer, Zeitschr. physik. Ch. 1, 173, 1887.

Tartrate. Die Methode ist verwendbar für Traubensäure, Milchsäure, Asparagin und das Lakton der Gulonsäure.

b) Mit Hilfe optisch aktiver Verbindungen wie der Basen Cinchonin, Chinin und Strychnin lassen sich Salze herstellen, die infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit eine Trennung durch Krystallisation ermöglichen. Man erhält dann die einzelnen Bestandtheile durch Zerlegung der betreffenden Salze. Wie die Traubensäure verhält sich auch die Monamidopropionsäure, deren Zerlegung E. Fischer¹⁾ gelang. Zunächst wurden die Amidosäuren benzoylirt und diese Derivate durch Einwirkung optisch aktiver Alkaloide in Salze verwandelt und diese zerlegt. Ebenso konnten auf diese Weise getrennt werden die r-Formen von Alanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure und Tyrosin, also einige wichtige Spaltungsprodukte des Eiweisses.

c) Die Einwirkung von Spalt-Pilzen, indem dieselben häufig nur auf eine Form einwirken, die andere aber unberührt lassen. Als Beispiel sei das Verhalten von *Penicillium glaucum*, dem gewöhnlichen Schimmelpilz, gegeben, der sich gegenüber verschiedenen racemischen Verbindungen folgendermassen verhält:

Aufgezehrt werden:	Es bleiben:
d-Weinsäure (COOH(CHOH) ₂ COOH)	l-Weinsäure.
d-sek. Amylalkohol (CH ₃ . CHOH . C ₃ H ₇)	l-sek. Amylalkohol.
d-Propylenglykol (CH ₃ CHOHCH ₂ OH)	l-Propylenglykol.
d-Glycerinsäure (COOH . CHOHCH ₂ OH)	l-Glycerinsäure.
l-prim. Amylalkohol (CH ₂ OHCH(CH ₃)(C ₂ H ₅)	d-prim. Amylalkohol.
l-Mandelsäure (C ₆ H ₅ CHOHCOOH)	d-Mandelsäure.
l-Milchsäure (CH ₃ CHOHCOOH)	d-Milchsäure.

Dagegen zehrt *Saccharomyces ellipsoideus* die d-Mandelsäure auf, und es bleibt die l-Form.

Auch in den Zellen der höheren Pflanzen wird häufig nur eine Modifikation erzeugt, wie die Bildung des aktiven Zuckers, aktiver Terpene, Alkaloide und Eiweisskörper zeigt.

Die Trennung der beiden Formen mit Hilfe der Spaltpilze scheidert häufig daran, dass die gebildeten Substanzen den Lebensprocess der Spalt-

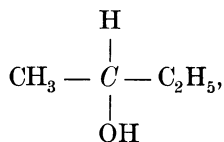
1) E. Fischer, Ber. **32**, 2451, 1899.

pilze hemmen bezw. gänzlich aufheben, wodurch die Spaltung nur unvollständig vor sich gehen kann.

Nachstehend seien nun die wichtigsten Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen aufgeführt. In der Formel ist das betreffende asymmetrische Kohlenstoffatom gegenüber den andern durch Schrägstellung ausgezeichnet = *C*.

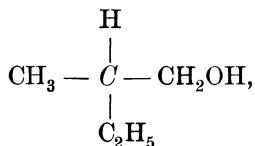
Verbindungen mit **einem** asymmetrischen Kohlenstoffatom.

1. 1-Methyläthylkarbinol = 1-Butanol sek. Butylalkohol,



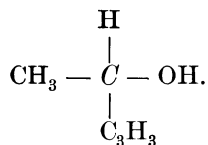
ist der theoretisch einfachste Repräsentant, entsteht durch Pilzwucherung, aus sekundärem inaktiven Butylalkohol.

2. d- und l-Amylalkohol, 1-Methyläthylkarbinol

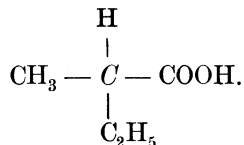


kommt im Gährungsamyalkohol vor.

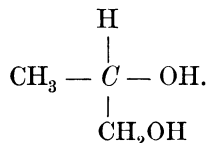
2a. Sek. Amylalkohol = Methylpropylkarbinol,



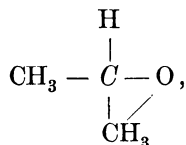
3. d-Valeriansäure, d-Aethylmethylelessigsäure,



4. Propylenglykol (l-Form bekannt),

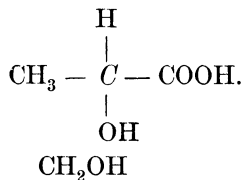


5. Propylenoxyd,



wichtig wegen der zu besprechenden zweiten Form der optisch aktiven Aepfelsäure, da hier die Drehung aufgehoben ist.

6. Milchsäure = Oxypropionsäure = Aethylenmilchsäure,



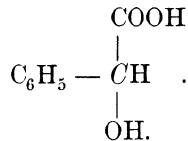
Die Aethylenmilchsäure, CH_2 , ist nicht optisch aktiv.

Die d-Form wird auch Fleischmilchsäure oder Paramilchsäure genannt. Der Ausdruck Para dürfte aber zu Verwechslung führen, da er die inaktive zerlegbare Form bezeichnet, und muss deshalb aufgegeben werden (Bischoff). J. Wislicenus fand 1869, dass die Fleischmilchsäure im Gegensatz zu der Gährungsmilchsäure optisch aktiv und zwar rechtsdrehend ist, während ihre Salze die Linksdrehung zeigen, eine Erscheinung, die häufig gefunden wird. Auf Grund seiner sehr umfassenden Untersuchungen gelangt Wislicenus zu dem Schlusse, „dass vorläufig keine Thatsache vorliegt, welche dazu zwingt, der Para- oder Fleischmilchsäure eine andere Strukturformel als der Gährungsmilchsäure zu geben. Wird einmal die Möglichkeit gleich zusammengesetzter, strukturidentischer, aber in ihren Eigenschaften etwas abweichender Molekeln zugegeben, so kann dieselbe nicht wohl anders als durch die Annahme erklärt werden, dass die Verschiedenheit nur in einer verschiedenartigen räumlichen Lagerung der gleichbleibenden Reihenfolge mit einander verbundener Atome beruhe.“ Die Bedeutung dieser im Wortlaut wiedergegebenen Sätze wird dadurch offenbar, wenn man berücksichtigt, dass gerade hierdurch van't Hoff zu seinen Gedanken über die Anordnung der Kohlenstoffvalenzen im Raume ange-regt wurde.

Nicht unerwähnt mag bleiben, dass bei der d-Form die wässrige Lösung eine mit der Zeit zunehmende spezifische Rotation zeigt, dass selbst bei verdünnten Lösungen das der d-Form entsprechende linksdrehende Milchsäureanhydrid existenzfähig ist und erst bei längerem Stehen in die rechtsdrehende Säure sich umwandelt.

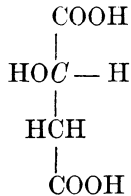
Dann beobachtete Wislicenus eine mit dem Zusatze neuen Wassers sich vermindernde Drehung. Diese Erscheinung wird wohl ihren Grund in der mit der Verdünnung zunehmenden Dissociation der Säure in Ionen haben, wobei die dissociirte Säure sehr wohl entsprechend den Anhydriden und Salzen der Milchsäure eine entgegengesetzte optische Aktivität besitzen kann.

7. Mandelsäure,



l aus Amygdalin,

d aus i durch *Penicillum glaucum*.

8. Aepfelsäure. $\text{COOH} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{COOH}$ 

l-, d- und i-Form bekannt.

Zunächst fanden hier Verwechslungen statt, indem Pasteur die l-Form als d bezeichnete, da er beobachtete, dass sie rechtsdrehend sei.

Erst Schneider bemerkte, dass auch die Rotation dieser Säure durch sehr geringe Substanzmengen anderer Körper, wie Säure etc. beeinflusst wird, so dass die optische Drehung eine entgegengesetzte wird.

Wie schon erwähnt, sind sämmtliche nach der bisherigen Annahme möglichen Formen der Aepfelsäure bekannt. Die d-Form kommt hauptsächlich in den Früchten der verschiedenen Sorbusarten, den Vogelbeeren, vor. Schon längere Zeit ist nun nachgewiesen, dass sich auch in den Crassulaceen eine Aepfelsäure findet, die nach früheren Untersuchungen mit der Vogelbeersäure identisch sein sollte. Neuerdings hat diese Crassulaceensäure eine weitere Untersuchung durch J. H. Abersson²⁾ erfahren, nachdem schon A. Meyer³⁾ und E. Schmidt⁴⁾ darauf hingewiesen hatten, dass hier ein Isomeres der Aepfelsäuren vorliege.

Abersson, der diese Angelegenheit von neuem untersuchte, machte folgende Mittheilungen über die hier obwaltenden Unterschiede:

1) Braconnot, Ann. de chim. et phys. [2], 8, 149.

2) J. H. Abersson, Ber. **31**, 1432, 1898; vgl. auch P. Walden, Ber. **32**, 2706, 1899.

3) A. Meyer, Landwirthwirtschl. Versuchstationen 1878, 289.

4) E. Schmidt, Archiv. f. Pharm. (3), **24**, 535.

Vogelbeersäure:

- a) Kann krystallisirt erhalten werden.
- b) Giebt leicht ein saures Ca-salz.
- c) Giebt sehr leicht ein saures Ammoniumsalz.
- d) Bildet bei Esterificirung leicht Fumarsäureester.
- e) Lenkt in verdünnter wässriger Lösung die Polarisationsebene nach links ab. In Acetonlösung ebenfalls nach links.
- f) Die überwiegende Zahl der Salze dreht rechts.
- g) Die Säure bildet keine laktonartigen Anhydride.
- h) Durch trockene Destillation entsteht nur Fumar- und Maleinsäure.
- i) Durch Reduktion mittels HI entsteht Bernsteinsäure.
- k) Das normale Ca-salz setzt sich beim Kochen krystallinisch ab, bei Abkühlung löst es sich nicht.

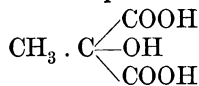
Crassulaceensäure:

- a) Krystallisirt nicht.
- b) Giebt schwer ein saures Ca-salz.
- c) Giebt kein saures Ammoniumsalz.
- d) Giebt leicht Ester, aber keinen Fumarsäureester.
- e) Lenkt in verdünnter wässriger Lösung die Polarisationsebene nach rechts. Dreht nach Trocknen und Lösen in Aceton nach links.
- f) Die Salze drehen links.
- g) Die Säure bildet laktonartige Anhydride wie die Milchsäure.
- h) Durch trockene Destillation entsteht eine kleine Menge Fumar- und Maleinsäure; der grösste Theil destillirt als Anhydrid über; auch findet eine Zersetzung statt, wodurch CO₂, etwas CO und Anhydrid gebildet werden.
- i) Durch Reduktion mittels HI entsteht Bernsteinsäure.
- k) Das normale Ca-salz fällt beim Kochen amorph aus, beim Erkalten löst es sich leicht.

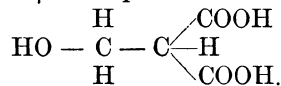
Diese Zusammenstellung zeigt deutlich, dass hier Unterschiede vorhanden sind, die nur durch die Annahme verschiedener Konfiguration erklärt werden können.

Neben der Aepfelsäure sind noch folgende isomeren Formen bekannt:

α -Isoäpfelsäure.



β -Isoäpfelsäure.



Diese beiden Säuren besitzen jedoch kein asymmetrisches Kohlenstoffatom, sie sind nicht optisch aktiv und kommen deshalb in unserem Falle nicht in Betracht.

„Wenn man (E. Schmidt) die untersuchte Säure wirklich als eine Aepfelsäure ansprechen muss, wie man wohl veranlasst sein sollte aus

der Zusammensetzung der Calciumsalze und des Silbersalzes zu vermuthen, so stimmt dieselbe mit keiner der bisher bekannten Aepfelsäuren. Die gewöhnliche Aepfelsäure ist in den drei von der van't Hoff-Le Bel'schen Theorie geforderten Isomeren bekannt. Van't Hoff und Wislicenus nehmen an, dass bei einfach gebundenen Kohlenstoffatomen eine freie Rotation um die sie verbindende Axe besteht. Nach Wislicenus wird die chemische Affinitätswirkung eines Atoms nicht vollständig durch die Bindung an ein Kohlenstoffatom erschöpft, sondern kann sich noch auf andere, wenn auch nicht direkt verbundene Atome desselben Moleküls erstrecken. Dadurch wird die Rotation der Kohlenstoffatome beeinflusst werden, wodurch die mit den grösseren Affinitäten auf einander wirkenden Elementaratome sich möglichst nähern. Diese Lage wird durch Wislicenus die meist begünstigste genannt; doch wird sie nicht als absolut stabil betrachtet.“

„Wärmestösse von geringer Intensität werden nur Schwingungen der Systeme, energischere Stösse, welche die richtenden Anziehungen zu überwinden vermögen, werden Rotationen des einen Systems gegen das andere zur Folge haben. Wenn die Wärmestösse zu wirken aufhören, kehren die Systeme wieder in die begünstigte Lage zurück.“

„Mehrere Forscher¹⁾ bezweifeln heutzutage die freie Rotation der Systeme um die sie verbindende Axe. Die Aenderung der Aepfelsäure beim Erhitzen liefert ein schönes Beispiel für die Theorie. Zwischen 100 bis 150° entsteht aus Vogelbeerensäure ausschliesslich Fumarsäure, vollständig übereinstimmend mit der für Aepfelsäure durch Wislicenus angenommenen Konfiguration. Fig. 132.

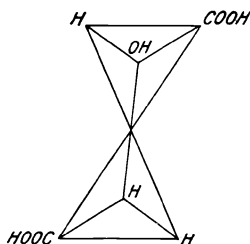


Fig. 132.

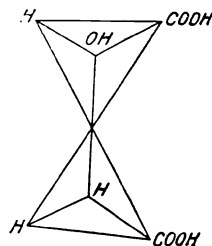


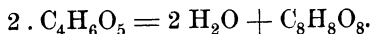
Fig. 133.

Durch plötzliches Erhitzen auf 180° wird ein Theil der Moleküle durch Drehung in die weniger bevorzugte Lage (Fig. 133) gebracht, und nun entsteht neben Fumarsäure auch die aus Konfiguration 133 sich bildende Maleinsäure.

1) Ann. d. Ch. **258**, 180; Ber. **23**, 2079; Zeitschr. physik. Ch. **5**, 408.

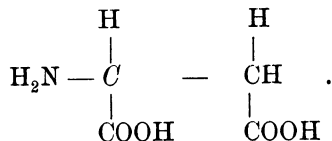
Ausser Konfiguration II wird auch die Konfiguration gebildet werden können, bei der sich Hydroxyl und Karboxyl gegenüberstehen.

In dieser Lage könnte Wasser nicht in der Weise austreten, dass eine doppelte Bindung entsteht; die Anhydridbildung findet deshalb aus zwei Molekülen statt.



Mit dieser Annahme, dass die Crassulaceensäure diese Konfiguration hat, fällt die freie Rotation um die Verbindungsaxe wenigstens für ganz bestimmte Verbindungen. Für welche von diesen man dies annehmen müsse, kann erst durch weitere Untersuchungen festgestellt werden.

9. Asparaginsäure.



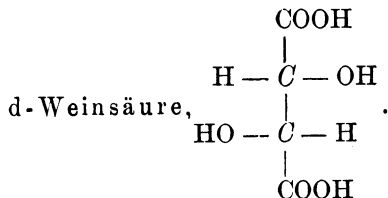
10. Asparagin.



Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

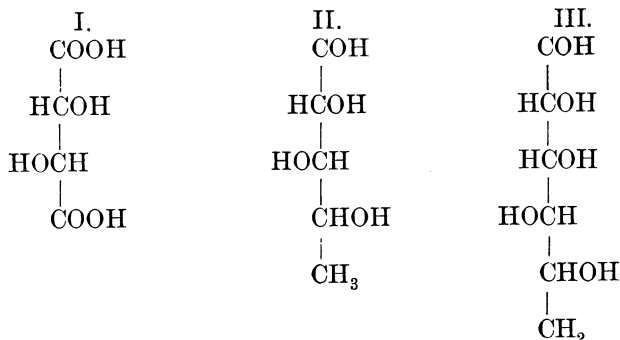
1. Weinsäure. $\text{COOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{COOH}$.

Bereits vorher habe ich erwähnt, dass bei Verbindungen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen vier isomere Verbindungen existenzfähig sind.



E. Fischer¹⁾ hat nachgewiesen, dass der d-Weinsäure diese Konfiguration zukommt. Ausgehend von der Rhamnose, einer bestimmten Zuckerart, deren Konfiguration III

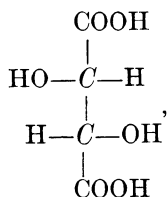
¹⁾ E. Fischer, Sitzber. kgl. pr. Akad. d. Wiss. 1896; Chem. Centralbl. 1896, I, 953.



durch frühere Untersuchungen von E. Fischer festgestellt war, gelang es demselben, diesen Zucker in eine Methyltetrose II umzuwandeln und aus dieser durch Oxydation mit HNO_3 d-Weinsäure zu erhalten.

Bei der d-Weinsäure folgen sich also in beiden Kohlenstoffen die Gruppen H, COOH, OH in derselben Reihenfolge und Richtung.

Bei der l-Weinsäure,



ist die Reihenfolge dieselbe, aber die Richtung umgekehrt.

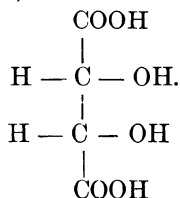
Traubensäure. Ueber das optische Verhalten berichtet bereits Pasteur¹⁾, dass die wässerigen Lösungen sowohl der Säure als auch ihrer Salze ohne Wirkung auf das polarisirte Licht sind.

Die Traubensäure, die ja aus gleichen Theilen d- und l-Weinsäure zusammengesetzt ist, kann durch Krystallisation des Natronammoniak- oder Natronkalisalzes oder durch Krystallisation der Traubensäure mit optisch aktiver Substanz oder durch die Thätigkeit von Mycelpilzen in ihre optischen aktiven Komponenten zerlegt werden, wie dies ebenfalls bereits von Pasteur in seinen klassischen Arbeiten²⁾ „Ueber die Asymmetrie bei natürlich vorkommenden organischen Verbindungen“, 1860 gezeigt worden ist.

1) Pasteur, (Biot. C. r. **29**, 433.

2) Vgl. Ostwald's Klassiker Nr. 28.

Inaktive Weinsäure, Mesoweinsäure.



Hier folgen sich die an den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen haftenden Gruppen in umgekehrter Reihenfolge, so dass sie sich in ihrer Wirkung auf den polarisirten Lichtstrahl gegenseitig aufheben. Diese Säure kann also nicht durch irgend welche Mittel, wie bei der Traubensäure, in aktive Komponenten gespalten werden, wie dies theilweise ebenfalls schon durch Pasteur gezeigt worden ist.

2. Zuckerreihe.

„(E. Fischer, Ber. **23**, 2114.) Für das Studium der chemischen Prozesse im Thier und Pflanzenkörper ist nächst den Eiweisskörpern keine Gruppe von Kohlenstoffverbindungen so wichtig, wie die Kohlenhydrate, und als Nahrungsmittel nehmen sie unstreitig die erste Stelle ein. Wegen ihrer hervorragenden praktischen Bedeutung sind sie denn auch von den ersten Anfängen der Chemie bis auf unsere Tage der Gegenstand zahlloser Untersuchung gewesen. Wenn trotzdem die Kenntniss dieser Körperklasse im Vergleiche zu anderen Gebieten unserer Wissenschaft recht lückenhaft geblieben ist, so liegt das zumeist an den eigenthümlichen Schwierigkeiten, welche sie durch ihre physikalische Beschaffenheit der experimentellen Behandlung darbieten.“

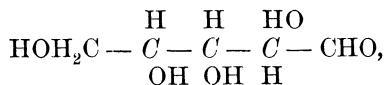
Erst durch die klassischen Arbeiten von E. Fischer, der in dem Phenylhydrazin ein wichtiges Mittel zur Darstellung von charakteristischen Doppelverbindungen der verschiedenen Zuckerarten mit diesem Reagens fand, gelang es auf diesem Gebiete vollständige Klarheit zu schaffen.

Man unterscheidet unter den Zuckerarten, die neben den Alkoholgruppen auch Aldehyd- und Ketongruppen enthalten, demgemäss Aldosen, d. h. solche mit einer Aldehydgruppe, und Ketosen, solche mit einer Ketongruppe.

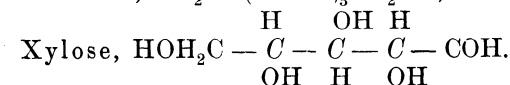
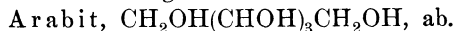
Nach der Anzahl der Kohlenstoffatome unterscheidet man unter den sog. Monosacchariden:

1. **Triosen:** Glycerose, Gemisch von Glycerinaldehyd und Dioxyaceton.

2. **Tetrosen:** Erythrose, wahrscheinlich Gemenge von Aldose und Ketose.

3. **Pentosen:** Arabinose,

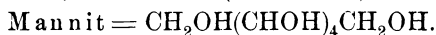
leitet sich von dem fünfwerthigen Alkohol



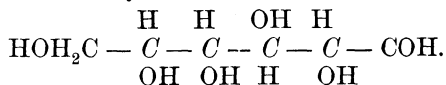
Methylpentose: Rhamnose (Aldose) (siehe S. 580 u. 581).

4. **Hexosen:**

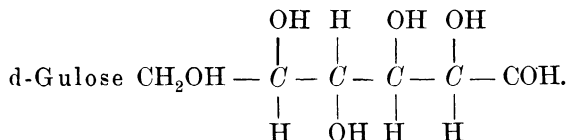
a) d-, l-, i-Glukose (Mannitreihe).



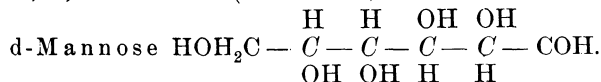
d-Glukose, Glykose, Dextrose, Traubenzucker, Stärkezucker,



b) Gulose.

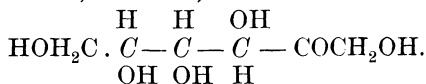


c) d-, l-, i-Mannose (Mannitreihe).



d) Fruktose (Ketose) (Mannitreihe).

d-Fruktose, Lävulose, Fruchtzucker.

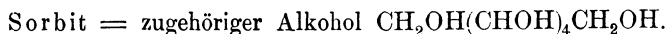


e) Galaktose (Aldose der Dulcitreihe).



d-Form entsteht aus Milchzucker, Agar-Agar.

f) Sorbinose.



g) Formose }
 β -Akröse } Konstitution unbekannt.

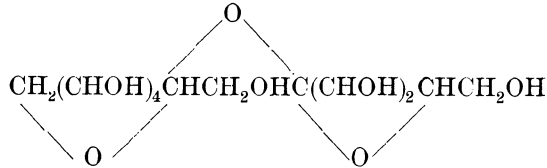
h) Methylhexose: Rhamnohexose, Aldose.

Es folgen dann noch: Heptosen, Oktosen, Nonosen, die aber weniger wichtig sind.

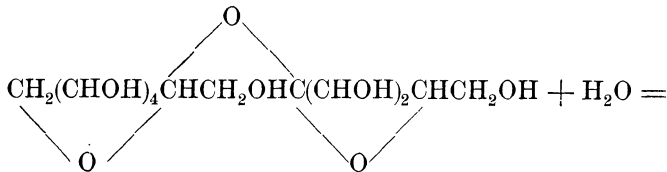
Die Polysaccharide sind aus den Monosacchariden durch Wasserabspaltung entstanden zu denken. Der umgekehrte Vorgang der Spaltung wird Inversion genannt und erfolgt durch Erhitzen mit Säuren, wobei letztere als Katalysator wirken. Die Bezeichnung Inversion rührt daher, dass die rohrzuckerhaltige Lösung vor der Spaltung rechts dreht, nach der Spaltung aber links, indem nach der Spaltung der Drehungswinkel der Lävulose den der in gleicher Menge entstehenden Dextrose überwiegt.

Von den Polysacchariden sind zu nennen:

1. Rohrzucker mit der wahrscheinlichen Formel

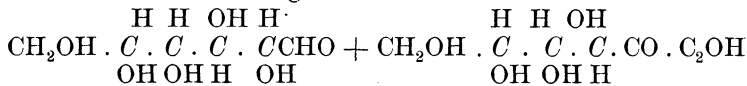


gibt bei der Inversion d-Glukose = Dextrose und d-Fruktose = Lävulose.



Rohrzucker

Drehungswinkel = ca. 60°



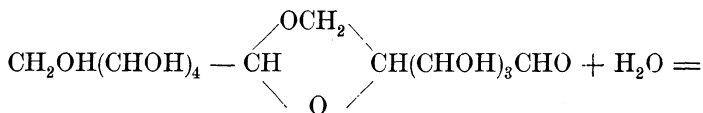
d-Glukose = Dextrose.

d-Fruktose = Lävulose.

(+ 52,50°)

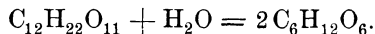
(- 88,13°)

2. Milchzucker, welcher bei Inversion in Dextrose und d-Galaktose zerfällt.

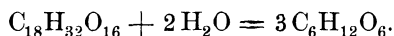


d-Glukose = Dextrose. d-Galaktose.

3. Maltose = Malzzucker zerfällt bei der Inversion in zwei Moleküle Dextrose.

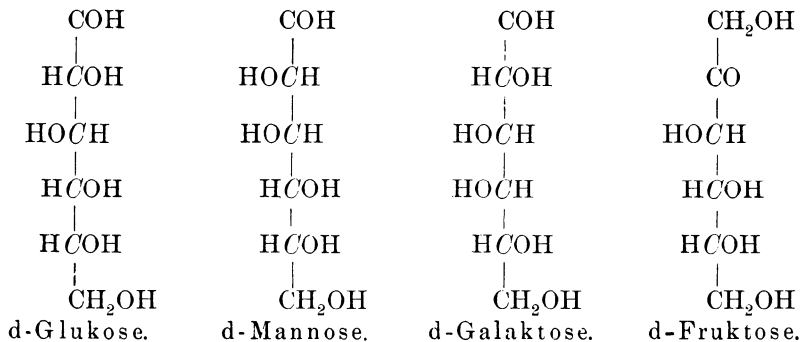


4. Raffinose (Melitriose, Melitose) zerfällt in je ein Molekül Dextrose, Lävulose und Galaktose.



5. Die Trehalose liefert nach Winterstein¹⁾ ausser Dextrose noch einen andern Zucker.

Ueber die Gährfähigkeit der Zucker hat E. Fischer vor kurzem²⁾ eine Uebersicht gegeben. Hiernach kommen unter den Aldosen, der einen Gruppe der Hexosen, nur drei in Betracht, die gährfähig sind, unter den Ketosen, der andern Gruppe, dagegen nur eine. Von den elf bekannteren Aldosen sind also nur drei vergährbar, d-Glukose (Traubenzucker), d-Mannose und d-Galaktose, und von den Ketohexosen, deren Zahl durch die Arbeiten von L. de Bruyn und van Ekenstein in neuester Zeit sehr gewachsen ist, zeichnet sich nur die d-Fruktose durch dieselbe Eigenschaft aus. Dass die optischen Antipoden dieser vier Zucker von der Hefe nicht verändert werden und dass infolge dessen bei der Behandlung der racemischen Verbindungen mit Hefe nur die eine Hälfte verschwindet, entspricht der alten Pasteur'schen Regel. Da für alle Aldohexosen und die Fruktose die Konfiguration des Moleküls im Sinne der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms festgelegt ist, so lässt sich ihr Einfluss auf die Gährbarkeit an der Hand der chemischen Formeln diskutieren. Es wird genügen, dieselben nur für die vier gährbaren Zucker anzuführen:



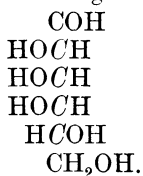
Man ersieht hieraus, dass die d-Fruktose dem Traubenzucker und der Mannose sterisch völlig gleicht; denn an den drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen, welche sie noch enthält, ist die Anordnung genau dieselbe wie bei den beiden andern Zuckern, und diese sterische Verwandtschaft ist offenbar für die Thätigkeit der Hefe massgebend; denn alle bisher geprüften Saccharomyceten, welche alkoholische Gährung erzeugen, verarbeiten diese drei Zucker mit annähernd gleicher Leichtigkeit. Aber auch in chemischen Metamorphosen kommt diese Aehnlichkeit zum Ausdruck, denn Glukose, Mannose und Fruktose konnten durch mehrere

¹⁾ Winterstein, Dingl. polyt. Journ. **301**, 209; Ber. **26**, 3094, 1894.

²⁾ E. Fischer, Zeitschr. physiol. Ch. **26**, 62, 1898.

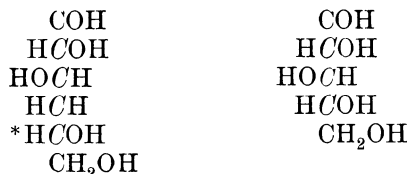
Uebergänge mit einander verknüpft werden. Weiter entfernt sich von ihnen auch in bezug auf die Konfiguration die d-Galaktose. Dem entspricht das Verhalten gegen Hefe; denn sie wird durchgehends langsamer als der Traubenzucker und von einigen Hefearten, wie Sacch. apiculatus und Sacch. productivus, überhaupt nicht vergärrt.“

„Die übrigen, nicht gährbaren Hexosen unterscheiden sich von den vorigen Formen dadurch, dass einzelne oder auch alle Hydrate auf der entgegengesetzten Seite stehen. Wie geringe Verschiedenheiten schon genügen, um die Wirkung der Hefe anzuschliessen, beweist das Beispiel der d-Talose, welche folgende Konfiguration hat:



Sie steht zur d-Galaktose in demselben Verhältniss, wie die Mannose zur Glukose; die Stellung der beiden obersten Hydroxyle ist dieselbe wie in der d-Mannose, die der beiden mittleren die gleiche wie in der Galaktose und die des unteren identisch mit derjenigen der Glukose, Mannose und Galaktose. Wenn trotzdem die d-Talose nicht gährfähig ist, so geht daraus hervor, dass nicht die Stellung der einzelnen Hydroxyle, sondern erst ihre Kombination, d. h. die gesammte Konfiguration ausschlaggebend ist. Ob unter den fünf von der Theorie noch vorgesehenen, aber bisher unbekanntem Aldohexosen gährfähige Formen vorhanden sein werden, lässt sich nicht voraussehen.“

Aehnliche Verschiedenheiten finden statt bei den Glukosiden.¹⁾ So lassen sich die aus dem Traubenzucker ableitenden Glukoside vergären, die von der Xylose nicht, obgleich letzteren nur das mit einem Stern bezeichnete Kohlenstoffatom fehlt.

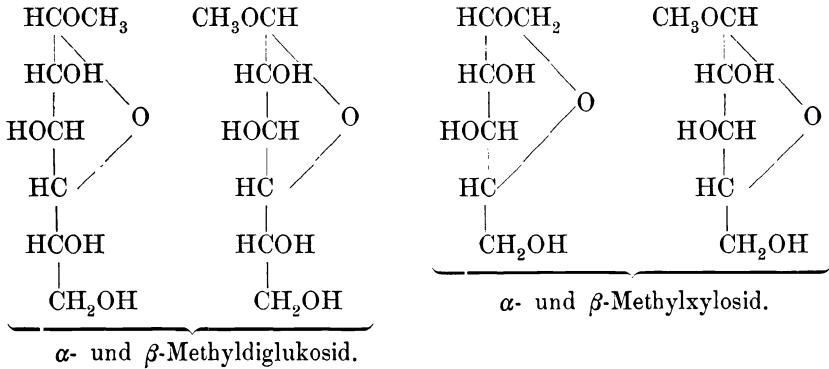


Traubenzucker.

Xylose.

Da nun letzteres offenbar bei der Glukosidbildung keine massgebende Rolle spielt, dieselbe sich vielmehr nach allen bisherigen Erfahrungen an den vier oberen Kohlenstoffatomen des Moleküls vollzieht, so darf man annehmen, dass die Glukosidgruppen bei den Derivaten der Xylose und des Traubenzuckers struktur- und stereochemisch gleichgebaut sind.

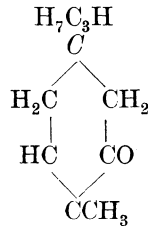
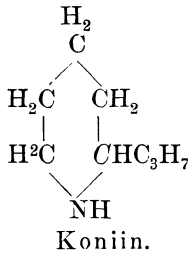
¹⁾ Vgl. E. Fischer, Ber. **27**, 2985, 3475, 1894; **28**, 1429, 1508, 1145, 1895.



„Die Indifferenz der Xyloside gegen Emulsin und Hefenzym zeigt mithin, welche feine Unterschiede für den Angriff dieser Stoffe massgebend sind oder mit andern Worten, wie grob die Vorstellungen noch sind, welche wir trotz aller Fortschritte der Struktur- und Stereochemie von dem Aufbau des chemischen Moleküls haben. Aehnliche Verhältnisse bestehen auch bei den Polysacchariden.“

3. Asymmetrische Verbindungen liegen ferner vor im Terpentiniöl Menthol, Konin, Chinin und anderen Alkaloiden, in Glukosiden und Eiweisskörpern.

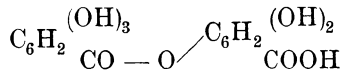
Das asymmetrische Kohlenstoffatom kann nicht nur in eine Kette, sondern auch in einem Ring vorkommen, wie z. B.



Kampher nach Kekulé.

Bisher hat sich immer gezeigt, dass da, wo ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorhanden war, auch optische Aktivität sich zeigte und umgekehrt.

Betreffs des Tannins hatte Günther beobachtet, dass dasselbe eine stark rechtsdrehende Verbindung ist. Nach der auch heute noch allgemein als gültig anerkannten, von Schiff entwickelten Formel



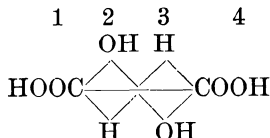
ist es nicht möglich im Tannin ein asymmetrisches Kohlenstoffatom anzunehmen. Schiff selbst konnte die Ergebnisse Günther's nur bestätigen, eine neue Formel mit asymmetrischem Kohlenstoffatom aber nicht aufstellen.

Walden ¹⁾ unterzog verschiedene Tanninsorten umfangreichen Reinigungsverfahren und erhielt die verschiedensten Resultate. Alle Produkte zeigen eine Rechtsdrehung, für die aber die Werthe für $[\alpha]_D$ von $+ 15^\circ$ bis zu 75° schwanken.

Die Resultate führen ihn zu der Ansicht, dass wir noch kein einheitliches Tannin besitzen, dass das Tannin kein chemisches Individuum sei, ja dass das käufliche Tannin nicht einmal ein konstantes Gemisch sei. Er erklärt sich die Aktivität des Tannins als wahrscheinlich durch eine geringe Beimengung aktiver Stoffe bedingt.

Zum Schlusse sei noch die von Maquenne ²⁾ vorgeschlagene ziffernmässige Bezeichnung der Isomeren der aktiven Verbindungen gedacht, welche an Stelle der zu Irrthümern und Druckfehlern oftmals Veranlassung gebenden graphischen Darstellung, wie sie allgemein benützt wird, gesetzt werden soll.

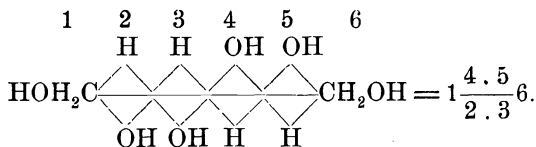
Folgende Beispiele geben eine Erläuterung des Vorschlags. Maquenne schneidet die Molekularformel durch einen wagerechten Strich und bezeichnet die über und unter dem Strich befindlichen C-Atome durch fortlaufende Ziffern. Die Stellung des Hydroxyls wird also durch einen Bruch ausgedrückt, welcher für Rechtsweinsäure $\frac{2}{3}$ ist, da das OH



Rechtsweinsäure.

über dem Strich in der Stellung 2, unter demselben in Stellung 3 ist.

Bequem ist die Art der Benennung für Zuckerarten. So kommt nach diesem System dem Mannit folgende Benennung zu:



Analog gilt für Arabinose die Formel $\frac{3 \cdot 4}{2} \cdot 5$, für gewöhnliche Arabinose $\frac{2}{3 \cdot 4} 5$.

Bei den Substituenten des asymmetrischen Kohlenstoffatoms kommt es darauf an, dass die vier verschiedenen Substituenten nicht in einer

1) P. Walden, Ber. **30**, 3151, 1897.

2) Maquenne, Internat. Congress 1900; Chem. Ztg. **24**, 659, 1900.

Ebene angelagert sind, d. h. dass die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms nicht in einer Ebene angeordnet sind. Dieser Forderung entspricht in glücklicher Weise das Kohlenstofftetraëder.

Nun giebt es noch eine besonders geartete Konfiguration von zwei Doppelbindungen, bei der ebenfalls beim Vorhandensein von vier verschiedenen Substituenten eine Asymmetrie entsprechend der am asymmetrischen Kohlenstoffatom vorhanden ist. Dies ist der Fall bei dem Allylentypus. Nehmen wir vier verschiedene Substituenten an, so haben wir folgende zwei Konfigurationen zu erwarten¹⁾ (Fig. 134):

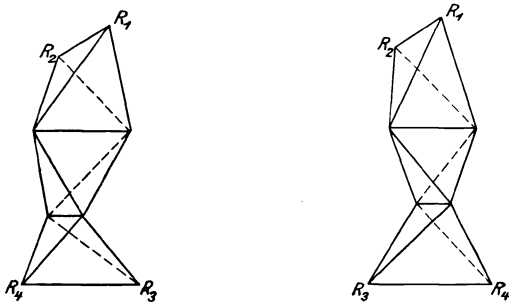


Fig. 134.

Entsprechende Verhältnisse werden sich zeigen, wenn wir an Stelle von zwei Doppelbindungen vier, sechs u. s. w. haben, dagegen nicht bei ein, drei, fünf u. s. w. Doppelbindungen.

Die Asymmetrie am Sauerstoff-, Schwefel- und Zinnatom ist bereits S. 29 besprochen worden.

b) Aethylenverbindungen.

Die zweifache Bindung zwischen zwei Kohlenstofftetraëdern wird durch eine Aneinanderlagerung in zwei Ecken, also in einer Kante wiedergegeben. Aus Gründen der leichteren Beweglichkeit habe ich die Tetraëderkante als mehr oder weniger konkav gekrümmt angesehen. Hierzu kommen noch die Veränderungen, die wir den Ecken zu Theil lassen werden müssen, indem wir die Möglichkeit der Anlagerung von Wasserstoff mit der kugelförmigen Ecke, von Halogenen mit in gleicher Weise ausgebildeten Ecken u. s. w. annehmen müssen, Veränderungen, die in der Annahme von kleinen Aushöhlungen, den Gelenken entsprechend, bestehen mögen, wie ich sie etwa zur Erklärung der Einlagerung der Elektronen (S. 127) annahm.

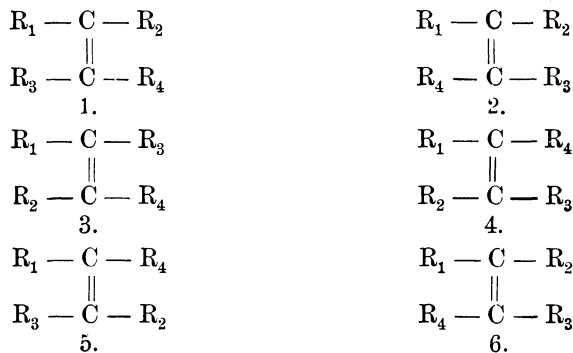
Diese Komplikationen ändern nichts an der eigentlichen Lagerung der Substituenten in bezug auf die Doppelbindung, sie sind aber nothwendig

¹⁾ Vgl. hierzu J. van't Hoff, Lagerung der Atome im Raume. 1894, S. 75.

zum besseren Verständniss der Valenzwirkungen und erleichtern die Auffassung hinsichtlich der Partialvalenzen.

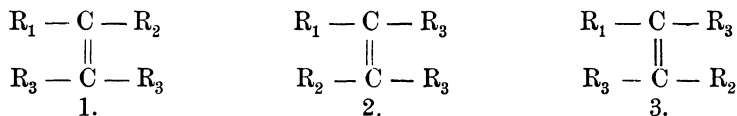
Geben wir also die Doppelbindung durch eine Anlagerung an einer Kante wieder, so lassen sich hier ganz bestimmte Isomeriefälle räumlicher Art unterscheiden, die bei der Aethylenbindung folgendermaßen wiedergegeben werden können:

a) Beim Vorhandensein von vier Arten von Substituenten:



Hier sind also sechs verschiedene Fälle möglich, deren vollständige Verwirklichung bisher in keinem Beispiel bekannt ist. Einzelne Formen sind untersucht worden von α -Chlorkrotonsäure¹⁾, $CH_3CH = CClCOOH$, von β -Chlorkrotonsäure²⁾, $CH_3C(Cl) = CHCOOH$, von α - und β -Bromkrotonsäure, von β -Thioäthyl- und Thiophenylsäure³⁾, $CH_3C(SC_2H_5) = CHCOOH$, von Brommethakrylsäure⁴⁾, $CHBr = C(CH_3)COOH$, von α - und β -Bromzimmtsäure⁵⁾, $C_6H_5CH = CBrCOOH$ und $C_6H_5CBr = CHCOOH$, von α -Chlorzimmtsäure⁶⁾, von Benzallävulinsäure⁷⁾, $C_6H_5CH = C(COCH_3)CH_2COOH$.

b) Beim Vorhandensein von drei Arten von Substituenten:



1) J. Wislicenus, Ber. **20**, 1008, 1887.

2) Mirbach, Ber. **19**, 1384, 1886.

3) F. Autenrieth, Ber. **20**, 1531, 1887.

4) Fittig, Liebig's Ann. **206**, 16.

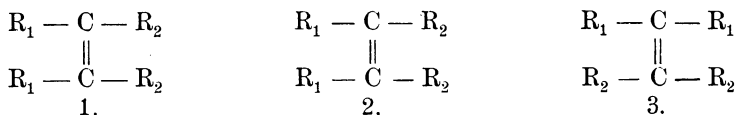
5) Mirbach, Ber. **19**, 1384, 1886; Erlenmeyer, **19**, 1936, 1886.

6) Plöchl, Ber. **15**, 1946, 1882.

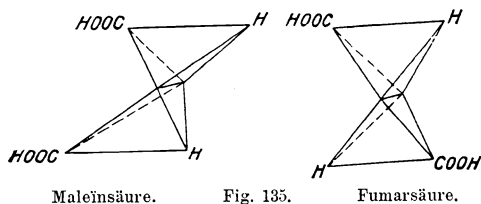
7) Erdmann, Liebig's Ann. **258**, 30.

Hierbei sind drei verschiedene Fälle möglich. Von derartigen Verbindungen sind untersucht worden: Brom-ps.butylen¹⁾, $\text{CH}_3\text{CBr} = \text{CHCH}_3$, Apiol und Isapiol²⁾, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{CH} = \text{CHCH}_3$, Anethol³⁾, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)\text{CH} = \text{CHCH}_3$, Nitrostyrol⁴⁾, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CHNO}_2$, β -Brom- und β -Jodakrylsäure⁵⁾, $\text{CHBr} = \text{CHCOOH}$ und $\text{CHJ} = \text{CHCOOH}$, Tiglin und Angelikasäure⁶⁾, $\text{CH}_3\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$, Hydrosorbinsäure⁷⁾, $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH} = \text{CHCOOH}$, Olein- und Elaïdinsäure⁸⁾, $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}(\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{O}_2)$, Eruka- und Brasidinsäure⁸⁾, $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}(\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{O}_2)$, Zimmt- und Isozimmtsäure⁹⁾, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CHCOOH}$, Dibromzimmtsäure¹⁰⁾, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CBr} = \text{CBrCOOH}$, Kumarsäure¹¹⁾, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})\text{CH} = \text{CHCOOH}$, Citra- und Mesakonsäure, $\text{CH}_3\text{C}(\text{COOH}) = \text{CHCOOH}$.

c) Beim Vorhandensein von je zwei Arten von Substituenten:



Hierbei sind drei verschiedene Fälle möglich, von denen jedoch nur Fall 1 und 2 von hervorragender Wichtigkeit sind, indem hierbei zwei isomere Verbindungen entstehen, die sich durch entgegengesetzte Lagerung der Substituenten an demselben Kohlenstoffatome unterscheiden, während bei Fall 3 die Substituenten je an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind und demgemäss Stereoisomerie nicht mehr möglich ist.



Die in Fall 1 und 2 wiedergegebenen Fälle sind es, die hauptsächlich eine Rolle bei der Stereoisomerie der Aethylenverbindungen spielen.

- 1) Hölz, Liebig's Ann. **250**, 230.
- 2) Ciamician, Ber. **21**, 1621, 1888.
- 3) Beilstein, Ber. **22**, 565, 1889.
- 4) Ber. **19**, 1936, 1886.
- 5) Michael, Ber. **19**, 1285, 1888; Stolz, *ibid.* 542.
- 6) Fittig, Liebig's Ann. **216**, 16.
- 7) Fittig, Liebig's Ann. **200**, 51; Ber. **15**, 618, 1882.
- 8) Holt, Ber. **24**, 4126, 1891.
- 9) Liebermann, Ber. **23**, 141, 1890.
- 10) Roser, Ber. **20**, 1576, 1887.
- 11) Roser, Ber. **20**, 2348, 1887.

Als Grundtypen können die Fumarsäure und Maleinsäure angesehen werden, denen folgende Konfigurationen zukommen (Fig. 135):

Ihrer Konfiguration entsprechend unterscheiden sich die beiden Säuren durchaus von einander. Die Charakteristik dieses verschiedenen Verhaltens wird nur häufig durch Uebergänge getrübt, indem an Stelle des zu erwartenden Reaktionsproduktes das isomere erscheinen kann. Diese Uebergänge finden oft mit grosser Geschwindigkeit statt. So beobachtete van't Hoff¹⁾, dass sich Maleinsäure unter der Einwirkung von Brom und Licht mit ausserordentlicher Geschwindigkeit in Fumarsäure umwandelt.

Daher kommt es auch, dass sich bei der Bromanlagerung an Acetylen-dikarbonsäure nur zu etwa 28 bis 33 % Dibrommaleinsäure bildet und der weitaus grösste Theil des Reaktionsproduktes aus Dibromfumarsäure besteht²⁾. Der Verlauf der Bromirung ist folgender (Fig. 136):

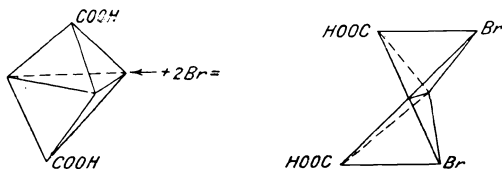


Fig 136.

Dadurch dass sich die Bromatome an der mit einem Pfeilstich versehenen Ecke anlagern, musste also ohne die vorerwähnte Umlagerung nur Dibrommaleinsäure gebildet werden.

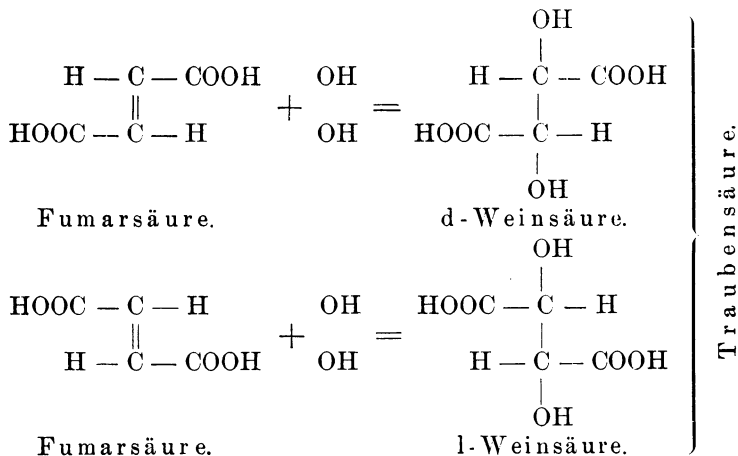
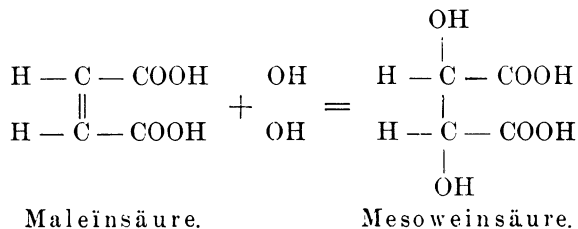
Maleinsäure und Fumarsäure unterscheiden sich noch durch folgende Reaktionen:

- a) Maleinsäure bildet leicht ein Anhydrid, Fumarsäure nicht.
- b) 1 Theil Fumarsäure ist löslich in 148,7 Thln. H_2O bei $16,5^{\circ}$, 1 Theil Maleinsäure ist löslich in 2 Thln. H_2O bei 11° .
- c) Die Dissociationskonstante der Maleinsäure ist gleich 1,17, die der Fumarsäure = 0,093³⁾.
- d) Maleinsäure liefert bei der Oxydation inaktive unspaltbare Meso-weinsäure, Fumarsäure dagegen die zerlegbare Traubensäure.

1) J. H. van't Hoff, Lagerung der Atome im Raume 1894, S. 78.

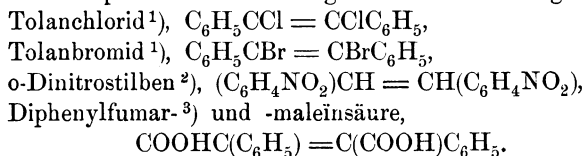
2) J. Wislicenus, Abt. kgl. sächs. Ger. 1887; E. Bandrowski, Ber. **12**, 2122, 1879; F. Michael, Journ. pr. Ch. **46**, 210.

3) W. Ostwald, Zeitschr. physik. Ch. **11**, 380.



e) Maleinsäure geht durch vorsichtiges Erhitzen auf 150° in Fumarsäure über, ebenso durch Einwirkung von Licht und einer Spur Brom.

Aehnliche Verschiedenheiten, wie bei Fumar- und Maleinsäure, finden sich bei den entsprechend zusammengesetzten Verbindungen, wie



C. Stereoisomerie am Stickstoffatome.

Wie schon bei der Besprechung der Atomform des Stickstoffes erwähnt wurde, sind die drei Hauptvalenzen desselben nicht gleichwerthig. Dies ergibt sich aus der Form, es entspricht aber auch den bisher bekannt gewordenen Thatsachen. Da die drei Hauptvalenzen des Stick-

¹⁾ Vgl. Zinin, Ber. **4**, 288, 1871; Limpricht, Ber. **4**, 379, 1871; Blank, Liebig's Ann. **248**, 20.

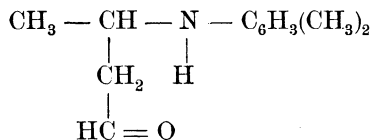
²⁾ Bischoff, Ber. **21**, 2073, 1888.

³⁾ Rügheimer, Ber. **15**, 1625, 1882.

stoffatoms dem geometrischen Fundamentalsatz entsprechend unter der Annahme von Valenzpunkten immer in einer Ebene liegen, so ist hier bei dem dreiwertigen Stickstoff keine Asymmetrie in der Weise wie beim Kohlenstofftetraëder und demgemäss auch keine optische Aktivität zu erwarten.

Ein asymmetrisches dreiwertiges Stickstoffatom kann also nicht in demselben Sinne bestehen wie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, eine Ansicht, die zuerst von Werner¹⁾ befürwortet, nachher aber sowohl von diesem als auch von Hantzsch²⁾ als nicht haltbar zurückgewiesen wurde. Dagegen ist dieselbe von Ladenburg³⁾ für ringförmige Gebilde noch in Betracht gezogen worden.

W. von Miller und J. Plöchl⁴⁾ haben nun Verbindungen hergestellt, die für die Annahme, dass die drei Hauptvalenzen des Stickstoffatoms nicht gleichwertig sind, sprechen. Sie erhielten aus zwei Molekülen Acetaldehyd und einem Molekül Xylidin zwei Körper von gleicher chemischen Zusammensetzung und gleichem Molekulargewicht, die aber verschiedene Krystallform und verschiedenen Schmelzpunkt zeigen. Zunächst wird sich aus einem Molekül Acetaldehyd und einem Mol. asymm. m-Xylidin die Schiff'sche Base $\text{CH}_3:\text{CH}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ gebildet haben, die dann mit einem weiteren Mol. Acetaldehyd zu der Verbindung



in Vereinigung getreten ist. Beide Isomeren, die hierbei auftreten, reduciren ammoniakalische Silberlösung (i. d. Wärme) und zeigen die Reaktion eines sekundären Stickstoffatoms.

Die eine Base schmilzt bei 102°C ., und die betreffenden Krystalle haben eine kurze prismatische Form, welche dem monoklinen System angehört; der isomere Körper schmilzt bei 131°C ., und dessen Krystalle haben eine lange prismatische Form, welche dem triklinen System angehört.

Ausserdem ergeben sich Verschiedenheiten im Verhalten zu Solventien. Während die niedriger schmelzende Base leicht löslich ist in Aether, Benzol, Toluol, ist der höher schmelzende Körper hierin unlöslich.

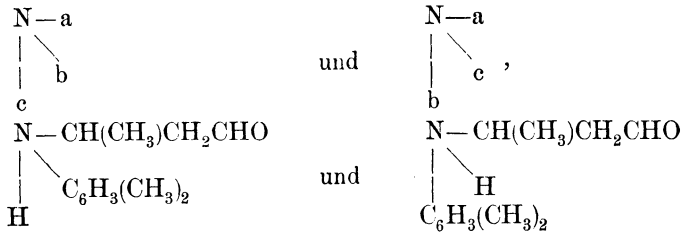
W. von Miller und J. Plöchl suchen die hier obwaltende Isomerie durch folgende Formelbilder wiederzugeben:

1) A. Werner, Vierteljahresschr. Zürich naturw. Gesellsch. Bd. 36.

2) A. Hantzsch, Ber. **24**, 3511, 1891.

3) Ladenburg, Ber. **26**, 862, 1893; **27**, 853, 1894.

4) W. von Miller u. J. Plöchl, Ber. **29**, 1462, 1896.

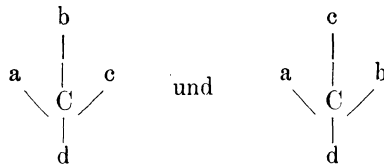


Hierzu ist jedoch zu bemerken, dass beide Formen bei geeigneter Zeichnung identisch sind, indem die eine durch Umdrehung aus der andern erhalten werden kann. Dies wird z. B. durch folgende Figuren wiedergegeben:



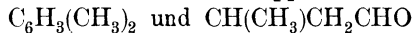
Die eine Form ist also das Spiegelbild der andern; ich kann aber die eine Form einfach aus der andern erhalten, indem ich die erstere von der entgegengesetzten Seite betrachte.

Ganz anders liegt die Sache bei den Kohlenstoffderivaten mit vier verschiedenen Substituenten, wie z. B. bei



Da hier die vier Substituenten nicht in einer Ebene angeordnet sind, ist durch eine Umdrehung nicht die eine Form aus der andern zu erhalten.

v. Miller und Plöchl glauben deshalb, soweit dies aus dem Wortlaut zu entnehmen ist, dass die hier obwaltende Isomerie dadurch hervorgerufen wird, dass einmal die beiden Gruppen



mehr benachbart sind als das andere Mal und hierdurch der Unterschied bewirkt wird.

Die von mir gegebene Atomform des Stickstoffatoms giebt die Verhältnisse klar wieder (Fig. 137).

Das eine Mal befindet sich die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ an der Hauptvalenz₁, das andere Mal H oder $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO}$. Die in den Figuren wiedergegebenen Formen I und II sind identisch, denn in jedem Falle ist die Entfernung von H von den beiden andern Substituenten = 1,732 und die derselben unter sich = 1. Ebenso sind Figur III und IV und

V und VI je unter sich identisch, dagegen III und IV von V und VI verschieden.

Wir hätten also hiernach eigentlich drei verschiedene Formen zu erwarten. In Wirklichkeit wird jedoch diejenige Konfiguration, bei der das Wasserstoffatom an der Valenz I des Stickstoff-

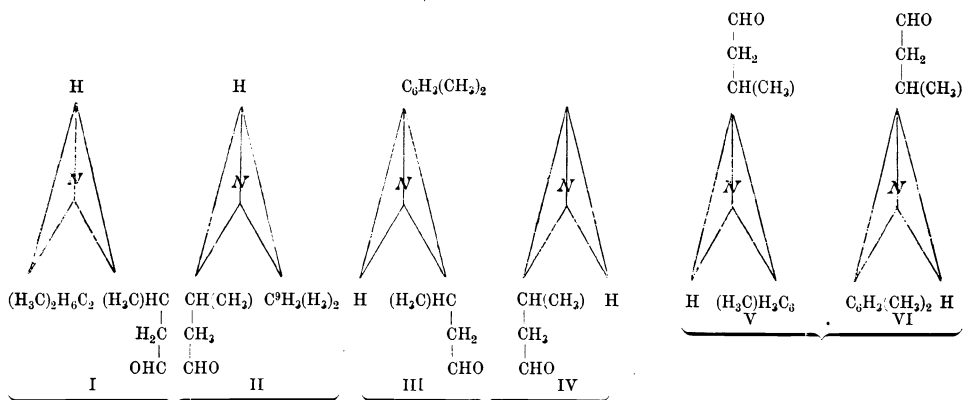


Fig. 137.

atoms sich befindet, nicht so leicht existenzfähig sein¹⁾, da hierbei die Gruppen $C_6H_5(CH_3)_2$ und $CH(CH_3)CH_2CHO$ zu nahe zusammen kommen und sich deshalb in ihren Atombewegungen stören würden. Es bleiben somit noch zwei Konfigurationen, die den betreffenden Körpern zukommen werden.

Wir müssen annehmen, dass ursprünglich die Valenz I des Stickstoffatoms durch $C_6H_5(CH_3)_2$ gesättigt ist, dass also bei der einen Form die Gruppe $CH(CH_3)CH_2CHO$ an der Valenz II oder III befestigt ist. Erst durch die nachfolgende Behandlung (Umkrystallisieren, Erwärmen mit Wasser, Erhitzen über den Schmelzpunkt etc.) geht die Bildung der letzteren Form (131° C.) über. Die stabile Form dagegen lässt sich nicht direkt in die labile überführen. Dies gelingt nur auf indirektem Wege durch Vereinigung derselben mit Xylidin zu dem bimolekularen Aethylidenxylidin und darauffolgendes Stehenlassen mit Salzsäure.

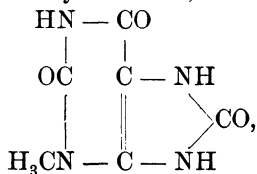
Jedenfalls folgt aus diesen und anderen Ausführungen, dass

Eine Hauptvalenz des Stickstoffatoms sich in charakteristischer Weise von den beiden andern Hauptvalenzen unterscheidet.

¹⁾ v. Miller u. Plöchl haben noch einen dritten Körper in geringer Menge erhalten, (Schmp. 55–60°), der noch nicht genügend untersucht ist, aber wahrscheinlich ein Kondensationsprodukt von Xylidin mit mehreren Mol. Aldehyd darstellt.

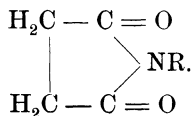
Erwähnt muss noch werden, dass die Resultate der Untersuchungen von v. Miller und Plöchl von A. Eibner¹⁾ angezweifelt worden und daher nicht sicher gestellt sind.

Vielleicht lässt sich auch die von Emil Fischer²⁾ beobachtete Erscheinung, dass von der 3-Methylharnsäure,



zwei Isomere vorhanden sind, durch die Annahme erklären, dass bei der Bindung der Methylgruppe einmal die Hauptvalenz 1 des Stickstoffatoms in Frage kommt, das andere Mal eine der beiden andern Hauptvalenzen. Allerdings würde dann die gleiche Erscheinung bei den übrigen Methylharnsäuren zu erwarten sein, worüber bis jetzt keine verlässlichen Beobachtungen vorliegen, denn die Angaben von Horbaczewski³⁾ über die von ihm durch Schmelzen von Sarkosin mit Harnstoff gewonnene Methylharnsäure sind zu dürftig (Emil Fischer), als dass sie ein Urtheil über die Identität oder die Verschiedenheit des Produktes mit den andern Methylharnsäuren gestattet.

Weiterhin findet durch die Annahme, dass eine der drei Hauptvalenzen des Stickstoffatoms sich vor den beiden andern auszeichnet, noch das Auftreten von zwei verschiedenen Alkylverbindungen des Succinimids seine Erklärung. Menschutkin⁴⁾ und Landsberg⁵⁾ stellten Alkylverbindungen des Succinimids durch Destillation von bernsteinsaurem Alkylamin bezw. aus Succinimidnatrium und Alkyljodid. Da diese Succinimidalkyle durch Kalilauge in Ammoniumbasen übergeführt werden können, kommt ihnen folgende Konstitution zu:



Aus dem Silbersalze vermochten Menschutkin und Landsberg keine Alkylverbindung herzustellen. Dies gelang erst Comstock und Kleeberg⁶⁾, welche nachwiesen, dass geringe Spuren von Wasser die Bildung der Alkylverbindungen aus dem Silbersalze verhindern.

1) A. Eibner, Liebig's Ann. **318**, 71 u. 77, 1901.

2) E. Fischer, Ber. **32**, 462, 1899.

3) Horbaczewski, Monatschr. f. Ch. **1885**, 359.

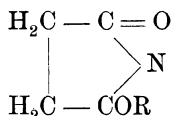
4) Menschutkin, Liebig's Ann. **162**, 170, **182**, 92.

5) Landsberg, Liebig's Ann. **215**, 212.

6) Comstock u. Kleeberg, Americ. Chem. Journ. **12**, 493; vgl. auch R. Kieseritzky, Zeitschr. physik. Ch. **28**, 409.

Anscheinend kommt nun auch den aus dem Silbersalz erhaltenen Alkylverbindungen dieselbe Formel zu wie den aus dem Natriumsalz u. s. w. erhaltenen. In beiden Fällen muss das Alkyl an die Stickstoffvalenz gebunden sein. Trotzdem unterscheiden sie sich im Siedepunkt und in ihrer Eigenschaft mit Anilin zu reagiren. Letzteres tritt nur mit der aus Succinimidsilber erhaltenen Verbindung ein.

Für die Annahme, dass in dieser Substanz die Bindung des Alkyls in folgender Weise stattfindet,



gelang es nicht Beweise herbeizubringen.

Ausserdem konnte R. Kieseritzky¹⁾ nachweisen, dass infolge der für die Leitfähigkeit gefundenen Zahlen der Natriumverbindung des Succinimids eine andere Konstitution zukommen müsse als der Quecksilber- und Silberverbindung. Jedoch darf nicht angenommen werden, dass dies infolge der Bindung der letzteren Metalle an Sauerstoff statthabe, denn in diesem Falle hätte die geringste Spur einer Verbindung nach Analogie anderer Körper einen weit höheren Ionendruck hervorbringen müssen.

Demgemäss sind wir zu der Annahme gezwungen, je nach der Art des Metalls werden verschiedene Valenzen des Stickstoffatoms gebunden. Wir lernen hierdurch eine neue Art der Isomerie kennen; wir wollen sie mit dem Namen Valenzisomerie bezeichnen²⁾.

Hieran schliesst sich die Betrachtung der

Stereoisomerie am fünfwerthigen Stickstoffatom.

Wie ich schon bei Besprechung des Stickstoffatoms ausführte, ist bisher eine Spaltung der Stickstoffverbindungen $\text{N} \begin{cases} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{cases}$ in optische Isomerie nicht gelungen³⁾. Es ist deshalb anzunehmen, dass derartige Derivate des dreierwerthigen Stickstoffatoms plan konfigurirt sind, eine Forderung, welche die von mir gegebene Form für das Stickstoffatom selbstredend erfüllt.

Anders liegt die Sache beim fünfwerthigen Stickstoff. Hier wäre wohl schon optische Isomerie bei den Verbindungen vom Typus $\text{N} \begin{cases} (\text{R}_1)_2 \\ \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \\ \text{R}_4 \end{cases}$

1) R. Kieseritzky, l. c.

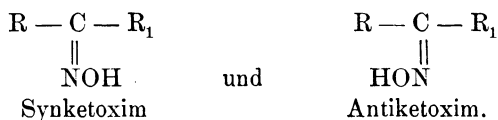
2) Vgl. auch noch J. W. Brühl, Ber. **31**, 1474, 1898, sowie die dort angegebene Litteratur.

3) Vgl. auch J. Ladenburg, Ber. **27**, 853, 1894.

denkbar. Bisher sind jedoch diesbezügliche Untersuchungen nur von negativem Erfolge gewesen. Dagegen gelang es Le Bel¹⁾, das Methyläthylpropylisobutylammoniumchlorid in aktiver Form zu erhalten, wengleich dasselbe grosse Unbeständigkeit zeigte. Die an den Platinsalzen von Trimethylisobutylammoniumchlorid²⁾ beobachteten, in einander überführbaren Krystallformen lassen sich vielleicht auch auf die Anwesenheit des Platins zurückführen.

Wie Untersuchungen von Wedekind³⁾ ergeben haben, erhält man durch Addition von Allyljodid an Benzylmethylanilin oder von Benzyljodid an Allylmethylanilin einerseits und durch Addition von Methyljodid an Benzylallylanilin andererseits, Vertreter zweier von einander verschiedener Salzreihen des Phenylmethylallylbenzylammoniums, die, obwohl eine gegenseitige Umwandlung sich als unausführbar erwiesen hat, von ihrem Entdecker als stereoisomer betrachtet werden. A. Hantzsch und A. Horn⁴⁾ bestätigten das Vorhandensein des Allylrestes in beiden Verbindungen durch Entfärbung von Bromwasser und Zerstörung von Permanganatlösung.

Die Stereoisomerie bei Verbindungen mit der Gruppe $C=N$ lässt sich in die beiden Abtheilungen der Oxime und Hydrazone zerlegen. Wir können hier beide Gruppen gemeinschaftlich betrachten. Da bei allen Oximen die Konfiguration auf demselben Princip beruht, und nur die Beständigkeit des einen oder andern von der Natur der betreffenden Radikale abhängig ist, genügt es, wenn ich nur die Oximgruppe figurlich wiedergebe. Die Oxime lassen sich durch folgende Formeln charakterisiren:



Ersetzen wir R_1 durch H, so haben wir Synaldoxim und Antialdoxim; ersetzen wir es durch OR_1 , so erhalten wir die von Werner näher charakterisirten Hydroximsäuren. Die Vereinigung von OH mit N geben folgende Zeichnungen (Fig. 138 u. 139) wieder. Je nachdem also die Hydroxylgruppe nach der einen oder andern Seite des Stickstoffes geneigt ist, erhalten wir die Syn- oder die Antiform des betreffenden Körpers, wobei sich alsdann noch R_1 oder R der Hydroxylgruppe nähern kann. In

1) Le Bel, Compt. rend. **112**, 724; vgl. W. Marckwald u. Droste-Huelshoff, Ber. **32**, 569, 1899; E. Wedekind, Ber. **32**, 518, 1899; J. A. Le Bel, Ber. **33**, 1009, 1900.

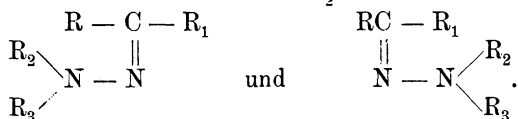
2) Schryver u. Collic, Chem. News. **63**, 174.

3) E. Wedekind, Ber. **32**, 517, 356, 1899.

4) A. Hantzsch u. A. Horn, Ber. **35**, 883, 1902.

gleicher Weise erklärt sich die Stereoisomerie der Hydrazone, wobei

wir die Hydroxylgruppe nur durch $\text{N} \begin{cases} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{cases}$ zu ersetzen haben:



Unter Umständen sind auch bei solchen Hydrazone, bei denen R_1 und R_2 verschieden sind von einander, vier stereoisomere Formen zu erwarten, je nachdem R_1 links oder rechts von R_3 bzw. R_4 steht und

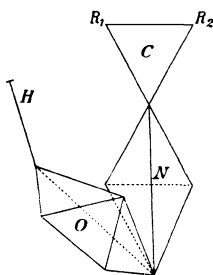


Fig. 138.

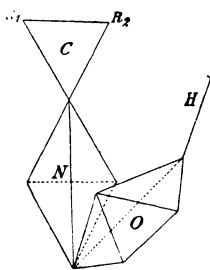


Fig. 139.

demgemäss R_3 sich rechts oder links von R_2 oder R_4 befindet. Dies wird nur dann eintreten, wenn die betreffenden Gruppen eine Drehung um den Ort der einfachen Bindung der Stickstoffatome verhindern, was jedoch immerhin unter gewissen Verhältnissen geschehen könnte, wobei ich nur an die Beispiele der Vogelbeer- und der Crassulaceen-Aepfelsäure erinnere, wo ebenfalls das Drehungsvermögen zweier einfach gebundenen Kohlenstoffatome verhindert oder doch vermindert ist.

Die bei den Osazonen¹⁾ und dem Diphenylthiosemikarbazid²⁾ aufgefundene Stereoisomerie ist unter Bezugnahme auf das oben Gesagte leicht verständlich und bedarf daher keiner näheren Erläuterung.

Versucht wurde auch bei den Urethanen, $\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \text{R} \end{array} \text{C} = \text{N} - \text{COOC}_2\text{H}_5$,

eine ähnliche Isomerie nachzuweisen, doch ohne Erfolg.

In betreff der Stabilitätsverhältnisse stereoisomerer Oxime hat A. Hantzsch³⁾ eine Anordnung der Radikale getroffen, die nachfolgend wiedergegeben sei:

¹⁾ Geldermann, Ber. **25**, 1939, 1892; Anschütz und Pauli, Ber. **28**, 64, 1895.

²⁾ Marckwald, Liebig's Ann. **192**, 122.

³⁾ A. Hantzsch, Ber. **25**, 2164, 1892. Grundriss d. Stereochem. Breslau 1893. Zeitschr. physik. Ch. **10**, 24.

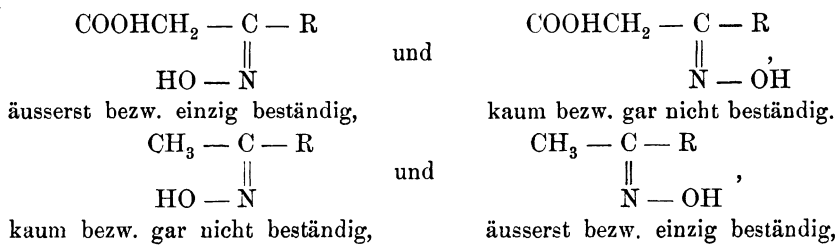
Bei allen Oximen bestehen die Beziehungen „säurestabil“ und „alkali-stabil“. So lassen sich die Verhältnisse bei den isomeren Oximen des p-Oxybenzophenons und der Phenylglyoxylsäure folgendermassen darstellen:



Von manchen Oximen ist jedoch nur eine Form beständig, bzw. die andere so labil, dass sie noch nicht erhalten werden konnte. Die von Hantzsch hinsichtlich der Existenz, Beständigkeit der Oxime gegebene Wirksamkeitsskala lautet:

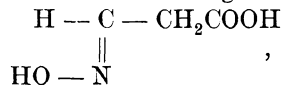
1. COOH . CH₂,
2. COOH,
3. C₆H₅,
4. C₆H₄,
5. C₄H₃S,
6. C_nH_{2n + 1},
7. CH₃.

„Hierbei steht das mit stärkster Anziehung auf das Oximhydroxyl begabte karboxylisirte Methyl an der Spitze und somit im schärfsten Gegensatz zu dem unter allen Alkoholradikalen am schwächsten anziehenden Methyl. Danach gilt also bezüglich der Beständigkeit der beiden Konfigurationen mit diesen zwei extremen Radikalen:



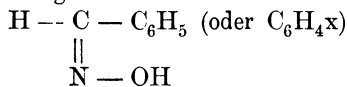
wobei die Stabilität aller dieser Konfigurationen wiederum von der Natur des veränderlichen Radikals R, gemäss seiner Stellung in der obigen Skala, beeinflusst wird“.

„Auch andere Radikale (C₆H₅ . CO, Cl, OC₂H₅, CN u. s. w.) lassen sich zufolge des Verhaltens der betreffenden Oxime bereits mehr oder minder sicher an eine bestimmte Stelle der obigen Serie einfügen. Nur der Wasserstoff nimmt auch hier eine Sonderstellung ein, wie aus dem Verhalten der ihm zugehörigen Aldoxime, H — CNOH — R, hervorgeht. Gemäss der Konfiguration der Aldoximessigsäure,



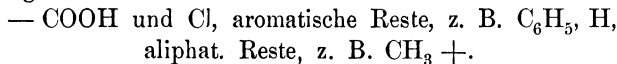
steht er hier als der eigentliche Antipode des Methyls an der Spitze aller

Radikale; allein da die aromatischen Aldoxime namentlich der Orthoreihe in der umgekehrten Konfiguration



stabil sind, so dürfte er danach hinter die aromatischen Radikale zu stellen sein. Dieser scheinbar regellose und wechselnde Einfluss des Wasserstoffes auf die Konfiguration mag vielleicht mit der Kleinheit und Beweglichkeit dieses Atoms zusammenhängen, welche Eigenschaften ja auch die Tautomerie der Wasserstoffverbindungen gegenüber der Isomerie der Kohlenwasserstoffverbindungen bedingen“.

R. A begg¹⁾ bringt diese Einwirkung der einzelnen Radikale in Beziehung zu ihrem Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit in andern Verbindungen und folgert aus der sich ergebenden Uebereinstimmung der Reihenfolge auf das Vorhandensein bestimmter elektrischer Ladungen der einzelnen Radikale. Unter Zugrundelegung der von Ostwald²⁾ und Bredig³⁾ gemessenen Leitfähigkeitskonstanten gelangt er zu folgender Spannungsreihe der Radikale:



Dieselbe lässt sich folgendermassen belegen:

COOH (CH ₂ COOH), Malonsäure.	C ₆ H ₅ (CH ₂ COOH), α-Toluylsäure.
K = 0,158 >	0,00556 >
H (CH ₂ COOH) Essigsäure.	CH ₃ (CH ₂ · COOH), Propionsäure.
K = 0,00180	0,00134

oder:

COOH (CH ₂ NH ₂) Glykokoll.	C ₆ H ₅ (CH ₂ NH ₂) Benzylamin.
K = (sicher sehr klein) <	0,0024 <
H (CH ₂ NH ₂) Methylamin.	CH ₃ (CH ₂ · NH ₂) Aethylamin.
0,050	0,056.

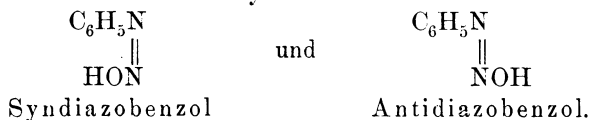
Ausserdem giebt noch A begg diesbezügliche Anordnungen hinsichtlich der alkali- bzw. säurestabilen Formen der Oxime, bei denen beide Isomeren existenzfähig sind. Hierbei muss also die Oximgruppe — N — OH je nach der Art der andern Substituenten bzw. der Lagerung zu denselben ihren Charakter wechseln und sauer oder alkalisch reagieren, je nachdem es sich in alkalischer oder saurer Lösung befindet.

1) R. A begg, Ber. **32**, 291, 1899.

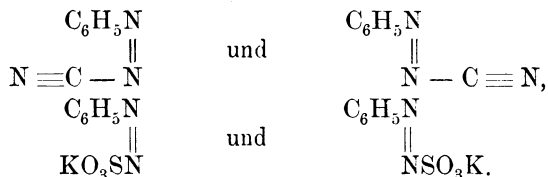
2) W. Ostwald, Zeitschr. physik. Ch. **3**, 418.

3) Bredig, Zeitschr. physik. Ch. **13**, 306.

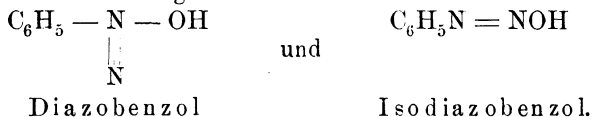
A. Hantzsch¹⁾ unterscheidet die bei den Diazokörpern auftretenden verschiedenen Formen als Syn- und Antiform.



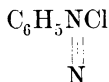
Auf dem gleichen Typus bezieht dieser Forscher auch die Nitrile und Sulfonate.



Dem gegenüber versuchte E. Bamberger²⁾ diese Isomerie durch folgende Formeln wiederzugeben:



Für das Diazobenzolchlorid wurde die alte Blomstrand'sche Formel³⁾



wieder angewandt, welche auch Hantzsch für das Diazonium, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \equiv \text{N}$, seiner grossen Leitfähigkeit und somit seines starken basischen Charakters wegen acceptirte, während bei den Alkalisalzen der Diazoverbindungen die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{NO}$ einen sauren Charakter besitzt.

Wie ich schon bei der Besprechung des Stickstoffatoms erwähnte, ist bei Azokörpern vom Typus $\text{R}_1 - \text{N} = \text{N} - \text{R}_2$ eine durch die Gruppierung $-\text{N} = \text{N}-$ bewirkte Stereoisomerie bisher nicht beobachtet worden. Die Art der Gruppierung an sich lässt das Auftreten einer derartigen Isomerie als wenig wahrscheinlich erscheinen.

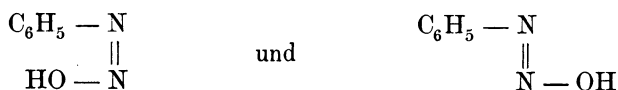
Um so auffallender ist es, dass bei Körpern, bei denen R_2 der Verbindung $\text{R}_1 - \text{N} = \text{N} - \text{R}_2$ durch OH bzw. OMe, CN oder SO_3H bzw. SO_3Me ersetzt ist, also bei Diazokörpern eine Isomerie nachgewiesen worden ist, für deren Deutung durch verschiedene räumliche Anordnung manches spricht. Jedenfalls ist es aber ein gewisser Gegensatz,

1) A. Hantzsch, Ber. **26**, 666, 2025; Ber. **27**, 1726, 2100, 3530; vgl. auch Claus, Journ. pr. Ch. **56**, 80; H. v. Pechmann, Ber. **28**, 863, 1895.

2) E. Bamberger, Journ. pr. Ch. **51**, 590; Ber. **28**, 225, 445, 826, 834, 838, 1218.

3) Ber. **29**, 93 c.

wenn man zu der Annahme gezwungen ist, bei den Azokörpern kann eine derartige Stereoisomerie nicht auftreten, wohl aber bei den Diazokörpern. Bei beiden haben wir die gleiche Gruppierung — N = N — und trotzdem der Unterschied. Dies führt nothwendigerweise zu der Annahme, dass nicht in der Gruppierung — N = N — das eigentliche Wesen der Isomerie bei den Diazokörpern zu suchen sei, sondern in ihrer Lagerung zu den Verbindungsgliedern; hierbei will ich noch, um einer missverständlichen Auffassung des vorstehenden Satzes vorzubeugen, darauf hinweisen, dass ich damit die von Hantzsch vorgeschlagene Anordnung der beiden Isomeren



als den Thatsachen nicht entsprechend ansehen kann. Eine „Ablenkung einer Valenz des Stickstoffatoms“ aus der ihr für gewöhnlich zukommenden Lage ist undenkbar, wie ich bereits an mehreren Stellen ausgeführt habe. Es wird also nur der eine oder andere Substituent Drehungen um den Sitz der Valenz ausführen können; dieselben sind nach allen Richtungen möglich, so lange nicht eine besondere Anlagerung des Substituenten an das eine oder andere Stickstoffatom stattgefunden hat, ähnlich derjenigen, wie ich sie für die Oxime und Hydrazone angenommen habe. Eine derartige Anordnung lässt sich aber für die Diazokörper nicht mit dem gleichen Erfolge durchführen; denn lege ich diese Gruppierung zu Grunde, so bleibt der Phenylgruppe immer die Möglichkeit nach der gleichen Seite zu schwingen. Man würde also durch die Annahme einer solchen Konfiguration eine der vielen wechselnden Stellungen erhalten, die für unser Beispiel die Hydroxyl- und Phenylgruppe unbehindert zu einander einnehmen können. Ganz anders liegt die Sache bei den Oximen und Hydrazonen, da hier ja die an dem Kohlenstoffatom gebundenen Radikale eine unveränderliche Lage einnehmen.

Diese Ueberlegungen haben mich zu der Anschauung geführt, dass die bei den Diazokörpern vorhandene Isomerie in der That auf verschiedener räumlicher Anordnung beruht. Aber diese Stereoisomerie ist bei den Verbindungen vom Azoniumtypus durch die Formulierung $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \equiv \text{NCl}$ wiederzugeben; bei den Synkörpern durch die Gruppierung $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{NOH}$ und bei den Antikörpern durch eine besondere in inniger Beziehung zum Benzolkern stehende räumliche Lagerung.

Die folgenden Figuren zeigen die von mir angenommene Konfiguration:

Die erste Fig. 140 zeigt das Azoniumchlorid. Die Phenylgruppe vermag sich nach allen Richtungen um die Ecke der Bindung C_1N zu

bewegen. Das Gleiche gilt für das am zweiten Stickstoffatom befestigte Chloratom. Die vierfache Bindung der beiden Stickstoffatome und damit die besonderen Unterschiede des Radikals Azonium gegenüber der bei den Syn- und Antidiazokörpern anzunehmenden Gruppierung $N=N$ werden

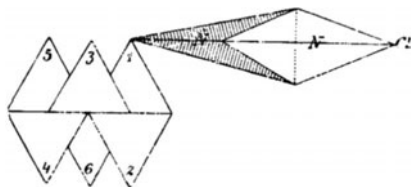


Fig. 140.

durch das Ineinandergreifen der die Nebenvalenzen der Stickstoffatome darstellenden Spitzen wiedergegeben. Hierdurch ist die Möglichkeit der Bewegung der Stickstoffatome zu einander aufgehoben.

Die Synkörper sind dagegen durch folgende Fig. 141 wiedergegeben:

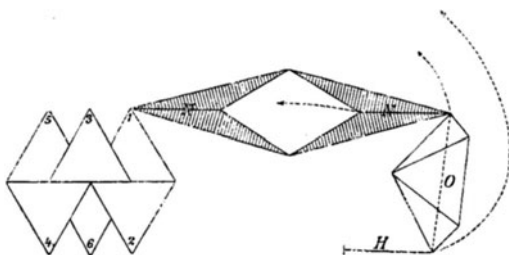


Fig. 141.

Dieselbe zeigt deutlich, welche verschiedenartige Bewegungen möglich sind; sie zeigt aber auch, dass hierbei immer nur eine Verbindung vorliegt, die die verschiedensten Lagerungen einnehmen kann, ohne dass der Uebergang der einzelnen Bewegungsformen so sehr erschwert wird, dass man mit dem Auftreten einer zweiten stereochemischen Form rechnen müsste, wie dies bei den Oximen und Hydrazonen der Fall ist.

Anders liegt die Sache bei dem Antikörper. Ich gebe denselben durch nebenstehende Konfiguration wieder (Fig. 142):

Ich nehme also an, der Antikörper entsteht aus dem Synkörper da-

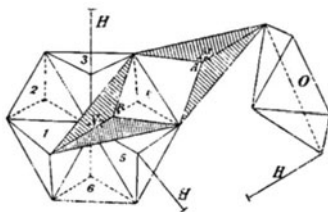


Fig. 142.

durch, dass ein Stickstoffatom sich um die Ecke der Bindung C_1N derart dreht, dass es sich in die zwischen die *m*-Kohlenstoffatome C_3 und C_5 befindliche Lücke auf das *p*-ständige Kohlenstoffatom in der in der Figur wiedergegebenen Weise auflagert. Die räumlichen Verhältnisse liegen hier so, dass das ohne jeglichen Zwang geschehen kann; die Ecken der beiden Nebervalenzen werden fast genau auf den betreffenden Valenzen von C_4 aufliegen. Damit ist aber die anzunehmende Gruppierung noch nicht völlig wiedergegeben. Die Zeichnung lässt zum Zwecke besserer Uebersichtlichkeit die Gruppe $=N-OH$ als freischwiegend erscheinen. Durch solche Bewegungen würde aber der *p*-ständige Substituent in seinen Bewegungen stark behindert werden. Derselbe ist daher bestrebt, die Gruppe $=N-OH$ so anzulagern, dass die Nebervalenz A von A_1 sich auf die Nebervalenz B von N_2 auflagert. Hierdurch wird die Hydroxylgruppe dem Einfluss des *p*-ständigen Substituenten entrückt und hindert dessen sowie die Bewegungen der *m*-ständigen Substituenten nicht mehr. Sie erscheint vielmehr in ihrer Wirkung als an C_1 gebunden.

Durch eine derartige Gruppierung der Antikörper ist auch erklärt, warum dieselben nicht kuppeln.¹⁾ Die in Frage kommende Hauptvalenz von N_1 ist nämlich durch die Hydroxylgruppe sowie durch die *o*- und *m*-ständigen Substituenten dem Einfluss des andern Komponenten entzogen. Wir haben hier also eine ähnliche Erscheinung, wie wir sie bei der Besprechung von V. Meyer's²⁾ Estergesetz kennen gelernt haben (S. 496—498). Nur ist hier die Gruppierung eine etwas andere.

Selbstverständlich ist auch die Möglichkeit gegeben, dass bei Azoverbindungen vom Typus $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ eine gleiche Lagerung, wie ich sie für die Antikörper angenommen habe, eintreten kann. Die dazu nothwendige Umlagerung wird jedoch infolge des Widerstandes, den die Bewegungen der Wasserstoffatome und die Grösse der Phenylgruppe verursachen, nicht allzuleicht stattfinden können.

Es drängt sich nun die weitere Frage auf, ob That-sachen vorliegen, die dafür sprechen, dass die Konfiguration der Antiverbindung wirklich so ist, wie sie in der Figur wiedergegeben ist.

Zunächst muss ich darauf hinweisen, dass allerdings Naphtalindiazosulfonate³⁾ nur in der Synform bekannt sind, sowie dass die Antiform des Naphtalin- β -diazohydroxyd⁴⁾ leicht verharzt. Dagegen sind von den

1) Das Gleiche gilt von der Eigenschaft der Antidiazosulfonate nicht auf Jodlösung zu wirken, während dies die Synformen thun; vgl. A. Hantzsch u. M. Schmiedel, Ber. **30**, 71, 1897.

2) W. Vaubel, stereochemische Forschungen I, 1, 45.

3) A. Hantzsch u. M. Schmiedel, Ber. **30**, 71, 1897.

4) E. Bamberger. Ber. **29**, 1896, 446, **29**, 1383.

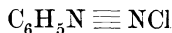
α - und β -Naphtalindiazocyaniden im Gegensatz zu den Naphtalindiazosulfonaten sowohl Syn- wie Antiverbindung isolirbar.¹⁾

Hinsichtlich der halogenirten Diazocyanide kann noch hervorgehoben werden, dass, während o-p-Bromdiazobenzolcyanid leicht sich in die Antiform umwandeln lassen, dies nicht mehr der Fall ist bei der m-Verbindung, dieselbe lässt sich nicht in die Antiform überführen; dagegen lassen sich wieder 2, 5, 3, 4 und 3, 5 Dibromdiazobenzolcyanid leichter isomerisiren, ebenso 2, 3, 5 Trichlordiazobenzolcyanid, während 2, 4, 6 Tribrom- und Trichlordiazobenzolcyanid schwer isomerisirbar sind.²⁾

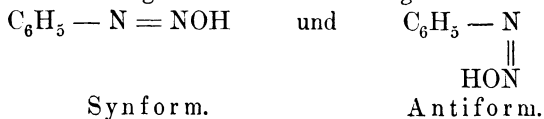
Für die Diazosulfonate fanden Hantzsch und Schmiedel, dass Alkyle im Benzolkern ohne besonderen Einfluss sind oder die Synform noch labiler machen. Von den halogenirten Benzolverbindungen sind die o-halogenirten im allgemeinen die beständigsten der ganzen Synreihe; die der p-Reihe sind erheblich weniger beständig und am unbeständigsten sind die der m-Reihe. Hingegen ist die Sulfogruppe ohne erheblichen Einfluss; o-, m- und p-Nitrosynsulfonate sind viel labiler als die halogenirten, sie verhalten sich also ähnlich wie bei den Diazotaten.

Aus dieser kurzen Zusammenstellung ergibt sich, dass durch die Untersuchung der substituirten Benzolverbindungen, wozu auch die Naphtalinderivate zu rechnen sind, keine unzweideutigen Resultate erhalten worden sind. Einige Thatsachen sprechen direkt für meine Ansicht; andere lassen sich wohl damit in Uebereinstimmung bringen. Ich halte jedoch den Zeitpunkt noch nicht für gekommen, einen derartigen Versuch zu wagen, solange wir noch nicht besser über die Atomformen der Halogene, des Schwefels u. s. w. unterrichtet sind. Jedenfalls liegt aber kein Grund vor, meine Ansicht über die Konfiguration der Antikörper zu verwerfen; dagegen spricht sehr vieles dafür.

Zum Schlusse dieser Betrachtung der Diazoverbindungen sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass meine Auffassung der Diazoniumverbindungen



mit einer von Bamberger³⁾ bereits früher vorgeschlagenen Formulirung übereinstimmt. Für die Syn- und Antiverbindung kommt die allgemein angenommene Formel $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{NOH}$ in Anwendung. Dagegen lässt sich der Unterschied zwischen Syn- und Antiform meiner Auffassung entsprechend durch folgende Schemata wiedergeben:



1) A. Hantzsch u. O. W. Schulze, Ber. **29**, 666, 1896; A. Hantzsch u. K. Danziger, Ber. **30**, 2579, 1896.

2) l. c.

3) Bamberger, Ber. **28**, 444, 1895.

Ich will durch die für die Antiverbindung gegebene Formel, welche gerade umgekehrt wie die von Hantzsch angeordnet ist, andeuten, dass die Isomerie durch eine veränderte Lagerung der gesamten Diazogruppe gegenüber dem Benzolkern bedingt ist, nicht aber durch einen verschiedenen räumlichen Aufbau der Substituenten an der Diazogruppe. Meine Formulierung der Antiverbindung lässt viel leichter erkennen, warum dieselbe nicht kuppelt. Nach der Annahme von Hantzsch sollte man dagegen eher erwarten, die Synverbindung kuppele nicht, wohl aber die Antiverbindung, da die Synverbindung nach der Formulierung von Hantzsch durch die Phenylgruppe geschützt ist, nicht aber die Antiverbindung.

D. Metallammoniakverbindungen.

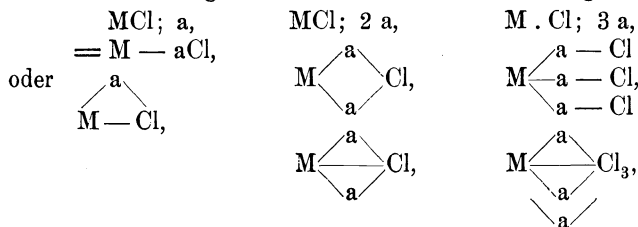
Besonderes Interesse verdienen die Metallammoniakverbindungen, über deren Konstitution schon längere Zeit Diskussionen stattfinden. Es stehen sich hier, wie N. Kurnakow¹⁾ ausführte, drei verschiedene Ansichten gegenüber:

1. Theorie des fünfwerthigen Stickstoffatoms oder die Ammoniumtheorie in ihren verschiedenen Formen. (Graham, Hofmann, Boeckler, Blomstrand, Cleve, Jörgensen).

2. Annahme der Mehrwerthigkeit der Halogene u. s. w. in den komplexen Salzen. (Armstrong, Reychler²⁾).

3. Hypothesen über die höchsten Typen der Metallverbindungen. (Mendelejeff, Werner's Anschauungen).

Kurnakow selbst kombinirt die Hypothesen I und II und sucht die Konstitution dieser Verbindungen dadurch zu erklären, dass er annimmt, jede Ammoniakgruppe könne mit dem Metall und den Halogenen in unmittelbare Verbindung treten. Dadurch erhält er folgende Typen:



a bedeutet hierbei den Ammoniumrest.

Werner's Arbeiten³⁾ über diesen Gegenstand erregten bei ihrem

¹⁾ N. Kurnakow, Zeitschr. anorg. Ch. **7**, 108; vgl. auch Journ. pr. Ch. **51**, 234, **52**, 177.

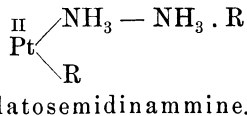
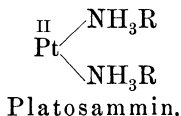
²⁾ Vgl. auch Reychler, Ber. **28**, 555, 1895.

³⁾ A. Werner, Zeitschr. anorg. Ch. **3**, 267; vgl. auch Züricher naturforschende Gesellsch. **36**, 1.

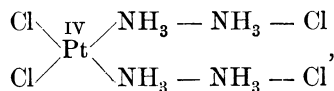
Erscheinen grosses Aufsehen. Da aber dessen Anschauungen mit den verschiedenen Sphären und Koordinationszahlen der Willkür eigentlich allzu freien Spielraum lassen, kann ich mich hier nicht eingehend damit beschäftigen, und sollen deshalb nur die auf festerer Grundlage ruhenden Annahmen wiedergegeben werden. Etwas ausführlicher mitgeteilt ist Werner's Anschauung bei Betrachtung der Molekularverbindungen am Schlusse des Bandes (vgl. S. 702 u. f.)

Wir finden die Ammoniakbasen beim Kobalt, Nickel, Platin, Chrom, Eisen. Die höheren Glieder der Chromgruppe, wie Molybdän, Wolfram und Uran, bilden keine Basen, während dies bei den höheren Gliedern der Eisenreihe, d. i. Ruthenium und Osmium der Fall ist.

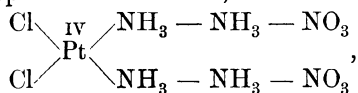
In Uebereinstimmung mit den älteren Anschauungen von Claus und Blomstrand über gepaarte Ammoniakverbindungen fasst Jörgensen die eigentlichen Ammoniakbasen als Körper auf, welche die Ammoniakgruppen NH_3 enthalten, jedoch mit fünfwerthigem Stickstoff, so dass das Radikal NH_3 zweiwerthig ist; es wird Ammin genannt. Die Ammingruppen nun vermögen sich zu Ketten zu vereinigen. Isomeren können durch Vorhandensein von mehreren Ketten von ungleicher Länge entstehen, sowie dadurch, dass bald mehrere Ketten, bald nur eine mit dem Metall verbunden sind. Hierdurch erklären sich die Isomeren ungezwungen als Strukturisomeren, z. B.



Die Säurereste oder negativen Radikale, $\text{R} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{SO}_4, \text{NO}_3, \text{NO}_2$, können also sowohl direkt als auch indirekt durch Vermittlung des Ammins an das Metallatom gebunden sein. Das verschiedene Verhalten der Säurereste ist ebenfalls hierdurch erklärt; z. B. kann aus dem Chloroplatinidiamminchlorid,



durch Silbernitrat zunächst nur die Hälfte des Chlors gefällt werden, während beim Chloroplatinidammnitrat,

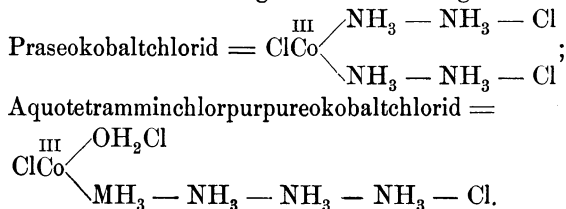


vorerst gar kein Niederschlag entsteht.

Jörgensen erklärt diesen Unterschied durch festere Bindung der Säureradikale an das Metallatom. Mir scheint, als ob die Annahme eher gerechtfertigt wäre, die Säureradikale seien durch die langen Amminketten, die dazu noch eine Anziehung durch die betreffenden, an das

Metallatom direkt gebundenen Säureradikale erfahren, völlig geschützt. Aus diesem Grunde können sie auch weniger leicht als Ion auftreten als die andern.

Die Kobaltbasen erklärt Jørgensen in analoger Weise.



Hierbei nimmt er das Kobalt als dreiwertig an.

Mit meiner obigen Annahme stimmen auch die Ergebnisse der Untersuchungen von Werner und Miolati¹⁾ über die Leitfähigkeit einer grossen Anzahl dieser Salze. „Es ergab sich, dass die Werthe der molekularen elektrischen Leitfähigkeit bei 1000 Liter Verdünnung betragen für die Verbindungen mit

1 Ion	ausserhalb des Radikals	96,7—108,5,
2 Ionen	„ „ „	234,4—267,6,
3 „	„ „ „	383,8—426,9,
4 „	„ „ „	522,9.

Die Messung der molekularen Leitfähigkeit ist daher für die Beurtheilung der Konstitution eines solchen Salzes von Bedeutung. Zuweilen nimmt die Leitfähigkeit mit der Zeit so zu, dass man zu der Annahme geführt wird, es fänden Umsetzungen in dem Sinne statt, dass Säurereste aus dem Radikale austreten und hierdurch ionisirt werden.“

In einer neueren Arbeit wendet sich A. Werner²⁾ wieder gegen die Kritik Jørgensen's. Nicht unerwähnt will ich die Betrachtungen von P. Klason³⁾ lassen, der die Metallammoniakverbindungen mit den Hydroxylverbindungen des Schwefels vergleicht.

6. Physikalische Isomerie.

Bestimmte Unterschiede in physikalischen Erscheinungen, wie namentlich in bezug auf den Schmelzpunkt, auf die optischen Verhältnisse, haben dazu geführt, eine specielle physikalische Isomerie zu unterscheiden. Dieser Name bezieht sich jedoch nur auf die mit dieser Isomerie in Beziehung stehenden äusseren Erscheinungen, er besagt nichts über den Grund des Auftretens derselben.

1) Werner u. Miolati, Zeitschr. physik. Ch. **14**, 506.

2) Jørgensen, Zeitschr. anorg. Ch. **8**, 153.

3) P. Klason, Ber. **28**, 1477, 1489, 1493, 1895.

Es liegt natürlich nahe, diesen Grund in dem räumlichen Aufbau der Moleküle bezw. den aus diesen sich bildenden Krystallformen zu suchen. Wir hätten es dann eigentlich nur mit einer besonderen Abart der Stereoisomerie zu thun. Da wir aber die Verschiedenheit der zu berücksichtigenden Formen noch nicht in ihrem vollen Zusammenhange zu ermitteln vermögen, ist es wohl angebracht, die Erscheinungen der sogen. physikalischen Isomerie vorerst in einem gesonderten Kapitel zu betrachten.

Wir haben es dabei mit dem Auftreten verschiedener Schmelz- bezw. Erstarrungspunkte zu thun.

Sehr häufig tritt die Erscheinung auf, dass eine Substanz infolge der Möglichkeit in zwei oder mehr verschiedenen physikalisch isomeren oder chemisch isomeren Formen zu existiren auch verschiedene Schmelz- oder Erstarrungspunkte hat, je nachdem die eine oder andere Modifikation vorliegt. Hierbei handelt es sich alsdann nur entweder um Erscheinungen, bei denen trotz der möglichen Umwandlung durch Temperaturerhöhung, die labile Modifikation durch Umlösen u. dergl. wieder erhalten werden kann, oder aber um solche, bei denen die einmal bewirkte Umlagerung speciell bei chemisch isomeren Formen nicht mehr rückgängig gemacht werden kann.

Die gegenseitige Umwandlungsfähigkeit der beiden Formen, der labilen in die stabile durch Temperaturerhöhung, der stabilen in die labile durch Umlösen oder sonstige Manipulationen, tritt bei physikalisch isomeren Modifikationen auf.

O. Lehmann¹⁾ beschreibt diese Art der Isomerie in folgender Weise:

„Kann eine Lösung in zwei verschiedenen Modifikationen erstarren, so ist anzunehmen, dass der Schmelzfluss in der Nähe der Erstarrungstemperatur nicht reine flüssige Modifikation sei, sondern eine Mischung der Lösungen beider Modifikationen in ihr derart, dass bei dem höheren Erstarrungspunkt die Mischung gerade gesättigt ist in bezug auf die stabile Modifikation und untersättigt in bezug auf die labile, während sie beim Erstarrungspunkt gesättigt ist in bezug auf die labile und übersättigt hinsichtlich der stabilen.“

„Leider liegen bis jetzt keine Beobachtungen über die physikalischen Eigenschaften solcher Schmelzflüsse vor, aus welchen man Schlüsse über die Wahrscheinlichkeit dieser Hypothese ziehen könnte. Eine einzige Beobachtung, die bei Dichlorhydrochinondikarbonsäureäther, $(HO)_2C_6Cl_2(CO_2C_2H_5)_2$, von Hantzsch und Zeckendorf²⁾ gemacht wurde, könnte vielleicht hier Erwähnung finden. Diese Substanz zeigt eine stabile farblose und eine labile grüne Modifikation. Der Schmelz-

1) O. Lehmann, Molekularphysik Leipzig 1888.

2) Hantzsch u. Zeckendorf, Ber. 20, 1312, 1887.

fluss ist blassgrün, als ob er eine Lösung der grünen Modifikation wäre, die auch bei rascher Kühlung auskrystallisirt.“

„Labile Modifikationen entstehen immer nur aus Schmelzflüssen, die unter dem höheren Erstarrungspunkt abgekühlt, „überkühlt“ sind, was am einfachsten dadurch geschieht, dass man das betreffende Präparat zuerst erhitzt und dann möglichst rasch abkühlt. Nur dadurch, dass man annimmt, in dem Schmelzflusse finde eine chemische Umsetzung statt, durch welche die Krystallisation der einen oder andern Modifikation bedingt wird, wird diese Thatsache überhaupt verständlich.“

„Erhitzt man ein Präparat, welches nebeneinander labile und stabile Modifikationen enthält, so schmilzt erstere stets früher und die stabile wächst in dem entstehenden Schmelzfluss weiter.“

Lehmann führt alsdann folgende Beispiele auf, welche noch so weit als möglich von mir ergänzt wurden:

Benzophenon, $C_6H_5COC_6H_5$. Von diesem Körper hat Th. Zincke¹⁾ zwei verschiedene Modifikationen aufgefunden. Die labile Modifikation krystallisirt anscheinend im monoklinen System und schmilzt bei 26—26,5°; die stabile Modifikation dagegen schmilzt bei 48—49° und krystallisirt rhombisch.

Stearin, $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$. Bereits Duffy (1854) entdeckte, dass dasselbe in zwei Modifikationen existire. Nach den Untersuchungen von Heintz (1854) erstarrt das Stearin, bis über 71,6° erhitzt und dann rasch abgekühlt, in einer bei 55° schmelzenden Modifikation. Wird es dagegen längere Zeit auf einer Temperatur von 56—70° gehalten, so erstarrt es zu einer bei 71,6° schmelzenden Modifikation. Nach Untersuchungen von Kopp (1855) geht bei 50° die erste Modifikation unter Kontraktion um 2,25% in die zweite über.

Hierher dürfte auch gehören das Verhalten folgender Fettkörper:

Oleodistearin, das gemischte Glycerid aus 1 Mol. Oelsäure und 2 Mol. Stearinsäure, zeigt folgende Schmelzpunkte vor und nach dem Erstarren:^{2 3)}

Schmelzpunkt der	
krystallisirten	vorher geschmolzenen
Substanz.	
Aus Eisessig	45—46° 39—40°
Aus abs. Alkohol . .	44,5—45,5° 38,5—39,5°

Krystallisirt man die geschmolzene Substanz aus Alkohol-Aether um, so zeigen die Krystalle wieder den Schmelzpunkt 45—46°.

¹⁾ Th. Zincke, Lieb'g's Ann. **159**, 372; R. Meyer, Ber. **22**, 550, 1889; Tanatar, Journ. russ. chem. Ges. **24**, 621, 1893.

²⁾ R. Heise, Arb. aus Kais. Ges. **1896**, 540.

³⁾ R. Henriques u. H. Künne, Ber. **32**, 387, 1899; vgl. auch W. Lenz, Zeitschr. analyt. Ch. **23**, 568, 1884.

Chlorjod-Oleodistearin¹⁾ schmilzt als krystallisirte Substanz bei 44,5—45,5°; vorher geschmolzen und wieder erstarrt, zeigt es den Schmelzpunkt 41,5—42,5°.

Elaïdo-Stearin¹⁾ zeigt diese Unterschiede nicht. Schmelzpunkt 61°.

Chlorjod-Elaïdo-Stearin¹⁾ verhält sich ebenso; es schmilzt bei 57—58°.

E. J. Bevan²⁾ fand bei der fraktionirten Krystallisation von reinem Talg aus Aether einen Körper, welcher, frisch in die Kapillare gefüllt, bei 43° C. schmolz, während derselbe Körper bei eintägigem Liegenlassen der Kapillare den Schmelzpunkt 61,5° C. zeigte. Der bei 43° gerade fest gewordene Körper schmolz beim nunmehrigen Erwärmen bei 47° zu einer klaren Flüssigkeit, wurde dann aber wieder fest bei ungefähr 53° C., um bei 62° C. wieder zu schmelzen.

$\alpha\beta$. Bibrompropionsäure, $\text{CH}_2\text{BrCHBrCOOH}$. Dieser Körper wurde von Tollens und Münder³⁾ (1871) in zwei verschiedenen Modifikationen erhalten. Später beobachtete Tollens (1875) eine direkte Umwandlung. Die eine bei 64° schmelzende, stabile β - α -Modifikation krystallisirt nach v. Zepharovich⁴⁾ monosymmetrisch, tafelfartig, die andere bei 51° schmelzende, ebenfalls monosymmetrisch mit anderm Axenverhältniss in prismatischer Ausbildung.

Monochloressigsäure, CH_2ClCOOH . Nach den Beobachtungen von Tollens (1884) schmelzen schöne Krystalle bei 62—62,5°. Der erstarrte Schmelzfluss zeigt dann einen niederen Schmelzpunkt bei 52 bis 52,5°. Wird aber in die Masse ein Krystalsplitterchen hineingebracht, so tritt eine Umwandlung ein, und der Schmelzpunkt wird wieder der frühere.

α -Triphenylguanidin, $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5):\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$. Der stark erhitzte und rasch abgekühlte Schmelzfluss erstarrte amorph. Wurde derselbe einige Zeit der Ruhe überlassen und von neuem erwärmt, so erfolgt Krystallisation, und zwar treten zweierlei Sphärokrystalle auf. Im polarisirten Lichte zwischen gekreuzten Nikols zeigten beide Arten das bekannte schwarze Kreuz, indes verschiedene Interferenzfarben und zwar unter den speciellen Versuchsumständen die grobstrahligen grüne, die feinstrahligen rothe. Wurde nun nach dem Erstarren des Schmelzflusses etwas erwärmt, so sah man deutlich die rothen Scheiben wachsen und allmählig die grüne Masse aufzehren. Wurde plötzlich stark erhitzt, so dass Schmelzen erfolgen musste, so verschwand die grüne Masse zuerst, sie wurde durch

1) R. Henriques u. H. Künne, Ber. **32**, 387, 1899; vgl. auch W. Lenz, Zeitschr. analyt. Ch. **23**, 568, 1884.

2) E. J. Bevan, The Analyst **18**, 286.

3) Tollens u. Münder, Liebigs Ann. **167**, 222; Linnemann u. Pesel, Ber. **8**, 1097, 1875.

4) v. Zepharovich, Jahresber. **1878**, 693; Haushofer, ibid. **1881**, 687.

den schwarz erscheinenden Schmelzfluss ersetzt; es bestätigt sich also auch hier die Regel, dass die labile Modifikation den niedrigen Schmelzpunkt besitzt.

Acetanilid, $C_6H_5NHC_2H_3O$, ist nach den Untersuchungen von O. Lehmann ebenfalls in zwei Modifikationen existenzfähig.

Metachlornitrobenzol, $C_6H_4 \begin{matrix} (1)NO_2 \\ (3)Cl \end{matrix}$. Nach den Beobachtungen von A. Laubenheimer (1876) wird der Schmelzpunkt der Substanz durch Schmelzen und Erstarrenlassen von $44,2^\circ$ auf $23,2^\circ$ erniedrigt, Vor dem Schmelzen krystallisiert die Substanz in prismatischen Krystallen, nachher in nadelförmigen. Letztere sind sehr labil, denn schon beim Drücken werden sie opak und gehen wieder in die prismatische, bei $44,2^\circ$ schmelzende Modifikation über. Auch ganz von selbst erfolgt die Umlagerung etwa eine halbe Stunde nach Herstellung der nadelförmigen Modifikation.

Nitro-m-nitrochlorbenzol vermag nach den Beobachtungen von Laubenheimer¹⁾ (1876) in drei krystallisierten Modifikationen aufzutreten, deren Formen von Bodewig näher untersucht wurden. Aus der überschmolzenen Masse entsteht nach einiger Zeit von selbst die bei 36° schmelzende α -Modifikation. Die bei 37° schmelzende Modifikation kann ebenfalls aus dem Schmelzflusse erhalten werden, wenn dieser sehr langsam, in einem Bade von warmem Wasser, abgekühlt wird. Nach einiger Zeit wandeln sich ganz von selbst die α - und die β -Modifikation in die bei $38,8^\circ$ schmelzende γ -Modifikation um, welche auch direkt aus dem Schmelzfluss, durch Eintragen eines Kryställchens als Krystallisationskeim erhalten werden kann.

Zum Schlusse sei noch auf die Existenz der sog. „fliessenden Krystalle“ aufmerksam gemacht. Mit diesem Namen hat Lehmann²⁾ gewisse Stoffe bezeichnet, welche die merkwürdige Eigenschaft besitzen, in geschmolzenem Zustande zwischen gekreuzten Nikols hell zu erscheinen. Diese Verbindungen, Cholesterylbenzoat³⁾, p-Azoxanisol und p-Azoxyphenetol⁴⁾ sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und besitzen einen scharfen Schmelzpunkt. Alsdann schmelzen dieselben zu einer trüben Flüssigkeit, die doppeltbrechend ist und erst bei einer bestimmten höheren Temperatur plötzlich klar und isotrop wird.

Eingehende Versuche über diese Verbindungen sind von Schenk⁵⁾ ausgeführt worden, der auch zeigen konnte, dass der Zusatz eines fremden

1) A. Laubenheimer. Ber. 7, 1765, 1874.

2) O. Lehmann, Zeitschr. physik. Ch. 4, 462, 5, 427; Wied. Ann. 40, 401.

3) Reinitzer, Wiener Monatschr. pr. Ch. 9, 435.

4) Gattermann u. Ritschke, Ber. 23, 1738, 1890.

5) F. Schenk, Zeitschr. physik. Ch. 25, 343, 1898. Habilitationsschrift Marburg 1897.

Körpers einen derartigen Umwandlungspunkt herabdrückt. Ausserdem liegt eine Arbeit von G. A. Hulett¹⁾ vor.

Aehnliche Erscheinungen wurden beobachtet bei:

1. Resorcin, $C_6H_4 \begin{matrix} (1)OH \\ (3)OH \end{matrix}$,
2. Hydrochinon, $C_6H_4 \begin{matrix} (1)OH \\ (4)OH \end{matrix}$,
3. m-Dinitrobenzol, $C_6H_4 \begin{matrix} (1)NO_2 \\ (3)NO_2 \end{matrix}$,
4. Nitrotetrabrombenzol, $C_6H(NO_2)Br_4$,
5. Dinitrobenzol, $C_6H_3(NO_2)_2Br$,
6. Styphninsäure, $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$,
7. Nitro-o-Kresol, $C_6H_3 \begin{matrix} OH \\ CH_3 \\ NO_2 \end{matrix}$,
8. Trinitro m-Kresol, $C_6H_3(OH)(CH_3)(NO_2)_3$,
9. p-Nitrophenol, $C_6H_4 \begin{matrix} (1)OH \\ (4)NO_2 \end{matrix}$,
10. p-Tolylphenylketon, $C_6H_5(CH_3) \cdot COC_6H_5$,
11. Triphenylmethan, $(C_6H_5)_3CH$,
12. Diphenylnaphtylmethan, $(C_6H_5)_2C_{10}H_7CH$,
13. Pentamethylleukanilin, $HC \begin{matrix} C_6H_4NH(CH_3) \\ (C_6H_7N(CH_3)_2) \end{matrix}$,
14. Bibromfluoren, $(C_6H_3Br)_2 = CH_2$,
15. Stilbendichlorid, $C_6H_5CHClCHClC_6H_5$,
16. Benzoin, $C_6H_5CHOHCOC_6H_5$,
17. Isohydrobenzoinbiacetat, $\begin{matrix} C_6H_5CHOOC_2H_3 \\ | \\ C_6H_5CHOOC_2H_3 \end{matrix}$,
18. Phenylkrotonsäure, $C_6H_5CH : CHCH_2COOH$,
19. Mandelsäure, $C_6H_5CHOHCOOH$.
20. Karbostyryl, Oxychinolin, $C_6H_4 \begin{matrix} CH : CH \\ | \\ N : CHOH \end{matrix}$,
21. Zimmtsäure, $C_6H_5CH : CHCOOH$,
22. Cinnamenylakrylsäure, $C_6H_5CH : CH \cdot CH : CHCOOH$,
23. Pseudochlorkarbostyryl, C_9H_6ClNO .
24. Dioxychinon-p-dikarbonsäureester, $(HO)_2C_6O_2(COOC_2H_5)_2$,
25. Phtalsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} (1)COOH \\ (2)COOH \end{matrix}$,
26. Triphenylbismuthin, $Bi(C_6H_5)_3$,

¹⁾ G. A. Hulett, Zeitschr. physik. Ch. **28**, 629, 1899.

27. Quecksilberdiphenyl, $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$,
 28. o-Quecksilberditolyl, $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$,
 29. Monojodchinolin, $\text{C}_9\text{H}_6\text{JN}$,
 30. Limonentetrabromid, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_4$.

Das Verhalten dieser Körper findet sich in Lehmann's „Molekularphysik“ ausführlich beschrieben, und verweise ich hinsichtlich der näheren Erläuterung auf dieses interessante Werk.

7. Hylotrope Isomerie.

Als Abart der Tautomerie ist vielleicht die nächste Gruppe zu betrachten, die man als hylotrope Isomerie¹⁾ bezeichnen kann. Ob dieselbe als eigentliche Gruppe zu gelten hat, oder ob man nicht die hier zusammengefassten Erscheinungen unter der Tautomerie selbst oder unter der Polymerie oder Stereoisomerie einzuordnen hat, müssen erst weitere Untersuchungen lehren.

Hylotrop-isomer²⁾ sind solche Körper, welche sich direkt unter Ausschluss eines Lösungsmittels in andere isomere Stoffe umwandeln lassen, wie beispielsweise Cyansäure und Cyanursäure, Krotonsäure und Isokrotonsäure, rhombischer und monokliner Schwefel. Von m-Nitro-p-acetoluid, welches von Gattermann³⁾ dargestellt worden ist, existiren zwei Modifikationen, in weiss, Schmelzp. 95° und gelb, Schmelzp. $93,5^\circ$. Dieselben geben identische Lösungen. Schaum rechnet diese Formen zur Tautomerie wegen der Unmöglichkeit der Umwandlung beider Formen bei Ausschluss eines Lösungsmittels. Jedenfalls müsste man sie zur physikalischen Isomerie rechnen.

„Die Gleichgewichtspunkte für krystallisirte und flüssige, sowie für zwei polymorphe Formen sind durch die Schnittpunkte der Dampfdruckformen derselben gegeben und werden als Schmelz- bzw. Umwandlungspunkt bezeichnet. Von den unter bestimmten Bedingungen möglichen Formen ist die mit dem geringsten Dampfdruck die beständigste, die übrigen Formen repräsentiren einen instabilen Zustand“.

Hinsichtlich der Bildungsmöglichkeit und Existenzfähigkeit instabiler Formen versucht Ostwald⁴⁾ zu zeigen, dass bei der Ueberschreitung eines Gleichgewichtspunktes eine Phase zunächst in ein metastabiles Gebiet kommt, in welchem sie in eine stabile nur durch Berühren mit einem Keim derselben umgewandelt werden kann. Beim Ueberschreiten der Metastabilitätsgrenze gelangt dann der Körper in ein labiles Gebiet, in welchem er sich

1) Ostwald, Allgem. Ch. II. (2), 298, 1897.

2) Vgl. K. Schaum, die Arten der Isomerie, Marburg 1897; Ber. **31**, 126, 1898.

3) Gattermann, Ber. **23**, 1733, 1890.

4) Ostwald, Zeitschr. physik. Ch. **22**, 289, 1897; Lehrb. allg. Ch. II (2), 345.

auch bei Keimfreiheit in eine stabilere Form umwandeln muss. Beim Verlassen des labilen Zustandes wird von allen möglichen Formen die nächstliegende gebildet.

Beim Schwefel¹⁾ haben wir es mit einem Körper zu thun, der drei verschiedene kristallisirte Formen besitzt, wozu noch eine Reihe amorpher Formen kommen, von denen jedoch nur der gewöhnliche amorphe, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Schwefel so weit untersucht ist, dass man ihn als einheitlichen Körper ansehen kann. Auch finden Uebergänge der verschiedenen Modifikationen in einander ohne Anwendung eines Lösungsmittels statt, so dass auch hier hylotrop-isomere Modifikationen vorhanden sind.

Von sonstigen hierher gehörigen Verbindungen erwähnt Schaum (l. c.) noch das Hexachlorketodihydrobenzol, C_6Cl_6O , das nach seinen Untersuchungen monotrop-dimorph, das Nitrosobenzol, C_6H_5NO , das ebenfalls monotrop-dimorph und das Menthol, $C_{10}H_{19}OH$, das nach Pope²⁾ dimorph, nach Schaum monotrop-trimorph ist.

8. Allotropie, Dimorphismus und Polymorphismus.

Im Anschlusse an die gewöhnliche Isomerie und die Polymerie hätten wir die allotropen Zustände behandeln können, welche sich wohl zum Theil auf diese Isomerie, zum Theil aber auch auf die Stereoisomerie zurückführen lassen werden. Da es sich hierbei hauptsächlich um physikalische Unterschiede handelt, wie Farbe, Dichte, Krystallsystem u. s. w., sollen dieselben an dieser Stelle Platz finden. Wie wenig jedoch eine durchgreifende Unterscheidung möglich ist, ergibt sich daraus, dass wir hier auch Unterschiede in den Energieverhältnissen antreffen, wie sich zum Theil aus der beobachtbaren Umwandlungswärme, zum Theil aber auch aus den verschiedenen Wärmetönungen ergibt, welche bei chemischen Reaktionen, z. B. beim Verbrennen von Diamant, Graphit und amorpher Kohle auftreten.

Allotrope Modifikationen zeigen sich sowohl bei den Elementen selbst, wie bei den Verbindungen. Wenn wir speciell nur physikalische Unterschiede ins Auge fassen, müssen wir das magnetische Eisen von dem nicht magnetischen als allotrope Modifikation unterscheiden, desgleichen vom elektrischen Strom durchflossenes Quecksilber, Kupfer u. s. w. von dem stromlosen Metall.

Unter Dimorphismus versteht man die Erscheinung des Auftretens

1) Vgl. hierzu Ostwald, Lehrb. allg. Ch. II. Aufl. **2**, 4850, 1898; Muthmann Zeitschr. f. Kryst. **17**, 336, 1890; Brauns, chemische Mineralogie 121, **1896**; Salomon, Zeitschr. f. Kryst. **30**, 305, 1899; K. Schaum, Liebig's Ann. **308**, 18, 1899.

2) Pope, Journ. chem. Soc. **75**, 463, 1899.

in zwei Krystallformen, wie z. B. beim Kohlenstoff als Diamant und Graphit, Calciumkarbonat als Calcit und Aragonit.

Unter Polymorphismus versteht man das Auftreten mehrerer Krystallformen, wie z. B. beim Schwefel.

E. Petersen¹⁾ giebt folgende Zusammenstellung der allotropen Modifikationen einiger Elemente:

Zustandsform.	Spez.-Gew.	Oxydat. Wärme.	Differenz.	Atomvolum.
Arsen.				
As_2, O_3				
α) stahlgraues, rhomboëdrisches	5,7—5,8	1568,3 K	$As\alpha - As\beta = 10,0$ K	13,1
β) schwarzgraues, amorph.	5,3—5,5	1548,4 K	$As\gamma - As\alpha = 33,4$ K	15,94
γ) braunes, amorphes . . .	—	1635,0 K		15,99
Schwefel.				
S, O_2				
α) rhombischer, in CS_2 lösl.	1,9—2,1	710,8 K		15,9
β) monokliner, in CS_2 lösl.	1,99—2,01	717,2 K	$S\beta - S\alpha = 6,4$ K	16,4
γ) amorpher, in CS_2 unlöslich.	—	719,9 K	$S\gamma - S\alpha = 9,1$ K	17,1
Selen.				
Se, O_2				
α) amorphes, in CS_2 lösl.	—	527,2 K		18,4
β) monoklines, in CS_2 lösl.	—	562,0 K	$Se\alpha - Se\beta = 10,5$ K	17,7
γ) krystallinisches in CS_2 unlösliches	—	558,2 K	$Se\alpha - Se\gamma = 14,3$ K	16,5
Silber.				
Ag_2, O				
α) mit Kupfer gefällt . . .	—	59,0 K		10,3
β) mit $FeSO_4$ gefällt, oktaëdrisch u. hexaëdr. . . .	—	124,7 K	$Ag\beta - Ag\alpha = 32,8$ K	10,3
Gold.				
$Au_2, O_3, 3H_2O$				
α) aus $AuCl_3$, zus. backendes, helles	—	—131,9 K		10,17
β) aus $AuHBr_4$, dunkles, feines Pulver	—	— 67,7 K	$Au\beta - Au\alpha = 32,1$ K	10,14
γ) aus $AuBr$, metallglänzendes	—	— 37,9 K	$Au\gamma - Au\alpha = 47,0$ K	10,00
Phosphor.				
α) gelber, krystallinischer	—	—	$P\alpha - P\beta > 100$ K	17,0
β) rother, amorpher . . .	—	—		14,7
Kohlenstoff.				
C, O_2				
α) amorpher	—	965,3—969,8 K	$C\alpha - C\beta = 31,7$ K	6,7—8,0
β) als Graphit	1,9—2,1	933,6	bis 36,2 K	5,3
γ) als Diamant	3,5—3,6	932,4—945,5 K		3,4

Hieran schliessen sich speciell für Diamant und Graphit noch folgende Unterschiede²⁾:

1) E. Petersen, Zeitschr. physik. Ch. 8, 620, 1891.

2) Vgl. z. B. G. Linck, Zeitschr. physik. Ch. 19, 193, 1894.

	Diamant.	Graphit.
Krystallsystem	regulär	hexagonal
Spezifisches Gewicht	3,52	2,25
Härte	10	1/2—1
Verhalten gegen das Licht . . .	durchsichtig	undurchsichtig
	Diamantglanz	Metallglanz
Verhalten gegen die Elektrizität .	Nicht-Leiter	Leiter
Chemisches Verhalten	leicht brennbar nicht zu Graphitsäure oxydirbar.	schwer brennbar zu Graphitsäure oxydirbar.

Neue Formen des Schwefels beschreibt R. Brauns¹⁾. Man erhält dieselben durch Krystallisiren des Schwefels aus seinem Magma durch verschiedene Höhe der Erhitzung sowie verschieden rasches Abkühlen. Ausser 1. den rhombischen und 2. den monoklinen, sowie den von Muthmann beschriebenen zwei neuen Formen, ist es also 3. der konzentrisch-schalige Schwefel, der radialfaserige Aggregate bildet; er verwandelt sich auf dem kochenden Wasserbade in die monokline Form; letztere entsteht auch bei 75° und ist wahrscheinlich identisch mit einer von Muthmann's Formen; 4. der radialstrahlige monokline Schwefel besitzt geringere Doppelbrechung wie der vorige und zeigt keine konzentrischen Spalten; seine Beständigkeit ist etwa dieselbe wie die der vorigen; 5. der radialfaserige rhombische Schwefel ist fast unsichtbar mit blossem Auge oder unter dem Mikroskop; im polarisirten Lichte ist er leicht zu erkennen; 6. trichitischer Schwefel ist die unbeständigste Form und entsteht aus stark erhitzten und schnell abgekühlten Präparaten.

Im allgemeinen zeigt sich auch hier wieder der Ostwald'sche Satz bestätigt, dass gewöhnlich zuerst die unbeständigen Formen auftreten.

In betreff des Chroms hat W. Hittorf²⁾ folgendes merkwürdige Verhalten festgestellt:

„Chrom als Anode kann je nach der Temperatur und dem Lösungsmittel bei demselben Elektrolyten jede seiner drei Verbindungsstufen bilden; seine Oberfläche befindet sich dabei in verschiedenen Zuständen, welche nach der Trennung eine gewisse Zeit hindurch sich erhalten. Am stabilsten erscheint bei gewöhnlicher Temperatur der elektromotorisch inaktive Zustand. Dieser ist schon lange beim Eisen bekannt und wird hier gewöhnlich als passiver bezeichnet. Gegenwärtig gilt mit Recht für dieses Metall als festgestellt, dass seine Passivität durch eine dünne, vom Auge meist nicht erkennbare Oxydation bedingt wird.“

1) R. Brauns, neues Jahrb. f. Mineralog. Beilageband 13, 39, 1900.

2) W. Hittorf, Zeitschr. physik. Ch. 25, 730, 1898; 30, 481, 1899; vgl. auch F. J. Micheli, Arch. sc. phys. nat. 10, 122, 1900.

„Hittorf hält es nicht für möglich, dass ein ähnlicher Ueberzug den inaktiven Zustand des Chroms bedingt. Es ist zwar richtig, dass das in der Glühhitze angelaufene Chrom in einer Kombination $\text{Cr}|\text{NO}_3\text{Na}(1), \text{NO}_3\text{Na}, \text{NO}_3\text{Ag}(1)|\text{Ag}$ elektromotorisch sich ebenso wie das mit rein metallischer Oberfläche verhält. Allein folgende Verhältnisse widersprechen jener Annahme ganz entschieden. Das Chrom bildet wesentlich abweichend vom Eisen, im inaktiven Zustande als Anode in wässriger Salzlösung eine bestimmte chemische Verbindung, die Chromsäure, welche sich auflöst. Dabei erneuert sich also seine Oberfläche, die glänzend metallisch bleibt, und fortwährend gelangen Theilchen aus seinem Innern in dieselbe. Wäre nun ein unsichtbares Oxydhäutchen die Ursache seines unverändert bleibenden inaktiven Zustandes, so müsste dasselbe ununterbrochen abgestossen und neu ersetzt werden. Der Verlust des Chroms könnte nicht dem Faraday'schen Gesetz und der Formel Cr_2Cl_6 entsprechen, sondern müsste grösser sein, da neben der Elektrolyse die Bildung der Oxydhaut vor sich geht.“

„Auch folgende Erfahrung spricht gegen die Existenz eines unsichtbaren Oxydhäutchen. Als Chrom in der Lösung von HCl abwechselnd zur Kathode und Anode gemacht wurde, hätte der Wasserstoff das Oxyd entfernen müssen. Dann wäre aber das Metall aktiv geworden, und bei der Umkehrung der Stromrichtung wäre statt Chromsäure Chromchlorür entstanden.“

„Endlich spricht das Verhalten, welches Chrom als Anode in den wässrigen Lösungen der Jodsalze zeigt, gegen das Vorhandensein eines Oxydhäutchen. Wie wir gesehen, wird Jod hier frei abgeschieden, und Chrom erfährt keinen Verlust an Gewicht. Hittorf hatte das Chrom, welches bei der Elektrolyse eines Jodsalzes als Anode dienen sollte, vorher aktiv gemacht durch Einlegen in geschmolzenes ZnCl_2 . Es erschien aber nach der Elektrolyse inaktiv, obgleich Sauerstoff an derselben sich nicht betheiligt hat. Daher haben wir beim Chrom ein Verhalten, wie es früher von manchem Forscher irrthümlich beim Eisen angenommen worden ist.“

„In den drei Zuständen zeigte das Chrom so verschiedene Eigenschaften, wie sie sonst nur verschiedene Metalle besitzen. Im inaktiven Zustande ist es ein edles Metall, reducirt kein anderes Metall aus der Lösung seiner Salze und steht am Ende der Spannungsreihe beim elektro-negativen Platin. Befindet es sich dagegen in dem Zustande, welchen es bei der Bildung seiner elektrolytischen niedrigsten Verbindungsstufe hat, so nimmt es unmittelbar hinter dem Zink in der Spannungsreihe Stellung und verdrängt die Metalle, welche elektronegativer sind, aus ihren Salzen. Es bindet als Anode bei gleichem Gewicht eine dreimal so grosse Menge des Anions als es im inaktiven aufnimmt. Hat es endlich den Zustand,

bei welchem es die mittlere Verbindungsstufe giebt, so liegen seine Eigenschaften zwischen den angegebenen.“

„Im inaktiven Zustande verbindet es sich nicht mit freiem Jod, selbst wenn dieses in statu nascendi ist. Im aktiven entzieht es das Jod dem Wasserstoff und vereinigt sich damit.“

„Der aktive Zustand, welchen Chrom bei der Bildung der niedrigsten Verbindungsstufe hat, scheint der ursprüngliche zu sein, da eine frisch hergestellte Bruchfläche ihn besitzt. Er ändert sich aber an der Luft in gewöhnlicher Temperatur langsam und geht in den inaktiven über. Dieser Wechsel erfolgt schneller, wenn das Chrom als Anode eines elektrischen Stromes mit den austretenden Anionen in Berührung kommt und zwar um so rascher, je stärker der Strom, je grösser also die ausgeschiedene Menge der Anionen ist. Der inaktive Zustand ist in niedriger Temperatur an der Luft wie in den Salzlösungen beständig. Die Steigerung der Temperatur bringt aber in letzteren den aktiven in vielen Fällen zurück. Bei der geringsten Erhöhung der Temperatur erfolgt dies bei Berührung mit den Wasserstoffverbindungen der Halogene. Wahrscheinlich wird es durch den Umstand bedingt, dass letztere dem Bestande der Chromsäure feindlich sind, mit derselben sich umsetzen. Hierin dürfte auch der Grund für die Thatsache liegen, dass in alkoholischer Lösung bei der Berührung mit demselben Anion nicht Chromsäure, sondern die zweite Verbindungsstufe CrCl_3 gebildet wird.“

„Auf die Wasserstoffsäure folgen bezüglich der Höhe der Temperatur, in welcher die Aktivität zurückkehrt, die Chlorsalze der Alkali und alkalischen Erdmetalle, welche bei 100^0 sie bewirken, sodann die Chlorverbindungen von Metallen der Magnesiumgruppe und zuletzt der leicht reducirebaren Metalle. Dieser Einfluss des Kations auf die Höhe der Temperatur, bei welcher der Wechsel erfolgt, ist recht auffallend und beachtenswerth. Der aktive Zustand, welcher so gewonnen wird, bleibt nach der Trennung und Erkaltung eine Zeit lang bestehen und scheint um so haltbarer zu sein, je höher die Temperatur des Wechsels war.“

„Die Sauerstoffsalze sind mit Ausnahme der Säuren H_2SO_4 und $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ nicht im stande, der Chromanode den aktiven Zustand wiederzugeben, wohl weil der vom Strom abgeschiedene Sauerstoff stets die Bildung der Chromsäure veranlasste.“

In einer zweiten Arbeit behandelt Hittorf nochmals ausführlich die Frage, ob diese merkwürdigen Eigenschaften des Chroms durch eine dünne Oxydhaut bedingt sein können, und kommt zu einem durchaus negativen Ergebniss. Weiterhin sei noch erwähnt, dass bereits Berzelius und Wöhler allotrope Modifikationen des Chroms beobachtet haben.

Von besonderem Interesse sind auch die periodischen Erscheinungen, die W. Ostwald¹⁾ bei der Auflösung des Chroms in Säuren beobachtete.

1) W. Ostwald, Zeitschr. physik. Ch. **35**, 33, 204, 1900.

Dieselben treten nur bei ganz bestimmten Chromsorten auf und sind hinsichtlich ihrer Ursache noch nicht ergründet.

Versuche, ein Chromelement zur Umformung von Wechselstrom in Gleichstrom zu verwenden, werden von J. L. R. Morgan und W. A. Duff¹⁾ mitgetheilt. Die Resultate stehen in naher Beziehung zu den von Hittorf und Ostwald gemachten Beobachtungen. Eine elektrolytische Zelle, welche eine 10%ige Schwefelsäurelösung enthält, und in der als Kathode ein Streifen Platinblech, als Anode ein Stück metallisches Chrom dient, besitzt die Eigenschaft, den Durchgang eines kontinuierlichen Stromes zu verhindern, wenn die äussere elektromotorische Kraft stufenweise ansteigt, und zwar so lange, bis die letztere den Werth von 75 Volt erreicht, bei welchem Werth die Polarisation überwunden wird, und ein Strom in der Richtung von Chrom zu Platin durch die Zelle hindurchgeht. Die Chromelektrode bekommt aber dabei die Eigenschaft, in umgekehrter Richtung zu polarisiren, d. h. ein umgekehrter Strom ist nicht mehr im stande, die Zelle in der Richtung vom Platin zum Chrom zu durchsetzen, bis wiederum eine gewisse elektromotorische Kraft erreicht wird (welche veränderlich zu sein scheint), bei der der Polarisationswiderstand wieder überwunden wird, und das Chrom von neuem die Fähigkeit erhält, als Anode verwendet, elektromotorischen Kräften bis zu 75 Volt Widerstand zu leisten.

Auch beim Zinn sind merkwürdige Verhältnisse hinsichtlich der allotropen Modifikationen bekannt geworden.

O. L. Erdmann beobachtete im Jahre 1851 den Zerfall alter Orgelpfeifen, die aus Zinn mit 3,7% Blei bestanden. Nachher sind noch sehr viele Beobachtungen dieser Art gefolgt. Eine ausführlichere Beschreibung findet sich z. B. bei Fritzsche²⁾, der den Zerfall von Zinnblöcken und Zinnknöpfen mittheilt.

Nach H. von Foullon³⁾ existiren folgende Modifikationen des Zinns:

1. Graues Zinn, spec. Gew. 5,781—5,809 (Schertel).
2. Rhombisches Zinn, spec. Gew. 6,52—6,57 (Treichman).
3. Tetragonales Zinn, „ „ 7,196 (Pohl), wahrscheinlich höher.

Zuvor geschmolzenes Zinn zeigte nach Rammelsberg ein spec. Gewicht von 7,2795.

Ausführliche Untersuchungen über die Umwandlung des Zinns sind

1) J. L. R. Morgan, u. W. A. Duff, Journ. Americ. Chem. Soc. **22**, 331, 1900; Ref. Zeitschr. physik. Ch. **36**, 637, 1901.

2) Fritzsche, Ber. **2**, 112 u. 540, 1869.

3) H. v. Foullon, Jahrb. k. k. Geolog. Reichsamt **34**, 367, 1884.

von K. Schaum³⁾, sowie von C. Cohen und C. van Eijk⁴⁾ ausgeführt worden. Letztere kamen zu dem Resultat, dass die sog. Desaggregation des Zinns eine reversible Umwandlungserscheinung ist. Die Umwandlungstemperatur liegt bei $+20^{\circ}$. Sie ist auf elektrischem und dilatometrischem Wege ermittelt worden. Die maximale Geschwindigkeit der Umwandlung ergab sich bei -48° . Folgende Tabelle giebt den zeitlichen Verlauf mit Messung durch ein Dilatometer wieder.

Temperatur.	Zeit in Min.	Fall der	
		Flüssigkeit in der Kapillare.	Fall pro Stunde.
30,0 ⁰	60	7,2	7,2
31,0	40	13,0	19,5
32,0	51	30,0	35,0
33,0	6	10,63	106,3
34,0	6	18	180
35,0	3	25	500

Bei 40° war die Geschwindigkeit so gross, dass sie nicht mehr gemessen werden konnte.

In einer neuen Arbeit weist E. Cohen⁵⁾ auf den Einfluss hin, den das Uebertragen von zerfallenem Zinn ausübt auf noch nicht angegriffenes. Es zeigt sich hierbei deutlich wie bei den übersättigten Lösungen der Einfluss der „Infektion“. Dagegen übten Erschütterungen anscheinend keinen Einfluss aus, wohl aber Pinksalz. Ausserdem ist von ausserordentlicher Bedeutung die Vorgeschichte des Zinns.

Von polymorphen Verbindungen findet sich eine ausführliche Zusammenstellung in der Abhandlung von A. Arzruni: „Die Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung“ in Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie, Bd II, Abb. III. Nachstehend seien noch folgende Beispiele erwähnt:

SbJ_3 : hexagonal (roth), rhombisch (gelb), monoklin.

NH_4Cl : α -regulär-plagiëdrisch, β -regulär.

NH_4Br : α -regulär, β -regulär.

NH_4J : α -regulär, β -regulär.

AgJ : hexagonal-hemimorph (Jodargyrit), regulär.

HgJ_2 : tetragonal (roth), rhombisch (gelb).

$\text{MnCl}_2, 4 \text{H}_2\text{O}$: α -monoklin, β -monoklin.

³⁾ K. Schaum, Habilitationsschrift Marburg 1897, Liebig's Ann. **308**, 18, 1899; vgl. auch Lehmann, Molekularphysik. **1**, 182, 1888.

⁴⁾ E. Cohen u. C. van Eijk, Zeitschr. physik. Ch. **30**, 601, 1899; E. Cohen, **33**, 57, 1900.

⁵⁾ E. Cohen, Zeitschr. physik. Ch. **35**, 588, 1900; **36**, 513, 1901.

$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$: regulär, hexagonal.

Na_2BeF_4 : rhombisch, monoklin.

ZnS : regulär-tetraëdrisch-hemiëdrisch (Sphalerit),
hexagonal-hemimorph (Wurtzit, Spiauterit),
hexagonal-rhomboëdrisch.

Cu_2S : rhombisch (Chalkosin), regulär.

HgS : hexagonal-trapezoëdrisch-tetartoëdrisch (Cinnabarit),
regulär-tetraëdrisch (α -Metacinnabarit),
hexagonal-rhomboëdrisch-hemimorph (β -Metacinnabarit).

FeS_2 : regulär-pentagonal-hemiëdrisch (Pyrit),
rhombisch (Markasit).

HJO_3 : α -rhombisch, β -rhombisch-sphenoëdrisch.

TeO_2 : tetragonal, rhombisch (Tellurit).

As_2O_3 : regulär (Arsenit), monoklin (Claudetit).

Sb_2O_3 : regulär (Senarmontit), rhombisch (Valentinit).

SiO_2 : hexagonal-trapezoëdrisch-tetartoëdrisch (Quarz), hexagonal (holoëdrisch)
(α -Tridymit), rhombisch (β -Tridymit), regulär (α -Cristobalit), tetragonal
(β -Cristobalit).

SnO_2 : tetragonal (Kassiterit, Zinnstein), hexagonal, rhombisch.

TiO_2 : tetragonal (Rutil), tetragonal (Anatas), rhombisch (Brookit, Arkansit),
rhombisch (Edisonit).

ZrO_2 : tetragonal, hexagonal.

MnO_2 : rhombisch (α -Polianit), tetragonal (β -Polianit).

PbO : tetragonal (roth, Pb_3O_3), rhombisch (gelb, Pb_6O_6).

Fe_2O_3 : hexagonal-rhomboëdrisch (Hämatit, Eisenglanz), regulär (Martit),
rhombisch (?) (Rafisiderit).

LiNO_3 : hexagonal-rhomboëdrisch, rhombisch, regulär.

KNO_3 : rhombisch (Salpeter), hexagonal-rhomboëdrisch.

AgNO_3 : rhombisch, hexagonal-rhomboëdrisch.

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$: regulär-tetartoëdrisch, monoklin.

K_2SO_4 : rhombisch, hexagonal.

HKSO_4 : rhombisch, monoklin (Misenit [?]).

Li , NH_4SO_4 : α -rhombisch, monoklin.

$(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$: rhombisch, monoklin.

K_2CrO_4 : rhombisch (Tarapacait), hexagonal.

$\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: triklin, monoklin.

MnSO_4 , 4 H_2O : monoklin, rhombisch.

FeSO_4 , 4 H_2O : monoklin, rhombisch.

MgSO_4 , 6 H_2O : monoklin, tetragonal.

ZnSO_4 , 6 H_2O : monoklin, tetragonal.

- $\text{NiSO}_4, 6 \text{H}_2\text{O}$: tetragonal, monoklin.
 $\text{MgSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$: rhombisch (Epsomit), monoklin.
 $\text{ZnSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$: rhombisch (Goslarit), monoklin.
 $\text{NiSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$: rhombisch (Morenosit), monoklin.
 $\text{CoSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$: monoklin (Bieberit), rhombisch.
 $\text{FeSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$: monoklin (Melanterit), rhombisch (Tauriscit).
 $\text{MnSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$: rhombisch, monoklin (Mallardit).
 $\text{H}_2\text{NaPO}_4, \text{H}_2\text{O}$: monoklin, rhombisch.
 $\text{FePO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$: rhombisch (Strengit), monoklin.
 NH_4HCO_3 : rhombisch, monoklin.
 CaCO_3 : hexagonal-rhomboëdrisch (Calcit), rhombisch (Aragonit).
 MgCO_3 : hexagonal-rhomboëdrisch (Magnesit), rhombisch.
 CaSiO_3 : α -monoklin (Wollastonit), β -monoklin, hexagonal.
 $\text{KAl}(\text{SiO}_3)_2$: regulär (α -Leucit), rhombisch (β -Leucit).
 $(\text{K}, \text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$: monoklin (Orthoklas), triklin (Mikroklin).
 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$: monoklin (Natronorthoklas), α -triklin (Albit), β -triklin (Natronmikroklin).
 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: triklin (Anorthit), rhombisch (Barsowit).
 C_2Cl_6 : rhombisch, triklin, regulär. Alle drei sind enantiotrope Modifikationen.
 $\text{CH}_2(\text{CONH}_2)_2$, Malonamid: tetragonal (labil), monoklin (stabil).
 $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$, saures traubensaures K: monoklin, triklin.
 $\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$, saures traubensaures Na: rhombisch, triklin.
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$, p-Acettoluid: rhombisch (Schmp. 148—149 °), monoklin (Schmp. 148—149 °).
 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, p-Phenylendiamin: monoklin (labil), rhombisch (stabil). Enantiotropie.
 $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{NO}_2$, p-Nitrophenol: α -monoklin (labil), β -monoklin (stabil), Monotropie.
 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, Resorcin: α -rhombisch (labil), β -rhombisch-hemimorph (stabil), Monotropie.
 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, Hydrochinon: monoklin (labil, Schmp. 169 °), hexagonal (stabil, Schmp. etwas unter 170 °).

Hierbei versteht man unter Enantiotropie die gegenseitige Umwandlung in einander durch Temperaturänderungen, unter Monotropie die nur nach einer Richtung erfolgende.

Die beiden Modifikationen des rothen und gelben Quecksilberoxyds¹⁾ dachte E. Cohen durch verschiedenen Energieinhalt unterscheiden zu können. Ostwald²⁾ dagegen glaubt bewiesen zu haben, dass kein

¹⁾ E. Cohen, Zeitschr. physik. Ch. **34**, 69, 1900.

²⁾ W. Ostwald, *ibid.* **34**, 495, 1900.

anderer Unterschied zwischen rothem und gelbem HgO besteht als der der Korngrösse.

Varet findet einen Unterschied zwischen den Reaktionswärmen von ca. 50 Cal. Cohen berechnet eine Wärmetönung von 82 Cal. für die Umwandlung von rothem in gelbes Oxyd.

Quecksilberjodid, HgJ_2 , bildet zwei Modifikationen, die eine ist quadratisch, roth, bei niedriger Temperatur beständig, die andere orthorhombisch, gelb, bei hohen Temperaturen beständig. Die gelben Krystalle gehen in die rothen über unter einer Wärmetönung von 3 Cal. für ein Gewichtstheil HgJ_2 nach den Messungen von Berthelot.

Die Untersuchungen, welche D. Gernez¹⁾ anstellte, ergaben, dass der Dampf des Quecksilberjodids, sei er aus der rothen oder der gelben Modifikation entstanden, unter gleichen Temperaturverhältnissen beide Formen liefern kann je nach dem krystallinischen Kerne, den er bei der Kondensation trifft.

Den Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die allotropische Veränderung von Jodquecksilber untersuchten J. H. Kastle und M. E. Clark²⁾. Das in 24 Lösungsmitteln durch Erwärmen gelöste Jodquecksilber schied sich aus allen beim Erkalten in Form von gelben Krystallen aus, die sich aber allmähig wieder in die rothe Modifikation umwandelten. Diese Erscheinung soll sogar unterhalb der Umwandlungstemperatur von 128⁰ eingetreten sein, nämlich in amyalkoholischer Lösung bei 100⁰, bei dem ein Ueberschuss der rothen Form in Berührung mit der Lösung gelassen worden war.

9. Isomorphismus und Morphotropie.

Der Isomorphismus ist eine von E. Mitscherlich (1820) entdeckte Eigenschaft krystallisirender Körper, welche darin besteht, dass sich die Stoffe in bestimmten Krystallformen in wechselnden Verhältnissen vertreten können. Eine Aenderung der Krystallform darf durch Eintritt eines isomorphen Körpers nicht eintreten. Eine durchaus scharfe Grenze lässt sich aber im allgemeinen nicht ziehen. Doch hat die Untersuchung der isomorphen Stoffe unsere Kenntnisse in erheblichem Maasse gefördert.

Isomorphismus tritt nach Arzruni³⁾ auf bei folgenden Verbindungen:

1) D. Gernez, Compt. rend. **128**, 1516, 1879.

2) J. H. Kastle u. M. E. Clark, Ann. Chem. Journ. **12**, 473, 1899.

3) Vgl. A. Arzruni, Die Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung; G. Graham-Otto's Chemie Bd. I, Abth. III, 1891; Halder Topsøe, Tidsskrift for Physik og Chemie **8**, 5, 193, 321, 1870; **9**, 225, 1871.

a) der Reihe: H, K, Rb, Cs, Am, Tl; Na, Li, Ag.

2 AmCl ₂ , ZnCl ₂	TlClO ₄	Tl ₂ SO ₄
2 KCl ₂ , ZnCl ₂	AmClO ₄	Am ₂ SO ₄
LiNO ₃	KClO ₄	Rb ₂ SO ₄
NaNO ₃	Li ₂ S ₂ O ₆ , 2 H ₂ O	K ₂ SO ₄
KNO ₃	Na ₂ S ₂ O ₆ , 2 H ₂ O	Cs ₂ SO ₄
CsNO ₃	Ag ₂ S ₂ O ₆ , 2 H ₂ O	KHSO ₄
RbNO ₃		AmHSO ₄
Ag ₂ SO ₄	Am ₂ SeO ₄	Am ₂ Mg(SO ₄) ₂ , 6 H ₂ O
Na ₂ SO ₄	K ₂ SeO ₄	K ₂ Mg(SO ₄) ₂ , 6 H ₂ O
Ag ₂ SeO ₄	Tl ₂ SeO ₄	Tl ₂ Mg(SO ₄) ₂ , 6 H ₂ O
Na ₂ SeO ₄		

b) der Reihe: Be, Zn, Cd, Mg, Mn, Fe, Os, Ru, Ni, Pd, Co, Pt, Cu, Ca — Ca, Sr, Ba, Pb.

Be, Mg, Zn	CaCO ₃ (Calcit)
BeO	MnCO ₃ (Rhodochrosit)
ZnO	FeCO ₃ (Siderit)
Be ₂ SiO ₄ (Phenakit)	MgCO ₃ (Magnesit)
Zn ₂ SiO ₄ (Willemit)	ZnCO ₃ (Smithsonit)
ZnS (Wurtzit)	CaWO ₄ (Scheelit)
CdS (Greenockit)	PbWO ₄ (Stolzit)
MnSiFl ₆ , 6 H ₂ O	FeSO ₄ , 7 H ₂ O
NiSiFl ₆ , 6 H ₂ O	CoSO ₄ , 7 H ₂ O
ZnSiFl ₆ , 6 H ₂ O	MgSO ₄ , 7 H ₂ O
MgSiFl ₆ , 6 H ₂ O	NiSO ₄ , 7 H ₂ O
CoSiFl ₆ , 6 H ₂ O	ZnSO ₄ , 7 H ₂ O
CuSiFl ₆ , 6 H ₂ O	CoAs ₂ (Smaltin)
Mg ₂ SiO ₄ (Forsterit)	NiAs ₂ (Chloanthit)
Mn ₂ SiO ₄ (Tephroit)	PtAs ₂ (Sperryolith)
Fe ₂ SiO ₄ (Fayalit)	FeS ₂ (Pyrit)
CoPtCl ₆ , 6 H ₂ O	RuS ₂ (Laurit)
FePtCl ₆ , 6 H ₂ O	CaCO ₃ (Aragonit)
NiPtCl ₆ , 6 H ₂ O	PbCO ₃ (Cerussit)
MgPtCl ₆ , 6 H ₂ O	SrCO ₃ (Strontianit)
ZnPtCl ₆ , 6 H ₂ O	BaCO ₃ (Witherit).
CuPtCl ₆ , 6 H ₂ O	
CdPtCl ₆ , 6 H ₂ O	CaMoO ₄
MnPtCl ₆ , 6 H ₂ O.	SrMoO ₄

PbMoO_4 (Wulfenit)	$\text{K}_4\text{Os}(\text{CN})_6, 3 \text{H}_2\text{O}$
BaMoO_4	$\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6, 3 \text{H}_2\text{O}$
$\text{Am}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4, \text{H}_2\text{O}$
$\text{Am}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4, \text{H}_2\text{O}$
$\text{Am}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}_2)_2, 5 \text{H}_2\text{O}$
$\text{Am}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$	(Manganpikrat)
$\text{Am}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O})_2, 5 \text{H}_2\text{O}$
$\text{Am}_2\text{Cd}(\text{SO}_4)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$	(Eisenpikrat)
$\text{Am}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuBa}_2(\text{CHO}_2)_6, 4 \text{H}_2\text{O}$
$\text{Am}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnBa}_2(\text{CHO}_2)_6, 4 \text{H}_2\text{O}$
PbSO_4 (Anglesit)	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_4)_2, 2 \text{H}_2\text{O}$
SrSO_4 (Coelestin)	(äthylschwefelsaures Zink)
BaSO_4 (Baryt)	$\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_4)_2, 2 \text{H}_2\text{O}$
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6, 3 \text{H}_2\text{O}$	(äthylschwefelsaures Kadmium).

c) dritte Reihe: La, Ce, Di, Y, Cr.

CaMoO_4	$\text{Di}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6, 8 \text{H}_2\text{O}$
Cermolybdat	$\text{Y}_4(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2)_5, 8 \text{H}_2\text{O}$
Didymmolybdat	$\text{Er}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6, 8 \text{H}_2\text{O}$
SrMoO_4	$2 \text{Di}(\text{CN})_3, 3 \text{Pt}(\text{CN})_3, 18 \text{H}_2\text{O}$
PbMoO_4	$2 \text{Ca}(\text{CN})_3, 3 \text{Pt}(\text{CN})_3, 18 \text{H}_2\text{O}$
BaMoO_4	$2 \text{La}(\text{CN})_3, 3 \text{Pt}(\text{CN})_3, 18 \text{H}_2\text{O}$
$\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3, 8 \text{H}_2\text{O}$	$2 \text{Er}(\text{CN})_3, 3 \text{Pt}(\text{CN})_3, 21 \text{H}_2\text{O}$
$\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3, 8 \text{H}_2\text{O}$	$2 \text{Y}(\text{CN})_3, 3 \text{Pt}(\text{CN})_3, 21 \text{H}_2\text{O}$
$\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3, 8 \text{H}_2\text{O}$	$\text{La}(\text{CNS})_3, 3 \text{Hg}(\text{CN})_2, 12 \text{H}_2\text{O}$
Didymwolframat	$\text{Ce}(\text{CNS})_3, 3 \text{Hg}(\text{CN})_2, 12 \text{H}_2\text{O}$
CaWO_4	
PbWO_4	
Cerwolframat	

d) vierte Reihe: Al, Fe, Cr, Co, Mn, Jr, Rh, Ga, Jn (Ti).

Cr_2O_3	$\text{AlO}(\text{OH})$ (Diaspor)	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$
Al_2O_3 (Korund)	$\text{FeO}(\text{OH})$ (Goethit)	$\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$
Fe_2O_3 (Hämatit)	$\text{MnO}(\text{OH})$ (Manganit)	$\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$
Ti_2O_3		$\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$
$\text{Cl}_2\text{Rh}(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_4 =$ Chlorpurpureorhodiumchlorid		$\text{K}_3\text{Jr}(\text{CN})_6$
$\text{Cl}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_4 =$ Chlorpurpureokobaltchlorid		$\text{K}_3\text{Rh}(\text{CN})_6$
$\text{Cl}_2\text{Cr}(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_4 =$ Chlorpurpureochromchlorid.		

Hierher gehören auch die zahlreichen Glieder der Alaune =
 $\text{R}_2\text{R}_3(\text{SO}_4)_4, 24\text{H}_2\text{O}$, in welchen $\text{R} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Al}$ und $\text{R} = \text{K}$,

Rb, Cs, Am, Tl, Li, Na, Ag sein kann. Bei diesen tritt der Isomorphismus von Al, Fe, Cr, Mn oder auch noch von Jn und Ga deutlich hervor.

e) fünfte Reihe: Cu, Hg, Pb, Ag, Au.

HgO	$\text{CuCl}_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}), 2\text{H}_2\text{O}$
PbO	(Cuprichinolinchlorhydrat)
HgS (Cinnabarit)	$\text{HgCl}_2 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}), 2\text{H}_2\text{O}$
CuS (Covellin)	(Merkurichinolinchlorhydrat).

f) sechste Reihe: Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Pb, Th, Mo, Mn, U, Ru, Rh, Jr, Os, Pd, Pt, Te (?).

SiO_2 (β -Tridymit)	$\text{NiSnCl}_6, 6\text{H}_2\text{O}$
TiO_2 (Brookit)	$\text{NiPdCl}_6, 6\text{H}_2\text{O}$
TiO_2 (Rutil)	$\text{NiPtCl}_6, 6\text{H}_2\text{O}$
ZrO_2	K_2PtCl_4
SnO_2 (Kassiterit)	K_2PdCl_4
MnO_2 (Polianit)	
MoO_2	$\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$
ThO_2	$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$
RuO_2	$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$
Am_2SiFl_6	$\text{PtCl}_4 \cdot 2(\text{NC}_5\text{H}_{10}\text{H} \cdot \text{HCl})$
Am_2SiFl_6	(Piperidin-Platinchlorid)
Am_2SnFl_6	$\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{NC}_5\text{H}_{10}\text{H} \cdot \text{HCl})$
K_2GeFl_6	(Piperidin-Zinnchlorid)
$\text{ZnSiFl}_6, 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
$\text{ZnTiFl}_6, 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}.$
$\text{ZnZrFl}_6, 6\text{H}_2\text{O}$	
$\text{ZnSnFl}_6, 6\text{H}_2\text{O}$	

g) siebente Reihe: N, P, V, As, Sb, Bi.

P	KH_2PO_4
As	KH_2AsO_4
Sb	AmH_2PO_4
Bi	AmH_2AsO_4
As_2S_3 (Auripigment)	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Sb_2S_3 (Antimonit)	$\text{NaH}_2\text{AsO}_4, \text{H}_2\text{O}$
Bi_2S_3 (Bismutit)	$\text{NaH}_2\text{PO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Pb}_2\text{As}_2\text{S}_5$ (Dufrénoysit)	$\text{NaH}_2\text{AsO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ (Jamesonit)	$\text{NaH}_2\text{PO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$
Pb_2BiS_5 (Cosalit)	$\text{NaH}_2\text{AsO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$
Ag_3AsS_3 (Proustit)	$\text{Na}_2\text{HPO}_4, 12\text{H}_2\text{O}$
Ag_3SbS_3 (Pyrargyrit)	$\text{Na}_2\text{HASO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

$\text{Cu}(\text{CuOH})\text{PO}_4$ (Libethenit)	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (Torbernit)
$\text{Cu}(\text{CuOH})\text{AsO}_4$ (Olivinit)	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (Zennerit)
$\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ (Pyromorphit)	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (Autunit)
$\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{AsO}_4)_3$ (Mimelesit)	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (Uranospininit)
$\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{VO}_4)_3$ (Vanadinit)	

h) achte Reihe: Nb, Ta.

K_2NbFl_7	$\text{Fe}(\text{NbO}_3)_2$ (Columbit)
K_2TaFl_7	$\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$ (Tantalit).
$\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	
$\text{K}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$	

i) neunte Reihe: S, Se, Cr, Mn, Mo, Mg, Te (?), As, Sb.

K_2SO_4	MoO_3
K_2SeO_4	WO_3
K_2CrO_4	CaMoO_4
K_2MnO_4	CaWO_4 (Scheelit)
$\text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot 4 \text{NH}_3$	PbMoO_4 (Wulfenit)
$\text{Ag}_2\text{SeO}_4 \cdot 4 \text{NH}_3$	PbWO_4 (Stolzit)
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \cdot 4 \text{NH}_3$	NiS (Millerit)
$\text{CaSO}_4, 2 \text{HO}$ (Gyps)	NiAs (Nickelin)
$\text{CaSeO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$	NiSb (Breithauptit)
$\text{CaCrO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$	FeS_2 (Markasit)
$\text{MgSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	FeAs_2 (Löllingit)
$\text{MgCrO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$
$\text{MgMoO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$
(Mg = Fe, Cu, Mn, Zn, Co).	$\text{KWO}_2\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{NiSO}_4, 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{KMoO}_2\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{NiSeO}_4, 6 \text{H}_2\text{O}$	MnS_2 (Hauerit)
$\text{MgSO}_4, 6 \text{H}_2\text{O}$	FeS_2 (Pyrit)
$\text{MgSeO}_4, 6 \text{H}_2\text{O}$	CoAsS (Kobaltin)
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	NiSbS (Ullmannit)
$\text{MgSeO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	CoAs_2 (Smalтин)
$\text{MgCrO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	NiAs_2 (Chloanthit)
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	PtAs_2 (Sperryolith)
$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	RuS_2 (Laurit?)
$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$
$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$
$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{WO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	$\text{K}_2\text{MoO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

k) zehnte Reihe: Fl, Cl, Br, J, Mn; CN.

NaCl, 2 H ₂ O	C ₁₀ H ₆ Cl ₂ · Cl ₄
NaBr, 2H ₂ O	C ₁₀ H ₆ Br ₂ · Cl ₄
NaJ, 2 H ₂ O	C ₁₀ H ₆ Cl ₂ · Br ₄
HgCl ₂	C ₁₀ H ₆ ClBr · Br ₄
HgBr ₂	CBr ₃ CONH ₂
HgJ ₂	CCl ₃ CONH ₂
Hg ₂ Cl ₂	C ₆ H ₂ OH · NO ₂ · Br · NO ₂
Hg ₂ J ₂	(1 · 2 · 4 · 6)
PbCl ₂	C ₆ H ₂ OHNO ₂ · Cl · NO ₂
PbBr ₂	(1 · 2 · 4 · 6)
MnCl ₂ · 4 H ₂ O	KClO ₄
MnBr ₂ · 4 H ₂ O	KJO ₄
C ₆ H ₄ · NO ₂ · Cl(1 · 3)	KMnO ₄
C ₆ H ₄ · NO ₂ · Br(1 · 3)	NH ₄ ClO ₄
C ₆ H ₂ OH · NO ₂ · Br · Br (1 · 2 · 4 · 6)	NH ₄ MnO ₄
C ₆ H ₂ OH · NO ₂ · Br · J (1 · 2 · 4 · 6)	Cl ₂ Rh ₂ (NH ₃) ₁₀ · Cl ₄
C ₁₀ H ₅ ClBr ₂ · Cl ₄	(Chlorpurpureorhodiumchlorid)
C ₁₀ H ₅ BrBr ₂ · Br ₄	Br ₂ Rh ₂ (NH ₃) ₁₀ · Br ₄
C ₆ H ₂ NO ₂ Br ₂ OH	J ₂ Rh ₂ (NH ₃) ₁₀ · J ₄
(Dibromorthonitrophenol)	PtCl ₄ · 2 [NH ₂ (C ₂ H ₅) · HCl]
C ₆ H ₂ NO ₂ J ₂ OH	PtBr ₄ · 2 [NH ₂ (C ₂ H ₅) · HBr]
(Dijodorthonitrophenol)	PtCl ₄ · 2 [NH(C ₂ H ₅) ₂ · HCl]
MgPtCl ₆ , 12 H ₂ O	PtBr ₄ · 2 [NH(C ₂ H ₅) ₂ · HBr]
MgPtBr ₆ , 12 H ₂ O	(desgleichen für Methyl)
MnPtCl ₆ , 12 H ₂ O	C ₃ HCl ₃ O ₃ (CHCCl ₃)
MnPtBr ₆ , 12 H ₂ O	(Chloralid)
MgSnFl ₆ , 6 H ₂ O	C ₃ HCl ₃ O ₃ (CHCBr ₃)
MgSnCl ₆ , 6 H ₂ O	(Trichlormilchsäure-Bromalid)
NiPtCl ₆ , 6 H ₂ O	C ₃ HBr ₃ O ₃ (CHCCl ₃)
NiPtBr ₆ , 6 H ₂ O	(Tribrommilchsäure-Chloralid)
NiPtJ ₆ , 6 H ₂ O	C ₈ H ₄ ClNO ₂ (Clorisatin)
AgClO ₃	C ₈ H ₄ BrNO ₃ (Bromisatin)
AgBrO ₃	CCl ₂ C(C ₆ H ₄ Cl) ₂
Ba(ClO ₃) ₂ · H ₂ O	(Dimonochlorphenyldichloräthylen)
Ba(BrO ₃) ₂ · H ₂ O	CCl ₂ C(C ₆ H ₄ Br) ₂
	(Dimonobromphenyldichloräthylen).

Die vorstehende Zusammenstellung ist der vorerwähnten Abhandlung von Arzruni entnommen worden. Dasselbst sind ausführliche Angaben über die Axenverhältnisse angeführt. Zweifelhafte Verhältnisse sind nicht mitgetheilt worden. H. Kopp hat bereits folgenden Satz ausgesprochen, der für manche Beziehungen giltig ist: „Natrumsalze sind im allgemeinen Kalisalzen nicht isomorph, aber in complicirten Verbindungen wie in den Alaunen $K_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24 H_2O$ und $Na_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24 H_2O$ können sich Kali und Natron ohne Formänderung ersetzen; vielleicht nicht deswegen, weil sie als isomorphe (gleiche Krystallform bedingende) Bestandtheile zu betrachten sind, sondern weil ihr ungleichartiger Einfluss auf die Krystallform gegen den überwiegenden Einfluss der andern Bestandtheile nicht aufkommt.“

Hiermit ist aber auch das Verhältniss der isomorphen Stoffe im allgemeinen dargethan. Isomorph sind die Verbindungen solcher Elemente, bei denen durch den andern Bestandtheil die Verschiedenheit der Atomform in ihrer Wirkung auf ein Minimum zurückgedrängt wird.

Somit wird der Isomorphismus im Vereine mit der Morphotropie, d. h. den Veränderungen, welche in der Krystallform durch Substituenten eintreten, z. B. von Benzol durch Eintritt von OH, von weittragender Bedeutung für die Ermittlung der Atomformen sein. Die Morphotropie ist speciell von P. Groth¹⁾ in eingehendster Weise bearbeitet worden. Seine Untersuchungen der Benzolderivate ergaben folgende Resultate:

a) Der Ersatz eines H-Atomes durch OH bewirkt keine Aenderung der Symmetrie, sondern nur eine solche im Axenverhältnisse und zwar merklich nur nach einer Richtung hin;

b) das Gleiche gilt für den Eintritt von NO_2 ;

c) Cl und Br bewirken eine bedeutendere Aenderung, das Axenverhältniss und das Krystallsystem wird alterirt, indem ein solches von geringerer Symmetrie sich zeigt. Bei weiterer Substitution von H durch Cl oder Br findet oft eine Rückkehr zu einem Krystallsystem höherer Symmetrie statt;

d) das Radikal CH_3 erzeugt eine starke Aenderung der ursprünglichen Gestalt und deren Symmetrieverhältnisse.

Weitere zahlreiche Untersuchungen auf diesem Gebiete sind von C. Hintze²⁾, von H. Topsöe³⁾, Bodewig⁴⁾ u. s. w. ausgeführt worden.

1) P. Groth, Pogg. Ann. **141**, 31, 1870; Ber. **9**, 449, 1870; Neues Jahrb. f. Min. **1871**, 225.

2) C. Hintze, Pogg. Ann. 1874. Erg.-Bd. **6**, 177; Zeitschr. f. Kryst. **9**, 545, 1884.

3) H. Topsöe Ref. Zeitschr. f. Kryst. **8**, 246, 1884.

4) C. Bodewig, *ibid.* **5**, 554, 1884.

Dieselben sind ebenfalls in der Arbeit von Arzruni ausführlich wiedergegeben; sie haben jedoch zu allgemeinen Resultaten noch nicht geführt. Eine systematische Untersuchung, speciell von den organischen Verbindungen, bei denen unsere stereochemischen Kenntnisse am weitesten gehen sind, wäre hier sehr am Platze.

a) Kriterien des Isomorphismus.

J. W. Retgers¹⁾ sieht das Wesen des Isomorphismus in der innigen Mischfähigkeit zweier krystallinischen Substanzen und glaubt, dass der experimentelle Nachweis der isomorphen Mischung am unzweideutigsten durch die kontinuierliche Aenderung der physikalischen Eigenschaften in den Mischkrystallen stattfindet, wie sie für feste Lösungen zu erwarten sind. Eine der hierzu geeignetsten Eigenschaften ist die Bestimmung des specifischen Gewichtes, die sich jedoch nicht immer mit der nöthigen Genauigkeit ausführen lässt. Mit Hilfe dieser Methode konnten z. B. A. A. Noyes und C. W. Hapgood²⁾ feststellen, dass die Salze des Diphenyljodoniums $(C_6H_5)_2J-OH$ nicht isomorph mit denen des Thallium sind, wie V. Meyer vermuthete.

Weiterhin kommt in Betracht die Farbe, mittels welcher man in vielen Fällen den Isomorphismus nachweisen kann durch die Bildung farbiger Mischkrystalle einer farblosen und einer gefärbten Substanz. Beispiele hierfür sind $KClO_4 + KMnO_4$, $K_2FO_4 + K_2MnO_4$, wobei die Mischkrystalle immer eine von der Flüssigkeit abweichende Intensität der Farbe besitzen. Wie P. Groth³⁾ gefunden hat, genügen bereits 0,3% $KMnO_4$, um das $KClO_4$ dunkelroth zu färben. Dasselbe gilt für das dunkelgrüne K_2MnO_4 , welches in nur geringen Spuren dem K_2SO_4 die blaugrüne Färbung ertheilt. Den Schwerpunkt der Methode muss man auf den kontinuierlichen Uebergang der beiden Farben womöglich in einem Mischkrystall oder wenigstens in die sehr abweichende Färbung der beiden Mischkrystalle legen. „Ohne diesen Nachweis der Kontinuität kann die Farbe allein zu sonderbaren Schlussfolgerungen führen, wie z. B. in folgendem wirklich vorgekommenen Fall. Mischt man Lösungen von farblosem Chlorammonium und blaugrünem Kupferchlorid, so erhält man beim Auskrystallisiren blassgrüne Krystalle. Der Schluss, dass letztere Mischkrystalle sind und beide einfache Chloride somit isomorph sind, ist nicht richtig, denn die blassgrünen Krystalle gehören einem Doppelsalz beider Chloride an, in welcher Verbindung beider Salze die färbende Kraft des Kupfersalzes durch das NH_4Cl bedeutend abgeschwächt wird. Abgesehen davon, dass ein Vergleich der Krystallformen der beiden reinen Chloride

1) J. W. Retgers, Zeitschr. physik. Ch. **3**, 552, 1889; **8**, 6, 1891; **10**, 529, 1892.

2) A. A. Noyes u. C. W. Hapgood, *ibid.* **22**, 464, 1897.

3) P. Groth, Pogg. Ann. **133**, 193, 1867.

und des Doppelchlorids (Kupferchlorid ist rhombisch, Chlorammonium regulär, das Doppelsalz quadratisch), und auch ganz besonders die chemische Unähnlichkeit beider Körper einen derartigen Schluss verbieten, wird dies auch durch das Fehlen der unmerklichen Farbenübergänge vollständig widerlegt; immer kommen die drei Farben des farblosen Chlorammoniums, des blaugrünen Kupferchlorids und des blassgrünen Doppelsalzes unvermittelt neben einander vor.“ — „Die schwierigsten Fälle hierbei sind jedoch solche, wenn das Krystallsystem das gleiche ist und nur Habitusdifferenzen vorkommen.“

Mittels dieser Methode untersuchte Retgers den Isomorphismus bei den Perchloraten und Permanganaten der Alkalien, den der Sulfate¹⁾, Seleniate, Ferrate, Chromate und Manganate der Alkalien, dann die Alkalichromate, hierauf Wolframate und Molybdate mit Sulfaten, Seleniaten.

Hierbei sei jedoch auf die Untersuchungen von O. Lehmann²⁾ hingewiesen, der zeigen konnte, dass auch Farbstoffe in die Krystalle aufgenommen werden können, die nicht als isomorphe Beimischung noch auch als rein mechanische Einlagerung betrachtet werden können, da sie Dichroismus zeigen, ganz so als ob die Lichtabsorption durch die Substanz des Krystalles selbst hervorgebracht wurde. Dabei zeigen öfters verschiedene Flächen verschiedene Anziehungskraft für die Farbstoffe. Bei Farbstoffgemischen hindert oft der eine die Aufnahme des andern.

Echte isomorphe Körper zeigen ähnliche Aetzfiguren. Dies ist für viele Fälle erwiesen. J. W. Retgers³⁾ zählte 12 isomorphe Gruppen mit zusammen 41 Körpern auf. Dagegen darf man die Regel nicht umkehren und behaupten, dass Aehnlichkeit der Aetzfiguren immer auf Isomorphismus deutet.

Weiterhin findet mitunter Verwendung das Kundt'sche Zerstäubungsverfahren, wobei bei vorhandener elektrischen Erregbarkeit sich gewisse Anordnungen der Staubfiguren zeigen werden.

Bezüglich des specifischen Gewichtes stellte Retgers⁴⁾ fest, dass sich dasselbe rein additiv verhält, so z. B. bei $K_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4$; Kaliumalaun-Thalliumalaun; $MgSO_4, 7H_2O - FeSO_4, 7H_2O$; $NaNO_3 - AgNO_3$; $NaClO_3 - AgClO_3$; $(NH_4)_2SO_4, MgSO_4, 6aq - K_2SO_4, MgSO_4, 6aq$ und $(NH_4)_2SO_4, MgSO_4, 6aq - (NH_4)_2SO_4, FeSO_4, 6aq$.

1) Vgl. hierzu auch A. E. Tutton, Journ. Chem. Soc. 1894, 628.

2) O. Lehmann, Zeitschr. physik. Ch. 8, 551, 1891; vgl. hierzu J. W. Retgers, ibid. 14, 34, 1894; 20, 528—546, 1895.

3) J. W. Retgers, Zeitschr. physik. Ch. 20, 513, 1895; 16, 606, 625; vgl. hierzu H. Traube, Zeitschr. f. Kryst. 24, 182; Neues Jahrb. f. Wiss. 2, 58, 1892; Beil. Bd. 8, 269; Tschermak, Mineralog. Mitth. 4, 112, 1881 u. s. w.

4) J. W. Retgers, Zeitschr. physik. Ch. 3, 510, 1889; 4, 599, 1892; 6, 235, 1890; vgl. hierzu R. Krickmeyer, ibid. 21, 53, 1896.

Von R. Hollemann¹⁾ wurde nachgewiesen, dass auch die Dampfspannung von Mischkrystallen isomorpher Salzhydrate von Bedeutung zur Entscheidung nach der Frage des Isomorphismus ist. Er geht dabei von der von C. von Hauer (1877) gemachten Beobachtung aus, dass die Salze weniger leicht verwittern, welche eine isomorphe Beimischung enthalten, wenn letztere für sich luftbeständig ist.

Zur weiteren Beurtheilung dieser Fragen schlägt H. W. Bakhuis Roozeboom²⁾ die Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse vor. Er unterscheidet zwischen folgenden Verhältnissen: a) Mischkrystalle sind in jedem Mischungsverhältniss möglich oder b) die Mischungsreihe bietet eine Lücke. In dieser Hinsicht untersuchte Roozeboom das Verhalten von $KClO_3$ und $TlClO_3$, für welche Salze Retgers³⁾ die Isomorphie festgestellt hatte. Doch hat diese Untersuchung keinen experimentellen Beweis liefern können für die Annahme der Analogie zwischen festen und flüssigen Lösungen.

J. W. Retgers⁴⁾ untersuchte ein ebenfalls von O. Lehmann bereits theilweise bearbeitetes Gebiet, nämlich den Einfluss fremder Substanzen in der Lösung auf die Form, die Reinheit und die Grösse der ausgeschiedenen Krystalle.

b) Chemische Verbindung isomorpher Körper.

Diese Frage wurde ebenfalls von J. W. Retgers⁵⁾ behandelt. „Schon im voraus würde man die Frage, ob isomorphe Körper sich chemisch verbinden können, verneinend beantworten. Zwei Körper, die sich ruhig nebeneinander im Mischkrystall fügen können, werden wohl wenig Neigung zur chemischen Vereinigung haben. Umgekehrt wird, wenn Neigung zur chemischen Attraktion vorkommt, eben die Mischung hierdurch unmöglich gemacht. Mischung und Bindung schliessen sich aus.“

„Abgesehen von dem an und für sich Selbstverständlichen, oder wenigstens sehr Annehmbaren dieser Betrachtung sind auch unsere jetzigen Erfahrungen fast immer hiermit im Einklang. Obwohl der Satz noch niemals bestimmt ausgesprochen worden ist, wird er doch oft stillschweigend angenommen. So wird man z. B. zwischen Kalium- und Rubidiumsätzen zwar isomorphe Mischungen, jedoch kein Doppelsatz antreffen. Das Umgekehrte gilt für Kalium- und Natriumsätze,⁶⁾ welche fast immer Doppelsätze bilden, niemals sich isomorph mischen. Sulfate und Seleniate werden

1) Hollemann, *ibid.* **37**, 193, 1901.

2) H. W. Bakhuis Roozeboom, *Zeitschr. physik. Ch.* **8**, 504, 531 1891.

3) J. W. Retgers, **5**, 449, 1890.

4) J. W. Retgers, *ibid.* **9**, 263, 1892.

5) J. W. Retgers, *Zeitschr. physik. Ch.* **15**, 529, 1895.

6) Vgl. hierzu auch R. Krickmeyer, *ibid.* **21**, 53, 1896.

leicht Mischungen, niemals Verbindungen bilden, wie zwischen den Salzen zweier nicht isomorpher Säuren, wie dies z. B. zwischen Sulfaten und Nitraten öfters der Fall ist.“

„Dennoch existiren in der Litteratur einige Ausnahmen, wie z. B. der Barytocalcit (BaCaC_2O_6), das Natriumlithiumsulfat (NaLiSO_4), die angeblichen Verbindungen in einfachem Molekularverhältnisse bei den Vitriolen der Zinkgruppe, die Chlorobromide, etc.“

Diese Fälle bilden jedoch keine echten Ausnahmen, indem sie meistens auf unrichtig interpretirten chemischen Analysen beruhen. Eine andere Frage ist, ob die Regel immer in ihrer ganzen Strenge bestehen wird. Dies muss vorerst unentschieden bleiben.

c) Mischungsanomalien.

Eine merkwürdige Eigenschaft des Chlorammoniums ist es, wie O. Lehmann¹⁾ ausführt, dass dasselbe im Stande ist, sich mit chemisch vollkommen abweichenden Substanzen innig zu mischen, nämlich mit den Chloriden verschiedener schwerer Metalle, wie Eisenchlorid, Eisenchlorür, Nickelchlorür, Kobaltchlorür, Manganchlorür und Kadmiumchlorür. J. W. Retgers²⁾, der diese Untersuchungen fortsetzte, glaubt, dass jeder Gedanke an direkten Isomorphismus mit Salmiak ausgeschlossen ist, denn weder das wasserfreie Fe_2Cl_6 , noch eines seiner Hydrate ist regulär. Auch das Doppelsalz $4\text{NH}_4\text{Cl} + \text{FeCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ ist es nicht, sondern es krystallisirt rhombisch und ist sehr stark doppelbrechend.

Die Bildung dieser Mischungsanomalien geht in folgender Weise vor sich: „In einen auf einem Objektglas breit ausgestrichenen Tropfen concentrirter Salmiaklösung bringt man ein paar Körnchen festes Eisenchlorid und betrachtet jetzt die Erscheinungen unter dem Mikroskop. Das ziemlich stark doppelbrechende $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$ zerfließt rasch in der Salmiaklösung. In dessen Nähe krystallisirt das Doppelsalz $4\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ in braunen, ebenfalls lebhaft polarisirenden wahrscheinlich rhombischen Krystallen aus. Sie sind ebenso wie das Eisenchlorid sehr zerfließlich, obwohl nicht in so starkem Maasstabe wie letzteres Salz, so dass sie etwas länger in der Lösung bestehen bleiben, besonders da, wo diese eisenreich ist, also in der Nähe des Körnchens festen Eisenchlorids. — Weiter davon entfernt entstehen bald zahlreiche Salmiakwürfel, die allerlei Nuancen zwischen farblos, blassgelb und tief röthlich-gelb zeigen. Diese Färbung ist eine vollkommen dilute. Man

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 8, 438, 1883; 12, 389, 1887; Molekularphysik 1888.

2) J. W. Retgers, Zeitschr. physik. Ch. 9, 386, 1892; 10, 550, 1892; 12, 583, 1892; vgl. hierzu H. W. Bakhuis Roozeboom, *ibid.* 10, 147, 1892; J. L. C. Schroeder van der Kolk, *ibid.* 11, 167, 1893.

findet keine rothen Einschlüsse in einer farblosen Substanz, sondern die Mischung ist eine ganz innige.“

„Sehr merkwürdig bleiben jedoch die starken optischen Anomalien,¹⁾ welche diese gelben Würfel zeigen; fast ausnahmslos sind sie aus vier Sektoren zusammengesetzt, welche sehr starke Doppelbrechungen zeigen, was erstens durch die lebhaften Polarisationsfarben, und zweitens durch den starken Pleochroismus von blassgelb bis braun bewiesen wird. Diese Doppelbrechung ist bedeutend stärker, als diejenige, welche von echt isomorphen Mischungen, z. B. zwei Alaunen, hervorgerufen wird. Es ist deutlich, dass der ganze Salmiakkrystall durch die aufgenommenen Eisenchloridtheilchen sich in einem sehr abnormen Zustand befindet.“

Von den untersuchten Chloriden und Bromiden sind folgende Resultate erhalten worden:

	FeCl ₃	CoCl ₂	NiCl ₂	MnCl ₂	FeCl ₂	CdCl ₂
NH ₄ Cl	Mischung	Mischung	Mischung	Mischung	undeutlich	undeutlich.
	ZnCl ₂	CuCl ₂	MgCl ₂	CrCl ₃	AlCl ₃	
NH ₄ Cl	Mischung	undeutlich	keine M.	undeutlich	keine M.	
	FeBr ₃	FeBr ₂	NiBr ₂	PbBr ₂		
NH ₄ Br	keine M.	keine M.	keine M.	Mischung,		
	FeJ ₂	CdJ ₂	HgJ ₂	AgJ		
NH ₄ J	keine M.	keine M.	keine M.	keine M.		

KCl und NaCl geben mit Eisenchlorid keine Mischung, ebenso verhalten sich Ammoniumsulfat und Nitrat mit den entsprechenden Sulfaten und Nitraten.

Ebenso wenig zeigen RbCl, CsCl, TlCl und AgCl Mischung mit FeCl₃. Eine Ausnahme macht jedoch das Lithiumchlorid, das, wie Lehmann nachwies, in warmer und stark salzsäurehaltiger Lösung Mischung zeigt. Die starke Doppelbrechung der Sektoren zeigt auch hier, dass ein abnormes Phänomen vorliegt. Mit andern Metallchloriden zeigt das Chlorlithium keine Mischungserscheinung.

„Das Chlorammonium scheint nach den beschriebenen Versuchen eine ganz merkwürdige innere Struktur zu besitzen. Während fast alle krystallinischen Substanzen äusserst wählerisch sind in der Aufnahme fremder Körper, und dies nur einigen chemisch mit ihnen ganz analogen Körpern gestatten, öffnet der Salmiak gastfrei seine Pforten für allerlei vollkommen abweichende Körper, die meistens merkwürdiger Weise nicht einmal unter sich isomorph sind, wie Sesquichloride und Bichloride und weicht in dieser auffallenden Eigenschaft nicht nur ab von anderen

¹⁾ Bakhuis Roozeboom, (l. c.) beobachtete diese nur selten bei langsam gebildeten Krystallen. Er glaubt auch gefunden zu haben, dass ein Hydrat Fe₂Cl₆, 8H₂O in der Mischung vorhanden sei.

Ammoniumsalzen, welche durchaus keine Eisenoxyd- oder Oxydulsalze aufnehmen, sondern auch von dem chemisch und krystallographisch ganz ähnlichen Bromammonium und Jodammonium. Man kann also kaum anders als eine ganz abweichende innere Struktur bei dem Salmiak annehmen, die man mit einer Art Schwamm vergleichen könnte, welcher sich mit allerlei fremden Substanzen vollsaugen kann.“

Nach H. W. Bakhuis Roozeboom (l. c.) ist jede Spekulation über die numerischen Verhältnisse zwischen Eisengehalt der Lösung und der Mischkrystalle verfrüht. Er glaubt, dass vielleicht Isomorphismus des Salmiaks mit dem Salz $\text{Fe}_2\text{Cl}_6, 8\text{H}_2\text{O}$ vorliegt, welcher Ansicht sich auch Schroeder van der Kolk anschliesst, während Retgers das monokline $\text{Fe}_2\text{Cl}_6, 7\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt und jeden Gedanken an Isomorphismus abweist.

Nach den Untersuchungen von H. W. Bakhuis Roozeboom¹⁾ wird die Löslichkeit des Salzpaares Fe_2Cl_6 und NH_4Cl bei 15° ausgedrückt durch eine Isotherme, bestehend aus drei Kurven, welche sich je zwei und zwei schneiden. (Vgl. Fig. 143.)

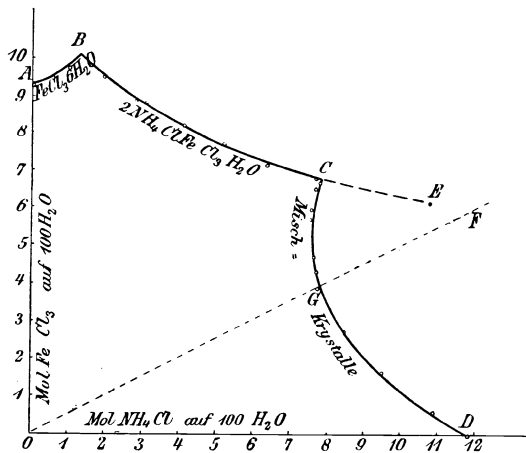


Fig. 143.

Die erste Kurve giebt die Lösungen an, die im Gleichgewicht mit $\text{Fe}_2\text{Cl}_6, 12\text{H}_2\text{O}$ sind und besteht zwischen den Grenzen:

$$\left. \begin{array}{l} 9,30 \text{ bis } 9,93 \text{ Mol. FeCl}_3 \\ \text{und } 0 \text{ bis } 1,36 \text{ Mol. NH}_4\text{Cl} \end{array} \right\} \text{ auf } 100 \text{ Mol. H}_2\text{O}.$$

Die zweite Kurve giebt die Zusammensetzungen der Lösungen im Gleichgewicht mit dem Doppelsalze $4\text{NH}_4\text{Cl}, \text{Fe}_2\text{Cl}_6, 2\text{H}_2\text{O}$ an und besteht zwischen den Grenzen:

¹⁾ H. W. Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. physik. Ch. **10**, 145, 1892.

9,93 bis 6,8 Mol. Fe_2Cl_6 } auf 100 Mol. H_2O .
 und 1,36 bis 7,8 Mol. NH_4Cl }

Die dritte Kurve giebt die Lösungen an, welche neben Mischkrystallen bestehen können, deren Gehalt an Eisenchlorid von 7,3 bis 0 % abnimmt, während die Lösung ihren Gehalt ändert:

6,8 bis 0 Mol. Fe_2Cl_6 } auf 100 Mol. H_2O .
 und 7,8 bis 11,88 Mol. NH_4Cl }

Die Lösung des ersten Schneidepunktes besteht also neben Fe_2Cl_6 , $12\text{H}_2\text{O}$ und Doppelsalz; diejenige des zweiten Schneidepunktes neben Doppelsalz und Mischkrystallen mit Maximumeisengehalt.

Die Doppelsalzkurve zeigt, dass das Doppelsalz nicht ohne Zersetzung löslich ist.

Nach der Arbeit von E. C. J. Mohr¹⁾ ist es wahrscheinlich das Doppelsalz $\text{FeCl}_3, 2\text{NH}_4\text{Cl}, \text{H}_2\text{O}$, welches sich mit dem Salmiak zu Doppelsalzen vereinigt. Ausser diesen existiren noch die Doppelsalze $\text{FeCl}_3, \text{NH}_4\text{Cl}$ und $2\text{FeCl}_3, \text{NH}_4\text{Cl}, 4\text{H}_2\text{O}$. Letzteres ist regulär und wurde früher als reguläres Hydrat des Eisenchlorids angesehen.

¹⁾ E. C. J. Mohr, Zeitschr. physik. Ch. **27**, 193, 1898.

X.

Ungesättigte Verbindungen.

Wir haben bereits die Unterschiede kennen gelernt, welche zwischen den Valenzen der einzelnen Atome vorhanden sind. Es wurden Hauptvalenzen und Nebenvalenzen unterschieden, wobei unter Hauptvalenzen diejenigen Valenzen verstanden wurden, welche fast immer besetzt sein müssen, falls es zu einer Verbindung kommen soll; die Nebenvalenzen dagegen können besetzt sein, sie brauchen es aber nicht.

Gehen wir von dem Grundsätze aus, dass eine Verbindung nur dann als gesättigt betrachtet werden darf, wenn keine bindungsfähigen Valenzen mehr als ungebundene vorhanden sind, so wächst die Zahl der ungesättigten Verbindungen ausserordentlich. Es gehören dann beispielsweise dazu alle Verbindungen, die sich vom dreiwertigen Stickstoff, vom zweiwertigen Sauerstoff u. s. w. ableiten; es gehören ferner die meisten Metallverbindungen hierzu.

Als gesättigte Verbindungen hätten wir dann hauptsächlich nur die Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen, soweit keine doppelte oder dreifache Bindung der Kohlenstoffatome vorhanden ist, die Verbindungen des fünfwertigen Stickstoffs, soweit keine andern, mit ungesättigten Nebenvalenzen versehenen Elemente vorhanden sind und einige andere mehr.

Die Zahl der als eigentlich ungesättigte Verbindungen, (wenn wir nur die Nebenvalenzen in Betracht ziehen), anzusehenden Substanzen ist demnach eine sehr grosse. Gehen wir auf die Hauptvalenzen zurück, so finden sich auch da einige auffallende Beispiele von ungesättigten Verbindungen oder Molekülen mit ungesättigten Atomen.

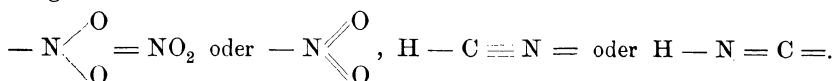
Zu diesen gehören nun vor allem die einatomigen Elemente. Wenn wir auch beim Argon noch nichts Genaueres über seine Verbindungsfähigkeit wissen, dieselbe jedoch immerhin nicht unwahrscheinlich ist, so giebt es doch auch andere Elemente, die in einatomigem Zustande

existiren können. Es sind das vor allem einige Metalle, wie Quecksilber, Zink, Kadmium, Natrium, Kalium. Hieran schliesst sich das Jod, welches ebenfalls bei sehr hohen Temperaturen in seinen Einzelatomen existirt, indem das Jodmolekül J_2 in $2J$ zerfällt. Auch für das Brommolekül u. s. w. findet das Gleiche wohl bei sehr hohen Temperaturen statt.

1. Beispiele für ungesättigte Verbindungen.

Hieran schliesst sich als längst bekanntes Beispiel einer ungesättigten Verbindung das Kohlenoxyd, $C=O$. Dasselbe enthält in der durch die Formel $C=O$ wiedergegebenen Bindung zwei Hauptvalenzen des Kohlenstoffs als ungesättigte. Gehen wir aber davon aus, dass dem Sauerstoffatom ausser seinen zwei Hauptvalenzen auch mindestens zwei Nebenvalenzen zukommen, so könnten wir das Kohlenoxyd auch folgendermassen formuliren: $C\equiv O$. Immerhin spricht gegen diese Art der Bindung die leichte Reaktionsfähigkeit des Kohlenoxyds. Jedoch wird bei der Besprechung der räumlichen Wiedergabe des Kohlenoxyds eine vorerst hinreichende Erklärung gegeben. (S. 524 u. 646 dieses Bandes.)

Zu derselben Klasse von ungesättigten Verbindungen wie das Kohlenoxyd gehört das Stickstoffoxyd, $N=O$, bei dem also eine Hauptvalenz des Stickstoffatoms nach dieser Formulierung, oder, wenn wir formuliren $N\equiv O$, eine Nebenvalenz des Stickstoffatoms ungesättigt bleibt. Es gehören ferner dazu



Hinsichtlich der weiteren Verbindungen des zweiwerthigen Kohlenstoffes müssen besonders die Arbeiten von J. U. Nef¹⁾ erwähnt werden, die diese Fragen in eingehender Weise erörtern. Von allen diesen ist am interessantesten das Methylenproblem. Beim Studium einer Anzahl bekannter Acetylderivate glaubt er nachgewiesen zu haben, dass in demselben Derivate des Acetylidens, $CH_2=C$, d. h. Methylen-derivate vorliegen. „Die Substanzen sind somit ganz entsprechend der Blausäure, $HN:C$, den Isonitrilen, $RN:C$ u. s. w. konstituirte, nur sind sie stickstofffrei. Das von Behrend²⁾ 1865 in Baeyer's Laboratorium entdeckte Dijodacetylen besitzt die Konstitution $J_2C=C$, d. h. es ist Dijodacetyliden; es ist eine giftige reaktionsfähige Substanz, die nach Geruch und physiologischer Wirkung dem analog konstituirten Phenylisocyanid, $C_6H_5N:C$, ähnlich ist und an der Luft langsam zu Perjod-

¹⁾ J. U. Nef, Liebigs Ann. **270**, 268; **280**, 291; **287**, 265; **298**, 202, 1897; **308**, 264, 1899. Vgl. S. 456 u. 457 dieses Bandes.

²⁾ Behrend, Liebigs Ann. **135**, 237; vgl. auch v. Baeyer, Ber. **18**, 2275, 1885.

äthylen und Kohlenoxyd verbrennt. Das von Sabanejeff¹⁾ 1884 zuerst rein dargestellte Monobromacetylen besitzt die Konstitution $\text{BrCH}=\text{C}$, d. h. es ist Monobromacetylen“.

„Das Monochloracetylen Wallach's²⁾ ist ebenfalls als Chloracetylen, $\text{ClCH}=\text{C}$, zu betrachten. Es giebt also von den Kohlenwasserstoffen der Formel C_2H_2 und ihren Substitutionsprodukten zwei Reihen, nämlich

1. solche, die sich vom Acetylen, $\text{CH}\equiv\text{CH}$, ableiten, angenehm riechende, nicht besonders reaktionsfähige Körper;

2. solche, die sich vom Acetylid $\text{CH}_2=\text{C}$ ableiten und sehr reaktionsfähige, giftige, schauerhaft riechende, oft spontan verbrennliche Körper darstellen.“

„Das Jodacetylen Paterno's³⁾, $\text{CH}\equiv\text{CJ}$, Siedep. $29-32^\circ$, ist eine angenehm riechende, wenig reaktionsfähige Flüssigkeit, welche von Jod nicht verändert wird; das isomere Jodacetylid, $\text{JCH}=\text{C}$, dagegen scheint eine furchtbar giftige, stark riechende Substanz zu sein, welche Baeyer jedenfalls schon in den Händen gehabt, aber nicht rein dargestellt hat. Es ist in hohem Grade wahrscheinlich, dass die Acetylen-salze Derivate des Acetylids sind, d. h. die Konstitution $\text{M}_2\text{C}=\text{C}$ besitzen.“ Wie indes die neuesten Versuche von A. Peratoner und R. Spalino⁴⁾ darthun, existirt das betreffende Jodacetylen Paterno's nicht.

Nef hat Versuche zur Darstellung des Methylens unternommen; dieselben haben jedoch bis jetzt noch nicht zum Ziele geführt. Seine Annahme der Zwischenbildung von Diphenylmethylenen und Olefinen bei der Erklärung der Friedel-Crafts'schen Synthese ist nicht bewiesen und wird von A. Michael⁵⁾, sowie J. Kondakow⁶⁾ bestritten. Trotz Fehlens eines exakten Beweises und trotz einiger nicht hinreichend begründeten Annahmen mag ja den Theorien Nef's ein guter Kern innewohnen. Vorerst ist jedoch fast alles davon noch problematischer Natur.

In weiteren Arbeiten über Dissociationsvorgänge bei den einatomigen Alkoholen, Aethern und Salzen glaubt Nef⁷⁾, dass sich folgende Vorgänge erwarten lassen und dieselben bestätigt gefunden zu haben: 1. „dass durch Dissociation desselben gebildete Alkyliden kann für Alkylierungszwecke angewandt werden, d. h. es kann Ammoniak, Amine, Benzol, Malonsäureäther u. a. unter Addition aufnehmen: 2. das

1) Sabanejeff, Journ. russ. chem. Ges. **17**, 171, 1884.

2) Wallach, Liebig's Ann. **203**, 88.

3) Paterno, Gazz. chim. ital. **19**, 587.

4) A. Peratoner u. R. Spalino, Ber. **34**, 2718, 1901.

5) A. Michael, Journ. pr. Ch. **60**, 471.

6) J. Kondakow, Journ. pr. Ch. **63**, 113, 1901.

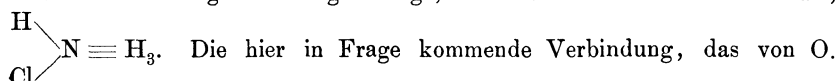
7) J. U. Nef, Liebig's Ann. **309**, 126, 1900; **318**, 1, 137, 1900.

Alkyliden wird unter günstigen Bedingungen durch intramolekulare Alkylierung in ein Olefin oder ein Trimethylen direkt übergehen; 3. das Alkyliden kann schon vorhandenes oder durch Dissociation entstandenes Wasser bezw. Metallhydroxyd zersetzen, indem sich zunächst Wasserstoff und ein Aldehyd oder Keton bildet; diese werden dann wohl zum Theil in Kondensationsprodukte übergehen. Die Aldehyde können natürlich auch mit dem vorhandenen Wasser oder Metallhydroxyd weiter reagiren und schliesslich in Wasserstoff und die entsprechenden Fettsäuren übergehen.“

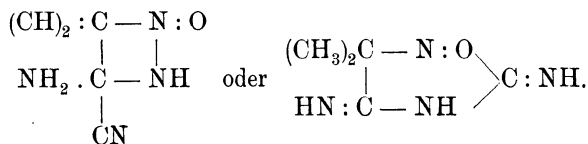
Dem gegenüber¹⁾ muss betont werden, dass eine intermediäre Bildung derartiger Verbindungen selbstverständlich sich direkt aus dem Bindungsverhältnisse ergibt, dass es aber unstatthaft ist, weitergehende Schlüsse zu ziehen. Die Existenzmöglichkeit solcher Verbindungen ist unzweifelhaft durch räumliche Verhältnisse verhindert oder doch sehr erschwert. Dass ungesättigte Verbindungen existiren können, ist nichts principiell Neues. Die tiefere Begründung über das Warum ermöglichen allein räumliche Betrachtungen.

Von besonderem Interesse ist das neuerdings von G o m b e r g²⁾ entdeckte Triphenylmethyl, $(C_6H_5)_3C$ —. In dieser Substanz liegt eine Verbindung vor, bei der eine Valenz des Kohlenstoffatoms, und da dies ja nur gleichwerthige Hauptvalenzen besitzt, eine Hauptvalenz desselben ungesättigt bleibt. Das Triphenylmethyl ist sehr reaktionsfähig und oxydirt sich leicht. Immerhin ist die Möglichkeit seiner Existenz eine auffallende aus dem Grunde, weil einmal eine einzelne Valenz ungesättigt bleibt, während wir bei dem allbekanntesten Beispiel des Kohlenoxyds zwei Hauptvalenzen als ungebunden ansehen können.

Ebenso wichtig ist das Auftreten einer Stickstoffverbindung, bei der nur vier Valenzen des Stickstoffatoms abgesättigt sind, während wir sonst gewöhnt sind, dass, wenn Nebenvalenzen des Stickstoffes besetzt werden, dies für beide gleichmässig erfolgt, wie z. B. im Chlorammonium,



Piloty und B. Graf Schwerin³⁾ dargestellte Porphyrexid, $C_5H_9N_4O$, soll eine der folgenden Formeln besitzen:



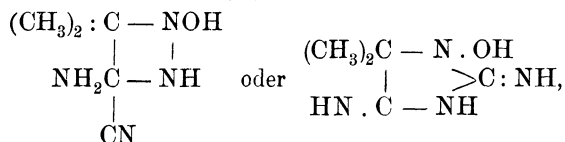
1) Vgl. auch F. W. Hinrichsen, Zeitschr. physik. Ch. **39**, 319, 1901.

2) M. Gomberg, Journ. Americ. Soc. **22**, 757, 1900, **25**, 320, 1901; Ber. **33**, 3150, 1900, **34**, 2726, 1901.

3) O. Piloty, u. B. Graf Schwerin, Ber. **34**, 1870, 2354, 1901.

Als Beweis für das Vorhandensein von vierwerthigen Stickstoff werden folgende Thatsachen angeführt:

1. Der Verlauf der Einwirkung von einem Molekül Ferricyankalium auf ein Molekül der Base Porphyrexin,



welche quantitativ zum Porphyrexid führt, liess mit Schärfe erkennen, dass bei dieser Reaktion aus dem Porphyrexin ein Wasserstoffatom eliminiert wird, ohne dass Sauerstoff vom Molekül aufgenommen wird.

2. Die Molekulargewichtsbestimmungen sprechen für die Formel $\text{C}_5\text{H}_9\text{ON}_4$, d. h. im Molekül Porphyrexid befindet sich nur ein einziges Sauerstoffatom.

3. Der Sauerstoff ist am Stickstoff befestigt und zwar in doppelter Bindung.

Beim Vergleich mit Stickstoffdioxyd ergibt sich Aehnlichkeit in der Färbung, das Vorhandensein stark oxydirender Eigenschaften bei beiden. Das einzige bekannte Derivat des Stickstoffdioxyds, welches Salze zu bilden im Stande ist, die Oxysulfazotinsäure, giebt blauviolette Salzlösungen, ebenso zeigen diese Salze der Porphyreoxide roth bis blauviolette Farbe. Auch beim Porphyrexid sind Andeutungen für eine Anlagerung zweier Moleküle vorhanden, in gleicher Weise, wie sich NO_2 zu N_2O_4 zusammenlagert.

Als hierher gehörig anzusehen sind auch die Kohlenstoffverbindungen, bei denen doppelte oder dreifache Bindung anzunehmen ist, indem dieselben vielfach den Charakter einer ungesättigten Verbindung tragen. Sie zeichnen sich durch ihre Additionsfähigkeit aus, und das Verhalten gewisser derartigen Verbindungen ist so sehr dasjenige ungesättigter, dass Thiele¹⁾ sich veranlasst sah, sog. Partialvalenzen anzunehmen. Wengleich dies als nicht durchaus nothwendig angesehen werden muss, indem es auch andere Erklärungsweisen und plausiblere giebt, die keiner neuen Hypothesen bedürfen, so zeigt es doch, wie sehr diesen Verbindungen der Charakter ungesättigter Moleküle zukommt. Die leichte Möglichkeit der Umwandlung der doppelten und dreifachen Bindung in einfache erweckt den Anschein von dem Vorhandensein ungesättigter Valenzen, was ja auch in mehr oder, weniger ange-nähertem Grade der Wirklichkeit entspricht, und wovon ich selbst den Benzolkern u. s. w. nicht ausschliessen möchte.

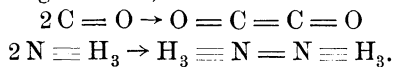
¹⁾ J. Thiele, Liebig's Ann. **306**, 87, 1899; E. Knoevenagel, ibid. **311**, 194, 1900.

Zum Schlusse sei noch auf eine eigenartige Klasse von nur halbwegs gesättigten Verbindungen hingewiesen, es sind dies die Ionen der Elektrolyte. Wie ich schon bei der Besprechung der chemischen Affinität näher ausführte, sind diese Verbindungen nur hinsichtlich der Gravitaffinität als getrennt von einander bei der elektrolytischen Dissociation anzusehen. Die Trennung hinsichtlich der Elektroaffinität geschieht erst bei Einwirkung des elektrischen Stromes. Wir haben es also hier mit einem ganz besonders eigenartigen Fall von ungesättigten Verbindungen zu thun; indem hier nur noch ein Theil der Affinität in Wirkung ist, der andere aber nicht mehr. Es sind somit hier Theilsättigungen der Affinität anzunehmen.

Blomstrand stellte in seiner „Chemie der Jetztzeit“ den Satz auf: „Der elektrochemische Charakter eines Elementaratoms zeigt sich um so deutlicher, mit je weniger Valenzen er auftritt.“ Je freier es sich also bewegen kann, um so leichter wird das betreffende Atom in dem Molekül zur elektrolytischen Dissociation, d. h. zu dem Wechselspiel zwischen Lösungsmittel, Elektron, Anion und Kation geneigt sein. Der weitere Schluss jedoch, dass der Energieinhalt eines Atoms um so grösser ist, je weniger Affinitätseinheiten es bethätigt,¹⁾ dürfte wohl auch richtig sein. Selbstverständlich ist ja, dass, so lange Wärmetönungen bei Absättigung von noch freien Valenzen stattfinden können, auch potentielle Energie da ist, z. B. bei CO, NO, SO₂.

2. Möglichkeit der theoretischen Deutung ungesättigter Verbindungen.

Es erhebt sich jetzt die Frage, wie erklärt sich die Existenz solcher ungesättigten Verbindungen. Die Valenzen, also die Möglichkeit und das Bestreben der Anlagerung, sind vorhanden, und trotzdem findet dieselbe nicht statt, obgleich ja doch auch eine gegenseitige Aneinanderlagerung, eine Bindung mehrerer der Molekülen mit ungesättigten Valenzen möglich wäre, wie z. B.



Die Antwort hierauf ist folgende: Die Existenzmöglichkeit ungesättigter Verbindungen ist begründet in der räumlichen Lagerung und der Art der Atombewegungen im Moleküle.

Dies soll an einigen Beispielen klar gelegt werden, und wählen wir als erste das Kohlenoxyd. Das Kohlenoxyd wird räumlich durch folgende Fig. 144 wiedergegeben:

1) Vgl. auch F. W. Hinrichsen (l. c.).

Die Art der gegenseitigen Schwingungen des Kohlenstoffatoms und des Sauerstoffatoms ist eine solche, dass abwechselnd alle vier Tetraëder-ecken berührt werden, so dass also ein fortwährender Bindungswechsel zwischen doppelter und dreifacher Bindung vorhanden ist. Erfolgen diese Schwingungen sehr rasch, so ist die Zahl der Berührungen sehr gross, und es wird der Anschein einer gesättigten Verbindung erweckt. Dass dem in der That so ist, dafür spricht die verhältnissmässig schwere Oxydirbarkeit des Kohlenoxyds bei höherer Temperatur, indem sich, wie schon erwähnt wurde, bei hoher Temperatur beim Darüberleiten von Luft über

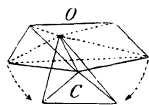


Fig. 144.

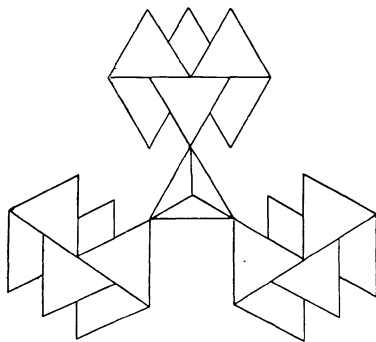


Fig. 145.

glühende Kohle mehr Kohlenoxyd, bei höherer mehr Kohlendioxyd bildet: bei niederer Temperatur erfolgen die Schwingungen langsamer, die Anlagerung eines zweiten Sauerstoffatoms kann leichter erfolgen.

Auf etwas andersartige Bewegungen, auf sog. Rotationen lässt sich die Existenz solcher ungesättigten Verbindungen wie des NO, HCN u. s. w. zurückführen, und sind diese bereits S. 151 näher beschrieben worden.

Bei dem Triphenylmethyl ist die räumliche Lagerung eine derartige, dass, wie obenstehende Fig. 145 zeigt, die drei Phenylgruppen infolge ihrer Bewegungen sehr leicht die vierte Valenz der Kohlenstoffatome zu decken vermögen, und dadurch die weitere Anlagerung von Substituenten verhindern oder erschweren.

Wie ersichtlich ist, lässt sich eine grössere Zahl von ungesättigten Verbindungen auf räumliche Verhältnisse zurückführen. Eingehendere Untersuchungen werden auch bei den andern die noch fehlende oder nur zu muthmassende Erkenntniss verschaffen.

Bei den Kohlenstoffverbindungen mit doppelter Bindung der Kohlenstoffatome haben wir die Bindung in einer Kante. Die Annahme von F. W. Hinrichsen und anderen, dass diese Valenzen frei sind, d. h. nur sog. einfache Bindung statthat, die andere Valenz

aber ungebunden ist, ist schon aus dem Grunde unhaltbar, als bei Annahme einer derartigen Bindungsweise die Existenzmöglichkeit von Fumar- und Maleinsäure und anderen isomeren Aethylenverbindungen nicht gegeben ist. Da wir nun bei der Kante des Kohlenstofftetraeders eine gewisse Konkavität voraussetzen, infolge der Nothwendigkeit eine möglichst reibungslose Beweglichkeit zu konstruiren, so ergibt sich, dass die Absättigung der Ecken nicht in allen Stadien der Atombewegungen vorhanden ist, dass vielmehr Momente genug eintreten werden, bei denen die Tetraederecken sich nicht berühren. Darauf beruht der anscheinend ungesättigte Charakter der Verbindungen mit doppelter Bindung der Kohlenstoffatome.

Bei der dreifachen Bindung, bei der also eine Bindung in der Fläche der Kohlenstofftetraeder stattfindet, ist die Lage eine durchaus ähnliche infolge der Voraussetzung der Konkavität der Flächen. Auch hier werden die Momente der nicht vollkommenen Absättigung überwiegend sein, indem bei der Bewegung von je zwei Tetraederecken zu einander die vier übrigen ungesättigt sind.

XI.

Säure, Base, Salz.

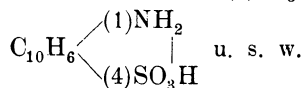
Allgemeines.

Die Verbindungen, bei denen ausser der Gravitoaffinität noch die Elektroaffinität zur Wirkung kommt, bei denen eine Anlagerung von Elektronen bezw. die Fähigkeit der Aussendung von Elektronen vorhanden ist, mit einem Worte die Elektrolyte, scheiden sich wieder in drei charakteristische Untergruppen, die wir mit dem Namen Säure, Base und Salz bezeichnen.

Die Art der Bestandtheile, in welche diese drei Verbindungsformen bei der elektrolytischen Dissociation, die beim Auflösen in Wasser eintritt, sowie beim Durchleiten des elektrischen Stromes zerfallen, ist für jede der einzelnen Verbindungsformen charakteristisch, so dass wir dieselben ausserdem durch ihr Verhalten gegen verschiedenartige Indikatoren unterscheiden können. Wir wissen, dass echte Säuren blauen Lackmus röthen, echte Basen rothen Lackmus bläuen, dass echte Salze indifferent gegen diesen Farbstoff sind, während Salze aus starken Säuren mit schwachen Basen sich wie Säuren, und Salze aus starken Basen mit schwachen Säuren, sich wie Basen verhalten infolge der bei diesen eingetretenen hydrolytischen Dissociation.

Unter amphoteren Verbindungen versteht man nach dem Vorschlage Bredig's solche, die sowohl Base- als Säurecharakter besitzen. Zu diesen gehören von anorganischen Verbindungen $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, As_2O_3 , die sowohl mit Basen wie auch mit Säuren Salze zu bilden vermögen. Unter den organischen Körpern sind es vor allem die Amidosäuren, die infolge ihrer Amidogruppe basische Eigenschaften und infolge ihrer Säuregruppe auch Säure-Eigenschaften zeigen können. Da beide Gruppen in einem Molekül vorkommen, können hier auch innere Salze sich bilden,

wie zum Beispiel bei Sulfanilsäure, C_6H_4 $\left\{ \begin{array}{l} (3)NH_2 \\ | \\ (4)SO_3H \end{array} \right.$ und Naphtionsäure,



Eine ausführlichere Untersuchung speciell über die Amidosäuren ist von K. Winkelblech¹⁾ publicirt worden.

Die drei verschiedenen Arten der Elektrolyte lassen sich in folgender Weise definiren:

Säuren besitzen durch Metalle vertretbaren Wasserstoff und färben blaues Lackmuspapier roth. Bei der elektrolytischen Dissociation, welche beim Lösen in Wasser in grösserem oder geringerem Grade eintritt, zerfallen sie in Wasserstoff und den betreffenden Säurerest. Der Säurerest hat die Fähigkeit, sich mit dem Reste des flüssigen Wassermoleküls (H_2O)₅ zusammenzulagern, bezw. er ersetzt 1 H_2O in dem Molekülkomplex (H_2O)₆. Er hat ausserdem die Fähigkeit, Elektronen auszusenden, d. h. er besitzt eine freie, bezw. nur das hinsichtlich der Wirkung der Gravitoaffinität abdissoziirte Wasserstoffatom beeinflussende Elektronenvalenz. Bei der Elektrolyse geht der Säurerest nach der Anode, das Wasserstoffatom nach der Kathode.

Solche Säurereste zeigen die verschiedenartigste Zusammensetzung, und seien nachstehend einige Beispiele gegeben:

Cl	— H	SiF ₆	— H ₂	Fe(CN) ₂ , (CN) ₄	— H ₄
Br	— H	PtCl ₆	— H ₂	Fe(CN) ₃ , (CN) ₃	— H ₃
J	— H	PtCl ₄ O	— H ₂	HCOO	— H
N ₃	— H	AuCl ₄	— H	CH ₃ COO	— H
NO ₃	— H	AuCl ₃ O	— H ₂	COO — COO	— H ₂
SO ₃	— H ₂	CrO ₄	— H ₂	COO — CH ₂ — COO	— H ₂
SO ₄	— H ₂	Cr ₂ O ₇	— H ₂	C ₆ H ₅ COO	— H
S ₂ O ₆	— H ₂	MnO ₄	— H ₂	C ₆ H ₄ (COO) ₂	— H ₂
PO ₄ H ₂	— H	MnO ₄	— H	C ₆ (COO) ₆	— H ₆ .

Basen sind Hydroxylverbindungen, welche meist rothes Lackmuspapier bläuen und bei der elektrolytischen Dissociation in Baserest und Hydroxyl zerfallen. Das Hydroxyl tritt an die Stelle von 1 H_2O im Komplex (H_2O)₆ und vertritt den Säurerest, in dem es Elektronen auszusenden vermag, d. h. eine freie Elektronenvalenz besitzt. Bei der Elektrolyse geht das Hydroxyl nach der Anode, der Basenrest nach der Kathode.

1) K. Winkelblech, Zeitschr. physik. Ch. **36**, 546, 1901.

Von den Basen seien folgende erwähnt:

Li — OH	Fe — (OH) ₂	NH ₄ — OH
Na — OH	Fe — (OH) ₃	NH ₃ OH — OH
K — OH	Ni — (OH) ₂	H ₂ NNH ₃ — OH
Ca — (OH) ₂	Co — (OH) ₂	CH ₃ NH ₃ — OH
Sr — (OH) ₂	Mn — (OH) ₂	(CH ₃) ₃ NH — OH
Ba — (OH) ₂	Zn — (OH) ₂	C ₆ H ₅ NH ₃ — OH
Mg — (OH) ₂	Cu — (OH) ₂	C ₆ H ₄ (NH ₃) ₂ — (OH) ₂
Al — (OH) ₃	Pb — (OH) ₂	C ₂ H ₄ (NH ₃) ₂ — (OH) ₂

Salze sind Verbindungen von Säureradikal mit Baseradikal, bei denen die Eigenschaften von Säure oder Basis gar nicht mehr bemerkbar sein können, oder aber bei Salzen aus starker Säure mit schwacher Base kann der Säurecharakter und bei Verbindungen aus starker Base und schwacher Säure der Basencharakter überwiegen. Bei der elektrolytischen Dissociation ist der Säurerest an Stelle von t H₂O im Molekülkomplex (H₂O)₆ getreten und hinsichtlich der Gravitoaffinität von dem Basenrest getrennt, d. h. die beiden stehen nicht mehr in Berührung mit einander, sondern üben nur noch einen Einfluss hinsichtlich der Elektroaffinität aus, der sich in Rotationen um einander oder ähnlichen Bewegungen kund zu thun vermag. Bei der Elektrolyse wandert der Säurerest nach der Anode, der Baserest nach der Kathode.

1. Neutralisation.

Bringt man Säure und Base in äquivalenten Mengen zusammen, so sättigen sie sich ab, und es entstehen Salze. Der Vorgang, der sich hierbei abspielt, heisst Neutralisation, und findet derselbe bei solchen Säuren und Basen, die weitgehend elektrolytisch dissociirt sind, mit der gleichen Wärmetönung statt. So ist es z. B. einerlei, ob man Salzsäure, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Salpetersäure u. s. w. mit Kali- oder Natronlauge absättigt, d. h. neutralisirt, immer entsteht die gleiche Wärmemenge. Nachfolgend ist eine Zusammenstellung der bekanntesten Werthe gegeben:

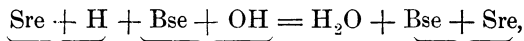
	NaOH		NaOH
Chlorwasserstoff	137,4 K.	Ameisensäure	134 K.
Bromwasserstoff	137,5	Essigsäure	134
Jodwasserstoff	136,8	Monochloressigsäure	142,8
Salpetersäure	136,8	Dichloressigsäure	148,3
Chlorsäure	137,6	Trichloressigsäure	139,2
Bromsäure	137,8	Buttersäure	137
Jodsäure	138,1	Valeriansäure	140.

Es zeigt sich also, dass die Natur des Salzes keine Rolle spielt, wenigstens nicht bei den aus starken, d. h.

elektrolytisch vollständig dissociirten Basen und Säuren gebildeten Salzen.

Diese von J. Thomsen ausgeführten Beobachtungen waren schon von J. B. Richter bezw. Hess durch ihre Arbeiten wahrscheinlich gemacht worden¹⁾.

Der Vorgang bei der Neutralisation dieser Säuren und Basen ist folgender:



d. h. es findet eine Vereinigung von H mit OH statt. Da nach meiner Hypothese nur die Gravitoaffinität bei der elektrolytischen Dissociation in Frage kommt, haben wir folgende Vorgänge:

$$\begin{aligned} \text{H} + \text{OH} &= 1 \cdot 18 &= 18 \\ \text{H}_2\text{O} + 5 \text{H}_2\text{O} &= 6 \cdot 1,12 \cdot 18 &= 120 \\ &&\text{Sa. 138} \end{aligned}$$

Es werden also hiernach 138 K gefunden, was mit der Beobachtung sehr gut übereinstimmt (vgl. die ausführliche Berechnung S. 120).

Gleichzeitig findet mit dieser konstanten Wärmeentwicklung eine Kontraktion statt. Vgl. S. 232—234 dieses Bandes.

Bei zweibasischen Säuren liegen die Sachen etwas verwickelter. Wir haben hier häufig verschiedene Neutralisationswärmen, je nachdem wir 1 Aequ. der Säure neutralisiren oder mehrere. Ostwald (l. c.) giebt hierfür folgende Zusammenstellung:

	1 Aequ.	2 Aequ.	3 Aequ. Natron.
Schwefelsäure	146 K	164 K	0 K
Selensäure	148	156	0
Schweflige Säure	159	131	0
Selenige Säure	148	122	—
Phosphorige Säure	148	136	5
Kohlensäure	110	92	4
Platinchlorwasserstoffsäure	136	136	—
Kieselflusssäure	136	136	—
Unterschwefelsäure	136	136	—
Oxalsäure	138	145	1
Bernsteinsäure	124	116	1
Weinsäure	124	129	5
	{ Platinchlorwasserstoffsäure, H_2PtCl_6 , { Kieselflusssäure, H_2SiF_6 , { Unterschwefelsäure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$		

verhalten sich also normal, indem beide Wasserstoffatome bei dem Ersatz durch Natrium eine gleich grosse Wärmetönung bewirken.

¹⁾ Vgl. W. Ostwald, Allg. Ch. II, 179 u. f.

In wie weit bei den andern Säuren Hydratbildungen u. dergl. mitwirken werden, entzieht sich vorerst der Kenntniss, ist aber sehr wahrscheinlich auch bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Natriumsulfat der Fall, welche nach den Untersuchungen von Thomsen mit einer Wärmeabsorption einhergeht.

Bei zwei- und mehrbasischen Säuren genügen meist, wie schon das Beispiel der Kohlensäure anzeigt, nicht die der Anzahl der Wasserstoffatome entsprechenden Äquivalente Natronlauge zur vollständigen Neutralisation, d. h. zur Erzielung der höchsten Wärmetönung. Diesen verschiedenartigen Erscheinungen entsprechend zeigen sich auch mitunter complicirte Wirkungen der Säuren auf ihre Neutralsalze. Dieselben sind bei den Chloriden, Bromiden, Nitraten u. s. w. gleich Null, bei Schwefelsäure dagegen schon deutlich merkbar, wie eben erwähnt wurde, und bei andern Salzen sind dieselben noch entsprechend verwickelter.

Für die ohne Wärmetönung sich mit einander mischenden Salze und Säuren haben wir also die Erscheinung der Thermoneutralität.

Bei den Salzen sind, wie schon erwähnt wurde, mehrfache Unterschiede vorhanden. Man hat 1. Salze, die aus der entsprechenden Base und Säure dadurch entstehen, dass ihre Hydroxyl- und Wasserstoffionen vollständig verschwinden. Das sind diejenigen Verbindungen, die bei der Neutralisation den vollen Werth von 137—138 K. ergeben. In der Lösung sind dann nur noch Säure- und Baserest in Form von Ionen vorhanden.

Diese Salze entstehen nur aus elektrolytisch fast völlig dissociirten Verbindungen, also aus den starken Basen und Säuren. Sie bedürfen zu ihrer Zerlegung durch den elektrischen Strom einer höheren Spannung und zwar einer genau so viel höheren, als der Zerlegung von OH_2 in seine Ionen OH und H entspricht, nämlich 274 K. Für die Zerlegung der betreffenden H und OH als Endprodukt liefernden Basen und Säuren sind 1,67 V. nöthig, für die betreffenden Salze dagegen 2,20 V.

Weiterhin giebt es 2. Salze, bei denen Hydroxyl- oder Wasserstoffionen vorhanden sind und demgemäss in der wässerigen Lösung eine alkalische oder saure Reaktion sich zeigt. Solche hydrolytisch gespaltenen Salze geben bei ihrer Bildung aus äquivalenten Mengen Säure und Base nicht den vollen Wärmeeffekt von 138—140 K, sondern einen entsprechend geringeren.

4. Beziehungen zwischen Konstitution und Elektrolyt-Natur.

Nachstehend sollen nun einige der interessanteren Verbindungen beschrieben werden, um zu zeigen, welche graduellen Unterschiede da vor-

handen sind, und wie häufig die räumliche Lagerung von bedeutendem, ja einschneidendem Einfluss ist.

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe tragen im allgemeinen keinen Säurecharakter. Erst mit dem Auftreten von ungesättigten oder doppelten und dreifachen Bindungen steigt der Säurecharakter schwach an, ohne gerade hervorragend gross zu werden. Von dem Acetylen, $\text{HC}\equiv\text{CH}$, ist es bekannt, dass es ein Silbersalz und ein Calciumsalz liefert. Nachstehend seien dieselben in räumlicher Lagerung wiedergegeben, um zu zeigen, wie die betreffende Lagerung etwa zu denken ist. (Fig. 146 und 147.)

Ueber die elektrolytische Dissociation dieser Verbindung sind verschiedene Arbeiten bekannt geworden. Nach G. Bredig und K. Ursoff¹⁾, denen sich jetzt auch C. Jones anschliesst, ist das Leitvermögen

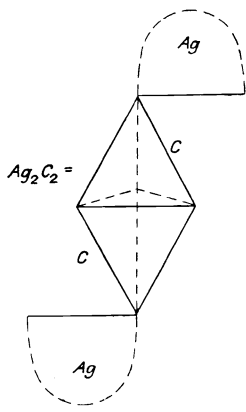


Fig. 146.

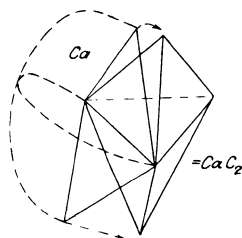


Fig. 147.

einer wässrigen Acetylenlösung äusserst klein, wonach also Acetylen ein äusserst schwacher Elektrolyt und eine der schwächsten Säuren ist; es steht auf der Grenze zwischen Elektrolyt und Nichtelektrolyt. In seiner Konfiguration entspricht das Acetylen dem Wassermolekül H_2O , welches ebenfalls nur ganz schwach elektrolytisch dissociert ist (vgl. Fig. 55 u. 119).

Von Interesse sind noch die Arbeiten von J. Billitzer²⁾ dem es gelang das Acetylen Silber und ähnliche Verbindungen zu elektrolysieren. Hierbei schied sich an der Anode Kohlenstoff ab, so dass dieser Forscher glaubt, so zum ersten Male die Existenz von Kohlenstoff-Anionen ($\text{C}\equiv\text{CH}'$) bzw. $\text{C}\equiv\text{CR}'$ und $\text{C}\equiv\text{C}''$) exakt nachgewiesen zu haben.

1) G. Bredig u. K. Ursoff, Zeitschr. f. Elektroch. **3**, 116.

2) J. Billitzer, Monatschr. f. Ch. **23**, 489, 502, 1902.

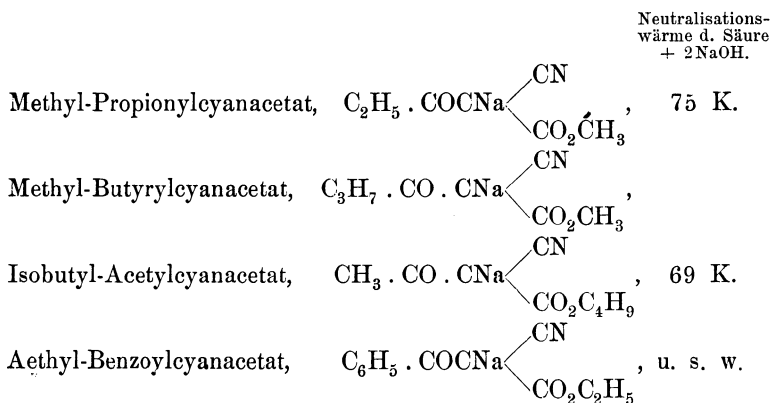
Nach den Untersuchungen von J. Thiele¹⁾ und W. Wislicenus²⁾

besitzen im Fluoren, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$, sowie in den ähnlich konstituirten

Kohlenwasserstoffen, im Cyclopentadien und im Inden, die Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppe infolge der Anordnung der doppelten Bindungen im Kohlenwasserstoff einen sauren Charakter. Hierdurch ist das Zustandekommen von Kondensationen des Fluorens mit Oxalester und Benzaldehyd nach Analogie anderer Körper mit sauren Methylengruppen verständlich. Auch gelang es R. Weissgerber³⁾ eine Kaliumverbindung

des Fluorens: $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CHK} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$, darzustellen.

Studien über die sauren Eigenschaften der Methinverbindungen sind von J. Guinchant⁴⁾ ausgeführt worden. Es kamen folgende Cyanverbindungen bzw. Natronsalze derselben zur Untersuchung:



Die Molekulargröße ergab sich aus der Bestimmung der Leitfähigkeit und der Gefrierpunkterniedrigung der Formel entsprechend.

Umgekehrt zeigt aber der Kohlenstoff auch in gewissen Verbindungen basische Eigenschaften, worauf schon Kehrman⁵⁾ dann aber auch Baeyer und Villiger⁶⁾ sowie Walden⁷⁾ hingewiesen haben.

1) J. Thiele, Ber. **33**, 851, 1900.

2) W. Wislicenus, Ber. **33**, 771, 1900.

3) R. Weissgerber, Ber. **34**, 1659, 1901.

4) J. Guinchant, Thèses. fac. dèse. Paris. 1897, Ref. Zeitschr. physik. Ch. **24**, 174, 1897.

5) F. Kehrman, Ber. **32**, 2001, 1899.

6) A. v. Baeyer u. V. Villiger, Ber. **35**, 1189, 1902.

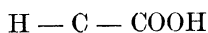
7) P. Walden, Ber. **35**, 2018, 1902.

Dies zeigt sich speciell beim Triphenylkarbinol, $(C_6H_5)_3COH$, das mit dem Aluminiumhydroxyd verglichen werden kann, und welches in flüssiger Schwefligsäure als eine Base hinsichtlich der elektrolytischen Leitfähigkeit wirkt, die in bezug auf ihre Elektrolytnatur den tertiären Stickstoffbasen mit ringförmiger Bindung sich an die Seite stellt. Auch das Triphenylmethylchlorid erwies sich als Elektrolyt. Erwähnt sei auch, dass primäre und sekundäre Karboniumsalze wie z. B. Allyljodid, C_3H_5J , und Phenylbromessigsäureisobutylester, $C_6H_5CHBrCOOC_4H_9$, in dem betreffenden Lösungsmittel keine Leitfähigkeit zeigten, und dass es nur die tertiären Karboniumsalze (Chloride, Bromide, Jodide) sind, welche eine erhebliche elektrische Leitfähigkeit besitzen. „Es bestimmt daher die Anzahl der am vierwerthigen Kohlenstoffatom befindlichen Reste die Fähigkeit der elektrolytischen Dissociation seiner Halogenverbindungen; der Grad der Dissociation wird dagegen in hohem Masse bedingt durch die Natur dieser Radikale. Gerade das „negative“ Phenyl, welches beim Stickstoff und Schwefel an der Bildung der „Ammonium-“ und „Sulfonium“-basen nicht Theil nimmt, aber mit dem negativen Jod die Jodoniumbasen erzeugt, erscheint auch hier vorzugsweise befähigt, Karboniumbasen und Karboniumsalze zu erzeugen.“

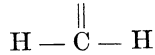
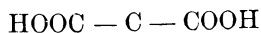
Beträchtlich stärkere Säuren als diese ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind die Wasserstoff-Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs. Wenngleich z. B. die Alkohole wie Aethylalkohol, C_2H_5OH , u. s. w. noch fast keinen Säurecharakter besitzen, aber der Wasserstoff des Hydroxyls doch durch Metalle vertretbar ist, so nimmt der Säurecharakter schon bei den Phenolen zu; sie bilden ebenfalls Alkalisalze und sind unter Benützung eines geeigneten Indikators wie des Trinitrobenzols titrirbar.

Mit dem Eintritt einer Karboxylgruppe, $COOH$, ist dagegen die Säurenatur vollständig vorhanden; wir haben titrirbare, den elektrischen Strom einigermassen leitende Verbindungen, die durch Metalle vertretbaren Wasserstoff in der Karboxylgruppe enthalten. Die Anzahl der Karboxylgruppen giebt das Aequivalent für die Basicität an. Wie schon bei den Beispielen S. 649 gezeigt wurde, giebt es Säuren mit sechs Karboxylgruppen wie z. B. die Mellithsäure, $C_6(COOH)_6$. Je mehr Kohlenstoff und Wasserstoff wir im Verhältniss im Molekül anhäufen, um so geringer wird die saure Eigenschaft der Karboxylgruppe, z. B. Essigsäure, CH_3COOH , und Stearinsäure, $C_{17}H_{35}COOH$.

Auch spricht die räumliche Lagerung hier mitunter sehr mit, wie z. B. bei Fumarsäure und Maleinsäure, die sich durch ihre Leitfähigkeit, Löslichkeit u. s. w. durchaus von einander unterscheiden (vgl. S. 592):



Fumarsäure.



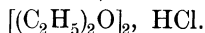
Maleinsäure.

Von weiteren Sauerstoffverbindungen betrachten wir zunächst das Wasser. Dasselbe ist nach den übereinstimmenden Untersuchungen von Kohlrausch und Heydweiler, Ostwald, Arrhenius, Wijs, nur äusserst wenig elektrolytisch dissociirt. (S. 204 u. 205.) Es ist somit auch nur eine sehr schwache Säure.

Etwas stärker ist das Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2 , dessen Säurecharakter durch den Eintritt eines Sauerstoffatoms gegenüber dem des Wassers viel deutlicher hervortritt.

Die Säurefunktion des Wasserstoffsuperoxyds ist in ausführlicher Weise von H. T. Calvert¹⁾ untersucht worden. Er wies die Existenz derselben auf physikalisch-chemischem Wege nach. Die Alkalisalze sind in wässriger Lösung stark hydrolysiert. Die Hydrolyse kann aber durch überschüssiges Hydroperoxyd unter Bildung von sauren Salzen MO_2 zurückgedrängt werden. Ausschüttelversuche zeigten, dass hierbei 1,5 Mol. H_2O_2 auf ein Aequivalent H_2O_2 auch in Lösung gebunden werden. Die sauren Salze MO_2 bilden einwerthige Sauerstoffionen von der Zusammensetzung O'_2 , eventuell Ionen, welche eine von dieser Zusammensetzung nur durch Hydratbildung verschiedene Formel besitzen. Das Ion O'_2 wandert mit einer Geschwindigkeit von 48,5. Die Leitfähigkeit von Alkalisalzlösung wird durch H_2O_2 -Zusatz herabgedrückt, aber nicht mehr als durch Zusatz anderer Nichtelektrolyte. Komplexe Ionen bilden sich hierbei nicht.

Sauerstoff zeigt in der Form des Hydroxyls saure Eigenschaften, wie z. B. bei allen Basen, wo das Hydroxyl das an der Anode ausgeschiedene Ion darstellt. Dagegen zeigt es in der Form des vierwerthigen Sauerstoffs auch basische Eigenschaften. Die bisher bekannt gewordenen Verbindungen dieser Art²⁾ setzen sich häufig aus zwei Molekülen Base und einer Molekel Säure zusammen, wie z. B.:



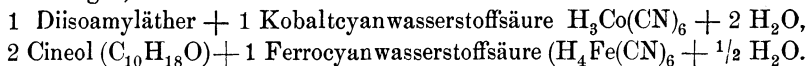
Weiterhin gehören hierher folgende Verbindungen der Phenole mit sauerstoffhaltigen Substanzen:

	Resorcin.	Hydrochinon.	Pyrogallol.
Cineol	2 : 1	—	1—1
Oxalester	—	1 : 1	—
Zimmtaldehyd	—	2 : 1	—
Dimethylpyron	—	1 : 1	—
Amylenhydrat	—	1 : 1	—
Trimethylkarbinol	—	1 : 1	—
Kampher	1 : 1 u. 2 : 1	—	—

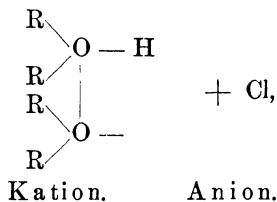
¹⁾ H. T. Calvert, Zeitschr. physik. Ch. **38**, 513, 1901.

²⁾ Vgl. A. v. Baeyer u. V. Villiger, Ber. **34**, 2679 u. 3612, 1901; O. Sackur, Ber. **35**, 1242, 1902.

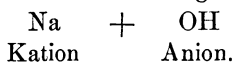
Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den von v. Baeyer und Villiger dargestellten Ferro- bzw. Ferri- oder Kobaltcyanwasserstoffverbindungen, z. B.



Es scheint also, dass die beiden Ionen der Säure sich in diesen Körpern nicht, wie es die Oxoniumtheorie in Analogie mit dem Stickstoff fordert, an dasselbe Sauerstoffatom anlagern, so dass die beiden Sauerstoffatome zweier Molekeln sich mit ihren dritten freien Valenzen gegenseitig binden, und die vierten durch die Ionen der Säuren abgesättigt werden. Falls eine elektrolytische Dissociation wirklich stattfindet, wofür O. Sackur einige, wenn auch nicht sicher beweisende Gründe beibringt, so müsste dieselbe in diesem Falle in folgender Weise stattfinden:



während sie bei den Alkalien z. B. in folgender Art eintritt:



Das eine Mal wäre also eine Valenz und zwar eine Hauptvalenz (bei den Alkalien) als Anion, das andere Mal eine Nebervalenz eines und desselben Elementes, nämlich des Sauerstoffatoms, als Kation anzusehen.

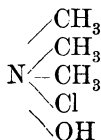
Hiermit steht in Uebereinstimmung eine Beobachtung von Walden¹⁾, wonach das Dimethylpyron sowohl als Säure wie als Base wirken kann, indem sich sowohl Wasserstoff als Hydroxylionen abspalten.

Eine weitere Bestätigung für diese Ansicht liefern die Betrachtungen, welche Willstätter²⁾ über die Konstitution der Salze der Trialkylaminoxide angestellt hat. Derselbe hat gefunden, dass unterchlorige Säure auf tertiäre Amine in der Weise einwirkt, dass unter Elimination von Alkohol ein Dialkylaminchlorid entsteht. Unter der Annahme, dass die primäre Wirkung der unterchlorigen Säure, ebenso wie bei der von J. von Braun³⁾ beobachteten Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine in einer Addition besteht, muss dieses hypothetische Additionsprodukt die Formel

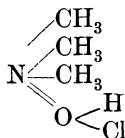
1) P. Walden, Ber. **34**, 4199, 1901; vgl. hierzu A. Werner, **34**, 3300, 1901.

2) F. Willstätter, Ber. **33**, 1636, 1900.

3) J. v. Braun, Ber. **33**, 1438, 1900.



besitzen. Da dieses aber sofort zerfällt, kann es nicht identisch sein mit dem äusserst beständigen Chlorhydrat der Trialkylaminoxyde. Willstätter sagt darüber: Weit wahrscheinlicher erscheint es mir auf Grund unserer Versuche, dass den Derivaten der Aminoxyde eine andere Konstitution zukommt, dass nämlich in diesen Verbindungen nicht die Stickstoff-Sauerstoffdoppelbindung der Angriffspunkt für diese Additionen ist, sondern der Sauerstoff allein, indem er in den vierwerthigen Zustand übergeht (man vergleiche die Arbeiten von Collie und Tickle¹⁾, sowie von Kehrman n²⁾). Den Trialkylsalzen wären demnach folgende Formeln beizulegen, z. B.



„Diese Theorie steht im besten Einklang mit den oben gegebenen Auseinandersetzungen. Wenn die Alkyle die Basicität des Sauerstoffs nur wenig erhöhen, muss das mit demselben verbundene Trialkylamin dies in viel höherem Grade thun, und es kann dann nicht wunder nehmen, wenn die Oxoniumsalze den Charakter von Salzen stärkerer Basen annehmen“. (v. Baeyer und Villiger.)

Weiterhin ergaben die Untersuchungen von v. Bayer und Villiger, dass dieselben Einflüsse, welche die Basicität des Stickstoffs erhöhen und verkleinern, in demselben Sinne auf die Basicität des Sauerstoffs wirken.

„Das Wasser als neutrale Substanz wird zu einer Base, wenn der Wasserstoff durch Alkyl ersetzt wird, indem die basischen Eigenschaften der Alkyle auf das Sauerstoffatom übertragen werden, gerade ebenso, wie der Eintritt der Alkyle das Ammoniak stärker basisch macht. Es steht daher das Wasser in der Mitte zwischen Ammoniak und Schwefelwasserstoff, welcher sauer ist. Durch Alkylierung wird das Ammoniak zu einer schwachen Base und der saure Schwefelwasserstoff zu einem neutralen Körper, da das Schwefeläthyl sich mit komplexen Säuren nicht verbindet. Durch weitere Alkylierung wird die Basicität des Stickstoffs noch erhöht, das neutrale Schwefeläthyl wird zu einer Base, dem Triäthylsulfonium-

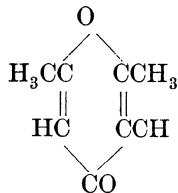
1) Collie u. Tickle, Chem. Soc. Tr. **75**, 710, 1892.

2) F. Kehrman n, Ber. **32**, 2601, 1899.

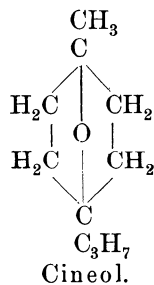
hydroxyd, und demgemäss ist zu vermuthen, dass, wenn es gelänge, ein Trialkyloxoniumhydroxyd darzustellen, dieses eine kräftige Base sein würde. Folgende Tabelle verdeutlicht diese Verhältnisse:

NH_3	OH_2	SH_2
Base	neutral	sauer
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
starke Base	schwache Base	neutral
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$	$\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$	$\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$
sehr starke Base	hypothetische Base	Base.

„Nach dem bis jetzt vorliegenden Thatsachenmaterial scheint also das einzelne Sauerstoffatom im Gegensatz zum Stickstoff im allgemeinen nicht die Fähigkeit zu haben, durch Absättigung seines zweiten Valenzpaares eine Säure zu binden, sondern es bedarf dazu der Unterstützung anderer ungesättigten Bindungen, z. B. eines zweiten Sauerstoffatoms oder einer Kohlenstoffdoppelbindung. Die basische Natur des Sauerstoffs ist in hohem Maasse abhängig von der Natur der übrigen im Molekül befindlichen Gruppen; sie scheint am schwächsten zu sein, wenn die beiden ersten Valenzen an das Kohlenstoffatom gebunden sind, z. B. beim Aceton und Benzaldehyd, am stärksten bei dem sog. Brückensauerstoff, z. B. Dimethylpyron und Cineol.“

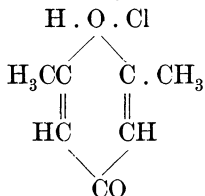


Dimethylpyron.



Cineol.

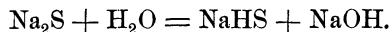
Das Dimethylpyronchlorhydrat hat dann folgende Formel



„Zur weiteren Diskussion der Frage nach den Beziehungen zwischen Basicität und Vierwerthigkeit, Begriffe, die, wie aus der Existenz von Dibromadditionsprodukten hervorgeht¹⁾, keineswegs mit einander identisch sind, sind noch weitere Versuche nöthig.“ (Sackur).

¹⁾ A. v. Baeyer u. V. Villiger, Ber. **34**, 2694, 1901.

Entsprechend dem Verhalten des Wassermoleküls ist auch Schwefelwasserstoff, H_2S , eine verhältnissmässig nur schwache Säure. Es ist jedoch eine zweibasische Säure, und man kann Salze derselben erhalten, wenn man Schwefelwasserstoff mit einem Ueberschuss von Natronlauge u. s. w. zusammenbringt und bis zu beginnender Krystallisation eindampft. Bringt man aber das so erhaltene Na_2S in Wasser, so findet eine hydrolytische Spaltung statt nach der Gleichung:



In der wässerigen Lösung findet sich dann nur noch das Natriumhydrosulfid, NaHS .

Durch Anlagerung von weiterem Schwefel entstehen die Polysulfide, die ihrem Verhalten nach dem Schwefelwasserstoff durchaus ähnlich sind.

Ungleich stärkere Säuren sind die Sauerstoffsäuren des Schwefels wie hydroschweflige Säure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, schweflige Säure, H_2SO_3 , Schwefelsäure, H_2SO_4 .

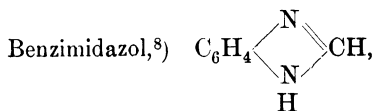
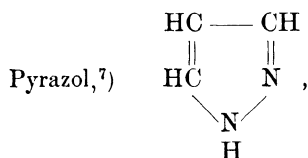
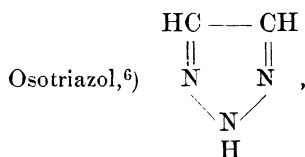
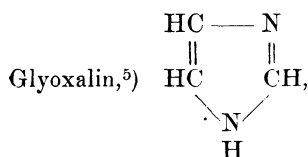
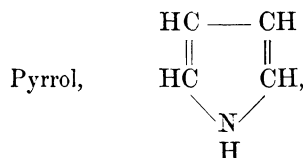
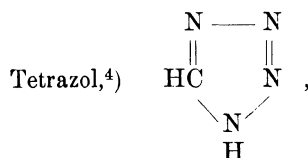
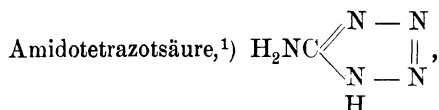
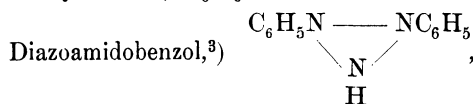
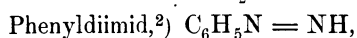
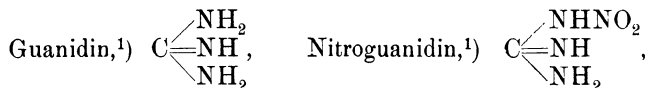
In betreff der Stickstoffverbindungen beginne ich zunächst mit der Besprechung des Ammoniaks. Bekanntlich lässt sich ein Wasserstoffatom des Ammoniaks durch einwerthige Metalle ersetzen; so kennt man z. B. die Verbindung NH_2Na . Dieselbe ist nur in trockenem Zustande beständig. Obleich nun ja das Ammoniak die oben geforderte Anlagerungsfähigkeit an Sauerstoff besitzt, wie ich bei Besprechung des Ammoniumhydroxyds zeigte, wäre es übereilt aus der Existenz der Verbindung MeH_2N auf einen Säurecharakter des Ammoniaks schliessen zu wollen.

Die Ersetzbarkeit eines an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatoms durch Na ist auch eine häufig vorkommende Eigenschaft von Imidverbindungen. Dieselbe lässt sich nicht durch die Annahme erklären, das ersetzbare Wasserstoffatom sei ein ganz bestimmtes der drei sonst vorhandenen und müsse z. B. immer das an der Spitze des Stickstoffatoms befindliche sein, da dieser Anlagerungspunkt vor den andern gewisse Vorzüge besitze. Auch die Annahme, dass die Acidität der Imidgruppe einem elektronegativen Einfluss benachbarter Molekularbestandtheile zuzuschreiben sei, ist nicht haltbar, da eine derartige Wirkung bei den stark basischen Anhydrobasen, Glyoxalinen, Pyrazolen u. s. w. nicht angenommen werden kann. E. Bamberger¹⁾ versuchte die Säurenatur dieser Substanzen auf die Vierwerthigkeit ihrer Imidgruppe zurückzuführen. Indessen hat er sich selbst von der Haltlosigkeit seiner Annahme überzeugt, indem er säureähnliche Eigenschaften auch bei den stark basischen, aliphatischen Ami-

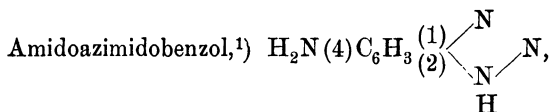
1) E. Bamberger, Liebigs Ann. **273**, 378.

dinen A. W. Hofmann's, z. B. bei $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \end{matrix}} \right\} \text{CCH}_3$ beobachtete, bei welchen die Annahme eines fünfwerthigen Stickstoffatoms durch nichts gerechtfertigt ist.

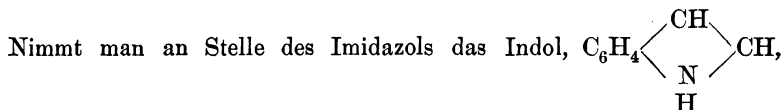
Zu den Imiden mit durch Metalle vertretbarem Wasserstoff gehören nun:



1) J. Thiele, Liebig's Ann. **270**, 4.
 2) W. Vaubel, Ber. **33**, 1711, 1900.
 3) R. Walther, Journ. pr. Ch. **51**, 528, 581, 1895; W. Vaubel, Zeitschr. angew. Ch. **13**, 762, 1900.
 4) Bladin, Ber. **18**, 1550, 2907; **19**, 2604, **22**, 1748.
 5) Wohl u. Markwald, Ber. **22**, 568, 1353; Maquenne, Compt. rend. III, 113.
 6) v Pechmann, Liebig's Ann. **262**; 321.
 7) Buchner, Ber. **22**, 2165; Balbiano, **23**, 1103, 1890.
 8) Bamberger u. Lorenzen, Ber. **24**, 272, 1891.



und andere mehr.



so erhält man einen in Alkali unlöslichen Körper.²⁾ Dies führt dazu, für die Ersetzbarkeit des Wasserstoffs im Ammoniak durch Metalle folgende Sätze aufzustellen.

In Lösung ist ein Wasserstoffatom des Ammoniaks nicht durch Metalle ersetzbar, da die beiden andern Wasserstoffatome dies durch ihre Bewegung verhindern. Das Gleiche zeigt sich auch bei den Imiden. Nur bei solchen ist der Wasserstoff durch Metalle ersetzbar, bei denen nicht ein benachbartes Atom dies durch seine Schwingungen verhindert.

In dem letzteren Umstande liegt der Unterschied zwischen Imidazol und Indol, da bei dem Indol der Wasserstoff der Methingruppe die Anlagerung vereitelt. Ein gleiches Verhalten zeigte sich bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Acetylen hat durch Metalle vertretbaren Wasserstoff, Aethylen dagegen kaum und Aethan gar nicht; demnach zeigen sich auch hier dieselben Unterschiede.

Bezüglich der Säureimide, des Cyanwasserstoffs, der Acylaniline u. s. w., die alle zu den mit durch Metalle vertretbarem Wasserstoff ausgestatteten Imiden zu zählen sind, ist wenig zu sagen; für sie gilt dasselbe wie oben, da der hier vorhandene Sauerstoff oder Kohlenstoff keine die Metallsubstitution störenden Eigenschaften hinsichtlich der Bewegung besitzt.

Die oben angeführten Imidoverbindungen zeigen auch mehr oder weniger stark basischen Charakter. Nach E. Buchner³⁾ besitzt Tetrazol überhaupt keine, Pyrrol nur sehr schwach basische Eigenschaften; die Chlorhydrate von Osootriazol und Pyrazol dissociiren äusserst leicht; beim Eindampfen einer salzsauren Imidazolösung bleibt dagegen allerdings die Salzsäureverbindung zurück. Genau das entsprechende Verhalten zeigen die Azole gegen Lackmus- und Curcumapapier; Tetrazol reagirt sauer, Osootriazol und Pyrazol neutral, Imidazol (mit zum übrigen Stickstoff nicht

1) R. Nietzki u. N. Prinz, Ber. **26**, 2956.

2) Bamberger u. Lorenzen, Ber. **24**, 272.

3) E. Buchner, Liebig's Ann. **273**, 218.

benachbarter Imidogruppe) endlich alkalisch. Diese Unterschiede sind selbstverständlich in der Konfiguration begründet; die Bewegungen der benachbarten Atome lassen die Anlagerung des Säurerestes mehr oder weniger leicht zu.

Der doppelte Charakter der Imide erinnert an die sog. eisensauren Salze, an die alkalischen Lösungen von Aluminium-, Blei-, Zink- u. s. w. Hydroxyd, die also ebenfalls sowohl saure als auch basische Eigenschaften besitzen können. Sicherlich werden auch diese Metalle gegenüber den andern besondere Unterschiede der Atomform zeigen.

Hinsichtlich der Oxy Säuren des Stickstoffes ist nichts Besonderes zu bemerken. Die Stickstoffwasserstoffsäure, N_3H , ist der Cyanwasserstoffsäure an die Seite zu stellen, da auch hier die beiden andern Stickstoffatome gleichwie dort das Kohlenstoffatom durch ihre Bewegungen die Anlagerung des Metalls nicht hindern. Bezüglich der Konfiguration derselben will ich noch bemerken, dass diese bei den Salzen eine andere sein kann, wie die der freien Säure.

Bei dem Diazonium, $C_6H_5 - N \equiv N -$, dessen Konfiguration auf Seite 605 gegeben wurde, und das stark basische Eigenschaften zeigt, ist eine Anlagerung von OH, $5 H_2O$, wie dies nach meiner Annahme (S. 118 bis 123) für eine Anion in wässriger Lösung notwendig sein müsste, nicht mehr möglich, da keine freien Valenzen der Stickstoffatome mehr vorhanden sind. Die Abwesenheit der Säurenatur ist also in der Konstitution des Diazoniums begründet. Dagegen hat es wohl die Fähigkeit, einen Säurerest anzulagern.

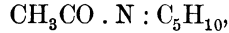
In betreff des Ammoniaks führte ich aus, dass dasselbe durch die Form des Stickstoffatoms die Möglichkeit zur Anlagerung an OH, $5 H_2O$ besitze; jedoch verhindern dies wieder die Wasserstoffatome. Noch viel mehr ist das der Fall beim Ammoniumrest, NH_4 , sowie den Alkylammoniumverbindungen. Dieselben sind also durch die Substituenten an der Anlagerung verhindert; sie vermögen sich jedoch mit Säureresten zu vereinigen.

Wie sehr die Anlagerungsfähigkeit von der Konfiguration bzw. der Grösse der Atome und Gruppen abhängt, zeigt noch das Beispiel des Diäthylanilins, das keine oder hydrolytisch sehr weitgehend gespaltene Salze bilden kann infolge der Masse der Aethylgruppen, die die Anlagerung verhindern, während Dimethylanilin in wässriger Lösung ausgesprochene Salzbildung zeigt.

An das Ammonium bzw. die Alkylderivate schliessen sich noch an die Phosphonium- und Arsoniumverbindungen, sowie die von Oefele entdeckten Sulfoniumbasen. Hier sind auch die von V. Meyer zuerst dargestellten Jodoniumbasen zu erwähnen, die den Charakter

eines Alkalimetalls mit dem eines Schwermetalls verbinden und deshalb ganz dem Thallium gleichen.¹⁾

Bei Anilin haben wir es mit einer schwachen Base zu thun; Diphenylamin giebt nur wenig Salze, Triphenylamin verbindet sich nicht mit den Säuren und Tetraphenylammoniumverbindungen existiren nicht. Acetamid ist kaum im stande Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffes zu liefern, dagegen ist dies wieder der Fall beim Acetylperidin,

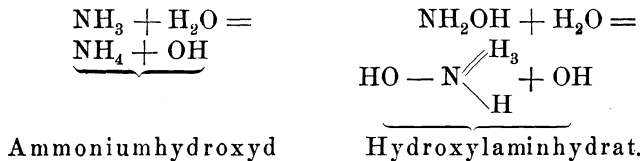


das verhältnissmässig stabile Salze giebt²⁾.

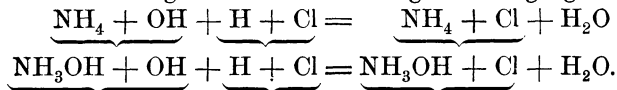
Ein sehr interessanter Fall sei noch nachstehend besprochen.

Hydroxylamin, NH_2OH , ist eine Base, das Nitrohydroxylamin, $(\text{NO}_2)\text{NHOH}$, welches von A. Angeli³⁾ dargestellt wurde, ist eine zweibasische Säure, welches Salze wie $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$, BaN_2O_3 bildet. Beide Salze sind in trockenem Zustande ziemlich beständig, werden aber beim Kochen der wässrigen Lösung leicht zersetzt in das Metallhydrat und Stickoxyd. Dasselbe Gas wird quantitativ frei, wenn man zur wässrigen Lösung der Salze eine Säure setzt, so dass alle Versuche, die freie Säure zu erhalten, fehlschlügen.

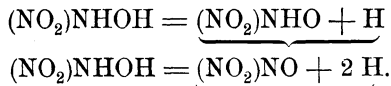
Bei dem Hydroxylamin haben wir es entsprechend dem Ammonium mit folgenden Ionen zu thun:



Bei der Salzbildung haben wir dann folgende Vorgänge:



Bei dem Nitrohydroxylamin dagegen hätten wir, da diese Verbindung Säurecharakter besitzt, folgende Dissociation anzunehmen:



Während also vorher dem Hydroxylwasserstoff des unveränderten Hydroxylamins nicht die Eigenschaft gegeben war, als Ion abzdissociiren,

1) Vgl. V. Meyer, Probleme der Atomistik.

2) Vgl. hierzu M. Menshutkin, Ber. **28**, 1398, 1895; Zeitschr. physik. Ch. **17**, 227, 1895; E. Wedekind, Ber. **32**, 511, 1892; Zur Stereochemie des fünfw. Stickstoffatoms Leipzig 1899; Liebig's Ann. **318**, 90, 1901.

3) A. Angeli, Ref. in Naturw. Rundsch. **11**, 607, 1896.

ist dies jetzt der Fall, sobald ein Wasserstoffatom durch die Nitrogruppe ersetzt ist. Ebenso ist aber auch das andere Wasserstoffatom durch Metalle vertretbar geworden.

Wir sehen also wiederum, dass es ganz auf die Umgebung ankommt, ob in dem einen Falle Säure- oder in dem andern Falle Basencharakter vorhanden ist.

Wie ich schon früher hervorhob, lässt sich der Charakter als Kation durch die Annahme einer Verbindung von Elektron mit dem betreffenden Basenrest erklären, bezw. müssen wir annehmen, dass die Kationen mit der Fähigkeit begabt sind, Elektronen auszusenden, d. h. sie besitzen solche Valenzen, dass dies möglich ist.

Nach dem Vorhergehenden haben wir nun solche Elektronenvalenzen anzunehmen bei Wasserstoff und den Metallen, bei mindestens zwei Valenzen des Stickstoffs, des Sauerstoffs und zwar wahrscheinlich Nebenvalenzen. Schwieriger liegen die Verhältnisse beim Kohlenstoff. Wir wissen, dass Graphit leitet, dass also Elektronenvalenzen da sein müssen. Dann aber wissen wir auch, dass Acetylen doch mit Metallen ersetzbaren Wasserstoff besitzt, sowie einige andere Verbindungen auch.

Es ergibt sich also hieraus, dass ein principieller Unterschied zwischen Anion- und Kationvalenzen nicht vorhanden ist, dass es vielmehr ganz auf die Umgebung ankommt, ob eine Valenz als Anion- oder Kationvalenz anzusehen ist. Je nach den Verhältnissen ist jeder Valenz die Möglichkeit gegeben, Elektronen auszusenden oder nicht.

An dieser Stelle sei auch noch kurz hingewiesen auf die sogenannten Pseudosäuren, Pseudobasen und Pseudosalze. Das sind Verbindungen, welche eine Veränderung beim Lösen in Wasser dergestalt erfahren, dass die zuerst vorhandene elektrolytische Dissociation und dementsprechende Leitfähigkeit allmählich zurückgeht, und durch Umlagerung Verbindungen mit indifferentem Charakter entstehen. Die betreffenden Verhältnisse sind von A. Hantzsch¹⁾ eingehend untersucht und sind an anderer Stelle ausführlich besprochen (S. 563—568).

3. Sogenannte positive und negative Radikale.

Man hat sich über den Einfluss, den gewisse Gruppen auf den Eintritt von Reaktionen ausüben, eine besondere Vorstellung gemacht in der Art, dass man von der anziehenden oder abstossenden Wirkung dieser Gruppen spricht und dieselben dementsprechend in positive und negative Gruppen unterscheidet. So schreibt man den ungesättigten Radikalen einen negativen Einfluss, den des Widerstrebens gegen den Eintritt einer

¹⁾ A. Hantzsch, Ber. **32**, 575 u. 3066, 1899; **35**, 1148, 1902.

Reaktion, der Amidogruppe dagegen einen positiven, d. h. das Zustandekommen der Reaktion befördernden zu.

F. Henrich¹⁾ formulirt seine Ansichten über die negativen Radikale folgendermassen:

„Es scheint somit für ein negatives Radikal charakteristisch — ja für sein Zustandekommen bestimmend — zu sein, dass in ihm homogene oder heterogene Atome in engerer Gruppierung, z. B. doppelt oder dreifach gebunden vorkommen.“

D. Vorländer²⁾ äussert im Anschlusse an eine ausführliche Darstellung folgendes:

„Bei der bisher üblichen Auffassung vom „positiven“ Einfluss der Amidogruppe und der basischen Ammoniakreste sind die Eigenschaften stickstoffhaltiger Verbindungen unverständlich. Ebenso wenig kommt man mit der „negativen Natur“ ungesättigter Radikale aus, denn man kann z. B. die Zersetzlichkeit und Reaktionsfähigkeit des positiven Phenyl-diazoniumrestes in Diazoverbindungen nicht mit den negativen Eigenschaften von N:N erklären. Vielmehr bilden ungesättigte Atome oder Atomgruppen das Merkmal, an welchem im allgemeinen die grössere Reaktionsfähigkeit einer Verbindung kenntlich wird, es ist also

Kupferoxydul relativ zersetzlicher als Kupferoxyd,
 Quecksilberoxydulsalz relativ zersetzlicher als Quecksilberoxydsalz,
 Unterchlorige und Chlor-Säure relativ zersetzlicher als Ueberchlorsäure.
 Schweflige Säure relativ zersetzlicher als Schwefelsäure,
 Salpetrige Säure relativ zersetzlicher als Salpetersäure,
 Phenyl-diazoniumsalz relativ zersetzlicher als Phenylhydrazinsalz,
 Benzol relativ zersetzlicher als Hexahydrobenzol.

In diesen Verhältnissen liegt eine Gesetzmässigkeit, welche für anorganische wie für organische Körper gilt und von dem Charakter der Verbindungen als Säuren oder Basen, als Elektrolyte oder Nichtleiter der Elektrizität wenig abhängt.“

Diese Erscheinungen werden noch später in Band II in den Kapiteln über Affinitätsverhältnisse und räumliche Verhältnisse ausführlicher erörtert werden. Einige Beobachtungen hinsichtlich der Einwirkung der einzelnen Radikale auf die grössere Beständigkeit der Oxime sind bereits auf S. 601 u. 602 klargelegt werden.

1) F. Henrich, Ber. **33**, 1438, 1900, **35**, 1773, 1902.

2) D. Vorländer, Ber. **34**, 1641, 1901, **35**, 2309, 1902.

XII.

Molekularverbindungen.

Einleitung.

Unter Molekularverbindungen versteht man im allgemeinen solche, die nicht in den Rahmen der gewohnten Anschauungen passen. Diese Körper verdanken ihr Dasein nun nicht einer den Molekülen innewohnenden besonderen Anziehungskraft, sondern vielmehr meist solchen Werthigkeiten der Atome, die unter gewöhnlichen Umständen versteckt liegen. Dabei kann bei der Bildung der Molekularverbindungen die eine oder andere Umlagerung im Sinne der Tautomerie erfolgen. Auch können Lösungen von Doppelbindungen und darauf eintretende Anlagerungen stattfinden.

Das Wesen der Molekularverbindungen liegt somit in folgenden Umständen:

1. Es lagern sich Moleküle, die also auch für sich beständig sind, zusammen unter gleichzeitiger Veränderung der Bindungsverhältnisse oder ohne solche.

2. Die Bindung geschieht hauptsächlich durch Nebenvalenzen, unter Umständen auch durch vorher doppelt gebundene Hauptvalenzen, wobei bei der erfolgenden Anlagerung einfache Bindungen entstehen können.

3. Der Zerfall der Molekularverbindungen ist ein verhältnissmässig leichter, durch Lösung oder durch Wärme u. s. w. schon vor sich gehender.

Aus diesen drei Sätzen, die, wie nachstehend gezeigt werden wird, noch entsprechend ergänzt werden können, ergibt sich schon, dass es nicht leicht ist, eine scharfe Grenze zwischen gewöhnlichen chemischen Verbindungen und Molekularverbindungen zu ziehen. Eine Bearbeitung der Molekularverbindungen zu liefern heisst auch gleichzeitig die gesammte theoretische Chemie einer Kritik unterziehen. Sicherlich ist es ja ein vielversprechendes Unternehmen, eine Klasse von Substanzen unter einem einheitlichen Gesichtspunkte zu betrachten, eine Klasse von Substanzen,

an denen wir bisher nur scheu vorübergegangen sind. Denn eine durchgreifende Betrachtung, das war uns allen bekannt, sie muss einige der festesten Säulen, auf denen wir uns in der Chemie stützten, in ihren Grundfesten erschüttern.

Auf der Lehre von der Konstanz der Valenzen bauten sich die Moleküle aus den Atomen auf. In zahllosen Fällen bewährte sich dieselbe. Doch mit der fortschreitenden Kenntniss der verschiedenen chemischen Verbindungen, die in diesen Rahmen passten, tauchten immer mehr von solchen Körpern auf, die der Einordnung durchaus widerstrebten, die ganz andersartige Verhältnisse aufwiesen. Noch allzu beschäftigt mit dem weiteren Ausbau suchte man zunächst nach einem Namen, um diese Verbindungen als Ausnahmen zu kennzeichnen. Da sie vielfach als Komplexe für sich beständiger Moleküle angesehen werden konnten, nannte man sie Molekularverbindungen.

Die Zahl dieser Verbindungen wuchs fortgesetzt. Doch noch immer blieben sie das Krätuchen „Rührmichnichtan“, da man ein Herangehen an diese Materie scheute, um nicht andere mühsam eroberte Gebiete in Frage zu stellen. Aber auch hier ist es, wie überall in der Geschichte unserer Wissenschaft nicht ein völliges Niederreißen altbewährter Anschauungen, sondern es gilt dieselben entsprechend zu erweitern und zu vervollkommen. Dies soll nachstehend versucht werden.

1. Beziehungen der Haupt- und Nebenvalenzen zur Bildung der Molekularverbindungen.

Legen wir unserer Betrachtung die Anschauung zu Grunde, dass wir die Valenzen als Hauptvalenzen ansehen, welche bei der Bildung einer chemischen Verbindung durchschnittlich im Minimum abgesättigt sein müssen, um die Existenz einer chemischen Verbindung zu ermöglichen und als Nebenvalenzen diejenigen ansehen, deren Vorhandensein durch Bildung weiterer Verbindungen erwiesen ist, so ergeben sich also die Sätze:

a) Chemische Verbindungen sind solche, bei denen häufig nur die Hauptvalenzen zur Besetzung kommen. Die Zahl der letzteren ist meist bedingt durch das Minimum, welches bei einer chemischen Verbindung auftreten kann.

b) Molekularverbindungen sind solche, bei denen die Hauptvalenzen, sowie meist noch eine oder mehrere Nebenvalenzen zur Besetzung kommen.

Bei dieser Art der Eintheilung stellen sich aber schon Schwierigkeiten ein. Nehmen wir z. B. das Kohlenstoffatom und die sich von ihm ableitenden Verbindungen in nähere Betrachtung, so finden wir zunächst, dass dem Kohlenstoffatom in einer ausserordentlich grossen Zahl

von Verbindungen vier Valenzen zukommen, die sich nach den Untersuchungen von Henry und späterhin aus allen weiteren Beobachtungen als durchaus gleichwerthig erwiesen haben. Wir würden also hiernach sagen, das Kohlenstoffatom ist vierwerthig, und zwar sind diese vier Hauptvalenzen von gleichem Werthe. Nun kennen wir aber zwei Verbindungen, die geeignet sind, diese Ansicht über den Haufen zu werfen. Es sind diese das altbekannte Kohlenoxyd, CO , und das von Gombert entdeckte Triphenylmethyl, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$. In dem einen Falle erscheint das Kohlenstoffatom als mit zwei Hauptvalenzen, im andern Falle als mit drei Hauptvalenzen behaftet, denn im allgemeinen kommen dem Sauerstoffatom nur zwei Hauptvalenzen zu, so dass also in dem Falle des Kohlenoxyds zwei Hauptvalenzen des Kohlenstoffs durch zwei Hauptvalenzen des Sauerstoffs abgesättigt erscheinen. Nun besitzt aber das Sauerstoffatom neben den beiden Hauptvalenzen sicherlich noch mehrere Nebenvalenzen, wie sich z. B. schon aus seiner Anlagerungsfähigkeit als Krystallwasser an die verschiedensten Verbindungen ergibt. Wir können also mit einigem Recht annehmen, dass die beiden übrig bleibenden Hauptvalenzen des Kohlenstoffatoms durch zwei Nebenvalenzen des Sauerstoffatoms abgesättigt werden.

Anders liegt die Sache bei dem Triphenylmethyl, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$. Hier sind es sicher die Raumverhältnisse, welche weitere Anlagerung zwar nicht absolut verhindern, aber doch unter gewissen Umständen erschweren können. Legen wir für die Anordnung der vier Valenzen des Kohlenstoffatoms die Le Bel-vant' Hoff'sche Theorie zu Grunde, nämlich, dass dieselben sich in den Ecken eines regulären Tetraëders befinden, und berücksichtigen wir ferner die grosse Masse der Phenylreste, so ist die Erscheinung nicht wunderbar, dass eine Valenz durch die Masse der weiterhin vorhandenen Substituenten an der Besetzbarkeit gehindert sein kann.

Wir können demgemäss den weiteren Satz angliedern:

c) Für die Feststellung der Zahl der Hauptvalenzen ist jedoch nicht immer das im Einzelfalle ein oder mehrere Male auftretende Minimum der Ersetzbarkeit der Zahl der Valenzen, sondern neben diesem auch noch das ganze sonstige Verhalten des betreffenden Elementes zu Grunde zu legen.

Dieser Satz zeigt sich von Bedeutung auch für solche Elemente, welche unter Umständen als einatomige Moleküle existiren können. Als solche kennen wir neben den neu entdeckten Gasen Helium, Argon, Xenon und Neon insbesondere das Quecksilber, Natrium, Kalium, Zink, Kadmium, ferner Jod und auch Brom. Jene Elemente sind entweder bereits direkt im Gaszustande als einatomig anzusehen, oder sie können doch bei höheren Temperaturen, wie z. B. V. Meyer und seine Schüler

für das Jod und auch für das Brom nachgewiesen haben, als einatomige Moleküle existiren. Wir können also diese Fähigkeit nicht in der Weise deuten, dass bei solchen Elementen nur Nebervalenzen vorkommen. Dies würde mit dem ganzen sonstigen Verhalten dieser Elemente nicht übereinstimmen. Ausserdem besteht ja für alle Elemente die Möglichkeit als einatomige Moleküle existiren zu können, sofern wir nur die betreffenden Bedingungen, wozu namentlich die Höhe der Temperatur zu rechnen ist, erreichen.

Für die Elektrolyte wird die Feststellung der Zahl der Hauptvalenzen dadurch erleichtert, dass wir wissen, wie viel Valenzen bei den einzelnen Verbindungen durch den elektrischen Strom gelöst werden können. So findet z. B. die Zerlegung von NaCl in Na und Cl , von NaOH in $\text{Na} + \text{OH}$, von MgO in $\text{Mg} + \text{O}$ statt. Wir sagen also, das Halogen Cl ist einwerthig, d. h. es besitzt eine Hauptvalenz, und von dem Chlor schliessen wir in gleicher Weise auf die verwandten Stoffe Brom und Jod, trotzdem wir vom Brom und insbesondere auch vom Jod wissen, dass auch Nebervalenzen vorhanden sind.

Aehnliches gilt von dem Natrium. Auch dieses besitzt eine Hauptvalenz. Ebenso verhalten sich Kalium, Caesium und Rubidium, obgleich bei den letzteren sicherlich auch Nebervalenzen existiren.

Wir können also für die Elektrolyte folgenden speciellen Satz aufstellen:

d) Bei den Elektrolyten sind die durch den elektrischen Strom entsprechend dem Faraday'schen Gesetze löslichen Valenzen als Hauptvalenzen anzusehen. Dabei sind Schlüsse von einem Stoffe auf wirklich verwandte Stoffe zulässig.

Nach diesen Ausführungen werden wir also dem Blei zwei Hauptvalenzen zuerkennen, trotzdem die Verbindungen PbCl_4 und $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ bekannt sind. Jedoch würde das Bleitetraäthyl nicht als Molekularverbindung anzusehen sein, weil bei ihm die Bedingung nicht erfüllt ist, dass beide Antheile als selbständige Ganze, wenn auch unter eventueller Umlagerung zu existiren vermögen. Denn bei einer etwa denkbaren Zerlegung des Bleitetraäthyls in $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2$ würden wir Bleidiäthyl und Butan erhalten haben. Aus Butan und Bleidiäthyl würde aber niemals wieder Bleitetraäthyl zu erhalten sein, abgesehen davon, dass Bleidiäthyl nicht darstellbar ist.

Anders liegt die Sache beim Bleitetrachlorid. Dasselbe ist zerlegbar in Bleidichlorid, das gewöhnliche Chlorblei, und Chlor, und aus beiden, die für sich existenzfähig sind, kann das Bleitetrachlorid wieder erhalten werden.

Wir haben also als wesentlichen Faktor für die Bildung von Molekularverbindungen noch folgende Bedingung:

e) Wie schon der Name sagt, sind als Molekularverbindungen nur solche anzusehen, bei denen die sich zusammenlagernden Bestandtheile eine selbständige Existenz zu führen vermögen, wobei eine gewisse Umlagerung hinsichtlich der Bindungsverhältnisse gestattet ist.

Wir würden also das Chlorammonium hinsichtlich der Bestandtheile $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ als Molekularverbindung anzusehen haben. Bei der Vergasung findet ein Zerfall in die beiden Bestandtheile statt. Das Gleiche gilt für PCl_5 , welches in $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ zerfällt, für $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ und $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{J}$, welche in C_5H_{10} und HBr bzw. HJ beim Erhitzen zerlegt werden. Dieselbe Beobachtung machen wir beim $\text{CCl}_3\text{CHO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, dem Chloralhydrat, das beim Destilliren sich in $\text{CCl}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ spaltet, welche nachher sich wieder zu Chloralhydrat vereinigen.

Anders liegt die Sache jedoch, wenn wir eine wässrige Lösung von Chlorammonium betrachten. Nach der Dissociationstheorie von Sv. Arrhenius findet hier ein theilweiser Zerfall in die Ionen NH_4 und Cl' statt, die also in bezug auf einen Theil der Affinität getrennt sind. Diese beiden Ionen können jedoch nicht in gleicher Weise als Bestandtheile einer Molekularverbindung angesehen werden, wie vorher das NH_3 und HCl , denn die letzteren beiden sind für sich existirende Verbindungen, während die Ionen als solche in freiem Zustande nicht existenzfähig sind, und auch trotz ihrer Wirkung auf die Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung, die sie in gleicher Weise wie selbständige Moleküle ausüben, nicht als selbstständig existirende Stoffe anzusehen sind, da noch eine ungelöste Bindung zwischen ihnen besteht, die auch darin ihren Ausdruck findet, dass sie sich durch Diffusion nicht trennen lassen. Eine vollständige Loslösung der beiden Ionen von einander findet aber erst durch den elektrischen Strom statt, wobei sich die Chloratome zu einem Molekül Cl_2 vereinigen, dagegen das Ion NH_4 zerfällt in $\text{NH}_3 + \text{H}$, und sich dieses H mit einem anderen Wasserstoff zu einem Molekül H_2 vereinigt.

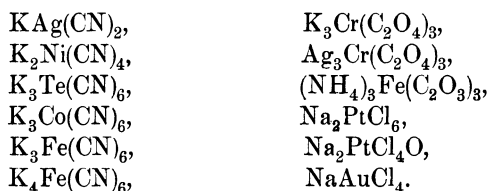
Nach diesen Feststellungen über das, was wir als Molekularverbindungen anzusehen haben, können wir also folgende Arten von Verbindungen unterscheiden:

1. Chemische Verbindungen, bei denen nur Hauptvalenzen zur Besetzung kommen, wie z. B. NaCl , MgO .
2. Chemische Verbindungen, bei denen auch Nebenvalezenzen zur Besetzung kommen, wie z. B. CO , $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.
3. Molekularverbindungen, bei denen für sich selbständig existirende oder existenzfähige Gebilde sich zusammenlagern, die durch geeignete Manipulationen, sei es Erhöhung der Temperatur, sei es Lösen in einem bestimmten Lösungsmittel u. s. w. von einander getrennt werden können. Bei der Anlagerung dieser Verbindungen an einander kommen

hauptsächlich Nebervalenzen in Betracht. Doch giebt es auch Molekularverbindungen, bei denen Hauptvalenzen zur Bindung kommen unter vorrheriger Lösung der Bindung dieser Hauptvalenzen.

Eine weitere Unterscheidung der Molekularverbindungen hat W. Hittorf in seiner Arbeit über die Wanderung der Ionen im Jahre 1859 gemacht. Er theilte dieselben in solche ein, welche unzerlegbar in Lösungen existiren, wie z. B. die Cyan- und Platindoppelsalze, und solche, welche in einfachere Molekeln zerfallen, wie Sauerstoff- und Halogendoppelsalze. Erstere nennt Ostwald¹⁾ komplexe Salze und letztere Doppelsalze.

Zu den komplexen Verbindungen gehören:



Dies ergibt sich nach den Untersuchungen von Wl. Kistiakowsky²⁾ aus der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, welche für die Doppelsalze nach dem Summationsprincip und dem Gesetz von Kohlrausch-Lenz-Bonty annähernd soviel mal grösser werden muss, als die zerfallenen Molekeln mehr Aequivalente enthalten im Vergleich mit den nicht zerfallenen, wenn wir letztere uns ähnlich den komplexen Molekülen konstruirt denken. Zu den Doppelsalzen gehören hiernach $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$; $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$; K_2PdCl_4 ; $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$; $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$. Weniger leicht zerlegbar und erst in sehr verdünnten Lösungen fast völlig dissociirt sind: $2\text{KCl} \cdot \text{ZnCl}_2$, $\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2$, $\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$, $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{HgCl}_2$.³⁾

Weiterhin gehören zu den komplexen Verbindungen die Platin- und Goldchlorwasserstoffsäuren, H_2PtCl_6 und HAuCl_4 .

Nach den Untersuchungen von Jörgensen und Kohlrausch leiten PtCl_4 und AuCl_3 den Strom sehr gut und reagiren auch sauer, während sie nach den Untersuchungen von Hittorf, die er im Jahre 1859 ausführte, als Bestandtheile der komplexen Ionen PtCl_6 in H_2PtCl_6 und AuCl_4 in HAuCl_4 nicht elektrolytisch spaltbar sein sollten. Hittorf und Salkowski⁴⁾ konnten nachweisen, dass sich durch Addition der Elemente des Wassers an PtCl_4 und AuCl_3 die Säuren $\text{H}_2\text{PtCl}_4\text{O}$

1) W. Ostwald, Zeitschr. physik. Ch. **3**, 596, 1889.

2) Wl. Kistiakowsky. *ibid.* **6**, 97, 1890.

3) H. C. Jones u. K. Ota, Americ. Chem. Journ. **22**, 5, 1899.

4) W. Hittorf u. H. Salkowski, Zeitschr. physik. Ch. **28**, 546, 1899; vgl. A. Miolati u. J. Bellucci, Zeitschr. anorg. Ch. **26**. 209, 1900; A. Miolati, *ibid.* **22**, 445, 1899.

und $\text{H}_2\text{AuCl}_3\text{O}$ gebildet haben. Sie stellten die Silbersalze dieser Säuren dar, nämlich $\text{Ag}_2\text{PtCl}_4\text{O}$ und $\text{Ag}_2\text{AuCl}_3\text{O}$, und zeigten auch, dass das Verhalten bei der Elektrolyse vollständig für eine derartige Bildung spricht.

Bisher waren nur Säuren bekannt geworden, die durch Anlagerung von Wasser an Oxyde, oder von Salzsäure an Chloride (H_2PtCl_6), oder von Schwefelwasserstoff an Sulfide (H_2SnS_3) entstehen. Hier ist eine neue Klasse von Säuren vorhanden, die durch Anlagerung von Wasser an Chloride entstehen.

Abegg und Bodländer¹⁾ geben folgende Definitionen: „Komplexe Verbindungen sind solche, in denen einer der ionogenen Bestandtheile eine Molekularverbindung aus einem einzeln existenzfähigen Ion (Einzelion) mit einer elektrisch neutralen Molekel (Neutraltheil) darstellt.“ Sie betonen ferner den nur graduellen Unterschied zwischen Doppelsalzen und komplexen Verbindungen. Vielfach hängt es nur von dem Lösungsmittel oder dem Reagens ab, ob man eine Verbindung zu den Komplexen oder Doppelsalzen rechnen darf. So lässt sich z. B. Zink in einer Lösung von Kaliumzinkcyanid nicht mit Na_2CO_3 , wohl aber mit Schwefelnatrium nachweisen.

Ueber die Beziehungen zwischen Elektroaffinität und Komplexbildung haben Abegg und Bodländer²⁾ dann folgende Beispiele angeführt.

„So besteht z. B. das Kaliumferricyanid aus den beiden ionogenen Bestandtheilen K_3 und $\text{Fe}(\text{CN})_6$, von welchen letzterer den Neutraltheil $\text{Fe}(\text{CN})_3$ nach Art einer Molekularverbindung mit den Einzelionen $(\text{CN})_3$ vereinigt enthält. Wir wollen zunächst solche komplexe Salze ins Auge fassen, deren neutraler Bestandtheil wie $\text{Fe}(\text{CN})_3$ vom Typus eines Salzes ist.“

„Auf die Frage, wodurch die Existenz solcher komplexen Salze erkannt werden kann, braucht hier nicht näher eingegangen zu werden; erwähnt sei nur, dass unter unsere Definition auch die sog. Doppelsalze³⁾ fallen, die sich von den bisher in engerem Sinne komplex genannten Salzen nur graduell dadurch unterscheiden, dass sie in Lösung viel stärker in die beiden Einzelsalze zerfallen sind. So besteht der Alaun in verdünnter Lösung zum grössten Theil aus Ionen K^+ , Al^{+++} und SO_4^{--} , also der Neutraltheil Aluminiumsulfat, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, befindet sich zum grossen Theil ausser Verbindung mit dem Einzelion SO_4 .“

„Die Existenz eines Doppelsalzes in der Lösung ist immer dann sicher bewiesen, wenn die Löslichkeit auch nur einer seiner Komponenten höher ist, als in deren reiner Lösung oder als sie nach der von Nernst⁴⁾

1) R. Abegg u. G. Bodländer, Zeitschr. anorg. Ch. **20**, 453, 1899.

2) R. Abegg u. G. Bodländer, Zeitschr. anorg. Ch. **20**, 471, 1899.

3) Siehe W. Ostwald, Zeitschr. physik. Ch. **3**, 596, 1889.

4) W. Nernst, Zeitschr. physik. Ch. **4**, 372, 1889.

entwickelten Formel der Löslichkeitserniedrigung in Gegenwart der andern Komponenten sein müsste. Eine geringere Löslichkeit jedes Komponenten ist nicht nothwendig auf die Gegenwart von Doppelsalmolekülen zurückzuführen, weil die besondere Natur des Bodenkörpers die geringere Löslichkeit herbeiführen könnte. Aber auch in diesem Falle wird sich meist die Existenz komplexer Molekeln in der Lösung nachweisen lassen, beim Alaun z. B. durch Rückdrängung der Hydrolyse des Aluminiumsulfats.“

„Worauf ist nun dieser graduelle Unterschied in der Komplexität des Alauns und des Kaliumferricyanids begründet? Die Beantwortung dieser Frage liefert uns für die Beurtheilung der Stärke der Ionen sofort folgende zwei wichtigen Gesichtspunkte:

1. Der Neutraltheil. Je grösser das Ionisationsbestreben der Komponenten des Neutraltheils des Komplexes ist, um so loser wird der Zusammenhalt des Komplexes sein. Demnach werden sich als Neutraltheile von Komplexen vorwiegend solche Salze eignen, deren Komponenten schwache Ionen sind; denn als Neutraltheil des Komplexes ist ihre aktive Masse geringer als im freien Zustand, so dass ihre Dissociation kleiner wird; sie entgehen der Nothwendigkeit, sich der Ionenspaltung zu unterziehen.“

2. Das Einzelion. „Die Thatsache, dass als Produkt der Elektrolyse komplexer Verbindungen fast nie das komplexe Ion, sondern nur sein Einzelion entladen auftritt, beweist, dass die Elektroaffinität des komplexen Ions grösser ist, als die eines Einzelions. Es wird mit andern Worten die Elektroaffinität des Einzelions durch Hinzutritt des Neutraltheils verstärkt. Da nämlich der Zerfall des entladenen Komplexes ein von selbst verlaufender Vorgang ist, so ist der Inhalt an freier Energie beim Komplex grösser als beim Einzelion, und dies Plus an freier Energie muss sich bei Ausnutzung in Gestalt von elektrischer Energie als eine gegen das Einzelion erhöhte Zersetzungsspannung äussern.“

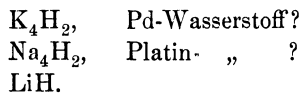
2. Feststellung der Zahl der Nebenvalenzen der einzelnen Elemente.

Bei der Besprechung dieser Verhältnisse dürfte am besten das periodische System als Grundlage zu wählen sein, da in ihm die verwandten Gruppen der Elemente am passendsten angeordnet sind, und man sich demgemäss Analogieschlüsse gestatten kann. Nachstehend sei die von Lothar Meyer gewählte Fassung wiedergegeben:

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Li	Be	B	C	N	O	F	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe, Co, Ni
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
Rb	Sr	Y	Sn	Nb	Mo	?	Ru, Rh . Pd.
Ag	Cd	Jn	Sr	Sb	Te	J	
Cs	Ba	La	Ce	Di	Sm	?	
?	?	Yb	?	Ta	W	?	Os, Jr, Pt.
Au	Hg	Th	Pb	Bi	?	?	
?	?	?	Tl	?	U	?	

Unberücksichtigt bleiben bei dieser Betrachtung die neu entdeckten Gase Helium, Argon, Xenon, Neon, weil man über deren Verbindungsfähigkeit bis jetzt noch nicht allzu viel weiss.

Als Grundlage sei angenommen, dass dem Wasserstoffatom nur eine Hauptvalenz zukommt, dass also Nebervalenzen nicht vorhanden sind. Diese Voraussetzung ist nach den bisherigen Erfahrungen vielleicht nicht ganz berechtigt, da man Verbindungen kennen gelernt hat, bei denen der Wasserstoff sich eventuell als mit Nebervalenzen begabt erwiesen hätte. Es sind dies vor allem die Lösungen von Wasserstoffgas in Palladium, Platin, Eisen u. s. w., in betreff derer und zwar speciell des durch Palladium aufgenommenen Wasserstoffs man noch nicht weiss, ob hier eine chemische Verbindung vorliegt oder nicht. Die Wahrscheinlichkeit einer solchen ist immerhin vorhanden, wenn es vielleicht auch nur eine durch die Hauptvalenzen bedingte ist. Falls letzteres nicht der Fall ist, sondern Nebervalenzen vorhanden sind, wären alle unsere weiteren Erörterungen nicht direkt zutreffend, sondern müssten entsprechend erweitert werden. Wir wollen jedoch vorerst von der Annahme ausgehen, dass dem Wasserstoffatom nur eine Hauptvalenz zukommt und keine Nebervalenzen. Erwähnt sei noch, dass von Metallwasserstoffverbindungen folgende bekannt sind:



1. Kohlenstoff-Silicium-Titangruppe.

Wir gehen bei unseren Betrachtungen von dieser Gruppe aus, weil wir es hier theilweise mit Elementen zu thun haben, die ebenfalls nur Hauptvalenzen, aber keine Nebervalenzen besitzen. Zu dieser Gruppe gehören die Elemente C, Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce, Pb und Th. Wir werden uns hier speciell mit den Haupt- und Nebervalenzen von C, Si, Sn und

Pb beschäftigen, da die andern in ihren Beziehungen noch nicht so genau durchforscht sind, als dass man mit hinreichender Sicherheit auf die Zahl der Nebervalenzen schliessen könnte. Im allgemeinen dürfen wir sagen, dass diesen Elementen folgende Zahlen von Valenzen zukommen:

C	Si	Ti	Ge	Zr	Sn	Ce	Pb	Th
4	4	4	4	4	4	3—4	2(+2)	4.

Wir haben es also hier mit vier Valenzen zu thun, die jedoch mitunter nicht gleichwerthig sind. So wissen wir z. B. von SnCl_4 und PbCl_4 , dass die vier Chloratome insofern nicht gleichwerthig sind, als nur SnCl_2 bzw. Sn_2Cl_4 und PbCl_2 Elektrolyte sind, nicht aber oder nur in sehr geringem Maasse SnCl_4 und PbCl_4 . Demgemäss sind entweder diese vier Valenzen nicht gleichwerthig, oder aber durch die Besetzung von zwei weiteren werden die andern unfähig in gleicher Weise zu wirken wie die ersten beiden. Dies sind Probleme, die noch der Lösung harren, und die uns erst bei einer entsprechenden Erweiterung unserer Kenntnisse hinsichtlich der stereochemischen Verhältnisse offenbar werden dürften.

Eine Entscheidung lässt sich unter diesen Umständen nur durch die Betrachtung des elektrolytischen Verhaltens dieser Elemente in bestimmten Verbindungen treffen, worauf schon vorher hingewiesen wurde. In Anbetracht des Nichtvorhandenseins einer besseren Methode müssen wir uns vorerst mit dieser begnügen.

Kohlenstoff. Im Kohlenstoff liegt uns ein Element vor, das nur vier gleichwerthige Hauptvalenzen besitzt. Die Existenz derartiger Verbindungen wie CO und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ — findet ihre Erklärung in der Ab-sättigung von zwei Hauptvalenzen des Kohlenstoffs durch zwei Nebervalenzen des Sauerstoffs bzw. durch die die vierte Hauptvalenz verdeckende Masse der drei Phenylgruppen, wie schon vorher erwähnt wurde.

Zur Entscheidung der Frage, ob dem Kohlenstoffatom nur die vier Hauptvalenzen und keine Nebervalenzen zukommen, müssen wir die gesättigten Verbindungen betrachten und zwar speciell die gesättigten Verbindungen, bei denen kein Element vorhanden ist, welches infolge der bei ihm existirenden Nebervalenzen zu Zweifeln Anlass geben kann, so dass die Bildung der einen oder andern Molekularverbindung auf das Vorhandensein von Nebervalenzen am C zurückzuführen wäre. Hierzu eignen sich aber nur die Paraffine. Wir haben bei dem Wasserstoff angenommen und wissen es aus seinem Verhalten, dass ihm nur eine Hauptvalenz zukommt. Bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen, den Paraffinen, haben wir es also mit Verbindungen zu thun, bei denen, falls Nebervalenzen sich zeigten, durch die Möglichkeit der Bildung von Molekularverbindungen, diese nur auf das Kohlenstoffatom zurückgeführt werden könnten. Wie jedoch schon der Name „Paraffine“ besagt, sind die gesättigten Kohlenwasserstoffe als nicht leicht angreifbare

Verbindungen bekannt. Und in der That findet man beim Durchschauen der Litteratur nirgends Anhaltspunkte dafür, dass die gesättigten Kohlenwasserstoffe sich mit andern Molekülen zu Molekularverbindungen vereinigen. Versuche in dieser Richtung, die von dem Verfasser angestellt wurden, hatten ebenfalls keinen Erfolg. Wir können also mit Recht folgenden Satz aufstellen.

Das Kohlenstoffatom besitzt vier gleichwerthige Hauptvalenzen, aber ebenso wie auch das Wasserstoffatom keine Nebenvalenzen.

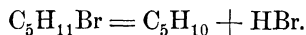
Anderweitige Annahmen von P. Walden¹⁾ sind gegenstandslos. Also mit Hilfe von Nebenvalenzen können beim Kohlenstoffatom keine Molekularverbindungen entstehen. Nun bildet aber das Kohlenstoffatom Verbindungen, bei denen nicht nur einfache Bindungen, sondern auch doppelte oder dreifache mit Kohlenstoff selbst oder mit andern Elementen vorkommen, und diese Verbindungen sind fähig, Molekularverbindungen unter Verwandlung der mehrfachen Bindung in zweifache oder einfache zu bilden, eine Erscheinung, welche in dieser Art bisher speciell bei den Kohlenstoffverbindungen gefunden worden ist, indem nur hier eine so genaue Durchforschung der so mannigfaltigen Verbindungen stattgefunden hat.

Wir kommen also zu dem durch Beispiele noch zu stützenden Satze:

Molekularverbindungen zeigen sich bei den Verbindungen des Kohlenstoffs, bei denen doppelte oder dreifache Bindung vorhanden ist. Die Bildung der Molekularverbindungen wird hierbei ermöglicht durch Umwandlung der dreifachen Bindung in doppelte oder der doppelten in einfache Bindung.

Specielle Fälle der letzteren Art sind folgende:

Amylchlorid, -bromid oder -jodid. Diese Verbindungen und zwar insbesondere das Bromid und Jodid haben die Eigenschaft bereits bei der Vergasung theilweise und bei noch höherer Temperatur vollständig in Amylen und Bromwasserstoff bezw. Jodwasserstoff zu zerfallen nach der Gleichung:



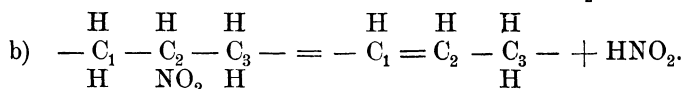
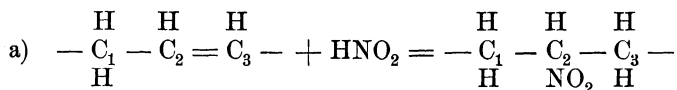
Wir können also Amylbromid und -jodid als Verbindungen betrachten, bei denen sich zwei für sich existenzfähige Verbindungen, nämlich Amylen und Brom- bezw. Jodwasserstoff unter Lösung der Doppelbindung zu der Molekularverbindung Amylbromid und -jodid vereinigen, die dann wieder bei höherer Temperatur eine Zerlegung erleiden.

Nitrosoölsäure. Für die Oelsäure ist eine Reaktion bekannt, wonach dieselbe, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, durch

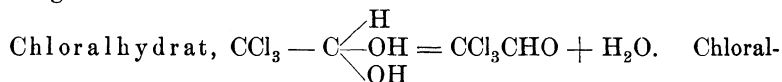
1) P. Walden, Ber. **35**, 2018, 1902.

Einwirkung von salpetriger Säure in die bei gewöhnlicher Temperatur feste Elaïdinsäure übergeht. Die Umwandlung geschieht durch Verschiebung der bei der Oelsäure vorhandenen Doppelbindung in eine andere Stellung durch Bildung einer Zwischenverbindung, der Nitrosoölsäure. Dieselbe müssen wir als Molekularverbindung von nur kurz dauernder Existenz ansehen. Die Nitrogruppe, NO_2 , + H lagern sich an die beiden gelösten Valenzen der Doppelbindung. Die Nitrogruppe vereinigt sich alsdann wieder mit einem Wasserstoffatom des nächstfolgenden Kohlenstoffatoms zu HNO_2 , und der Wechsel der Doppelbindung hat durch diese vorübergehende Anlagerung und Wiederabspaltung stattgefunden.

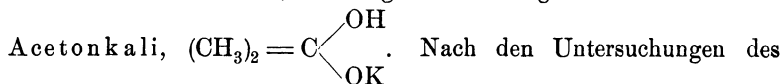
Dieselbe Erscheinung tritt auf bei der Umwandlung der Erukasäure in Brassidinsäure:



Während wir bei den vorhergehenden Verbindungen eine Lösung der Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen beobachteten, zeigen die nächstfolgenden eine solche zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff.



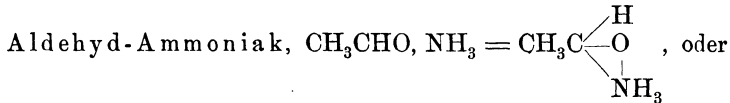
hydrat zerfällt beim Destilliren in Chloral + Wasser. Bringt man dieselben wieder zusammen, so vereinigt sich das Chloral unter Aufhebung der Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatom und Sauerstoffatom in der Art mit einem Molekül Wasser, dass die Hydroxylgruppe an die freigewordene Valenz des Kohlenstoffatoms und das Wasserstoffatom an die des Sauerstoffatoms herantritt, wie obige Formel zeigt.



Verfassers¹⁾ vereinigen sich Aceton und Aetzkali beim Erhitzen im Reagenströhr zu krystallinischen Schuppen, die die in der Formel wiedergegebene Zusammensetzung haben. Bei Zuführung von feuchter Luft oder direktem Wasserzusatz findet ein Zerfall in $\text{KOH} + \text{Aceton}$ statt. Der Vorgang der Bildung des Acetonkalis ist derselbe wie bei der Entstehung des Chloralhydrats, so dass nicht näher darauf eingegangen zu werden braucht.

Etwas anders gestaltet sich die Bildung einiger andern Substanzen.

1) W. Vaubel, Journ. pr. Ch. **43**, 599, 1891.



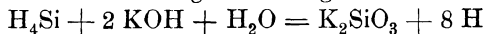
$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagup \\ \diagdown \text{NH}_3 \end{array}$. Bei der Vereinigung des Acetaldehyds mit Ammoniak findet eine Lösung der Doppelbindung statt zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff und tritt eine Bindung der dadurch freigewordenen Valenzen dieser beiden Elemente mit NH_3 ein. Es wandelt sich also ausserdem das dreiwertige Stickstoffatom in das fünfwerthige um.

Besonders eigenartige Verhältnisse liegen vor bei folgenden Verbindungen, in denen speciell Benzol und ähnlich konstituirte Kerne als Anlagerungsverbindungen auftreten. Vom Benzol ist bekannt, dass es in manchen Verbindungen als sogen. Krystallbenzol auftreten kann wie z. B. bei: $\text{AlCl}_3 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_6$, $3 \text{SbCl}_3 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$.

Weiterhin kennt man die Verbindungen der Pikrinsäure mit Benzol oder Naphtalin u. s. w. In allen diesen Verbindungen tritt das Benzol, und von diesen können wir auf die andern, ähnlich konstituirten Verbindungen schliessen, als Glied einer Molekularverbindung auf.

Legen wir dem Benzolmolekül centrische Bindungen zu Grunde, so hätten wir es also hierbei mit der Lösung von einfachen Bindungen zu thun bei der Bildung der Molekularverbindungen, falls wir es nicht vorziehen, auf das Vorhandensein von Nebenvalenzen beim Kohlenstoffatom zurückzugreifen. Dem widerstreiten aber die bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen, den Paraffinen, gemachten Beobachtungen. Wir müssen also eine Lösung der Bindung von Hauptvalenzen annehmen. Und dies ist in der That nicht schwierig. Giebt man das Benzolmolekül mit Hilfe der Kohlenstofftetraëder derart wieder, dass man die Flächen eines regulären Sechsecks damit besetzt, so dass die Tetraëderspitzen abwechselnd nach entgegengesetzten Richtungen gerichtet sind, so ist die Bindung eine diagonale oder centrische, oder man kann sie auch als eine abwechselnd einfache und doppelte Bindung ansehen, so dass also die Lösung von je zwei Valenzen einer Doppelbindung leicht durch eine geringe Drehung möglich ist, und dann eine Anlagerung an die freigewordenen Valenzen stattfinden kann. Wir hätten also diesen Fall auf den der Lösung von Doppelbindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen zurückgeführt.

Silicium. Silicium bildet den leicht brennbaren Siliciumwasserstoff SiH_4 , der sich mit Kalilauge nach folgender Gleichung



umsetzt. Neuerdings haben H. Moissan und S. Smiles¹⁾ auch Si_2H_6 dargestellt. Dann sind ferner bekannt: SiO_2 , SiJ_2 , Si_2J_6 , SiJ_4 , Si_2Br_6 , SiBr_4 , Si_2Cl_6 , SiCl_4 , SiHCl_3 , SiCl_3Br , SiF_4 , $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{HF}$, $\text{MgF}_2 \cdot \text{SiF}_4$ u. s. w.

1) H. Moissan u. S. Smiles, Compt. rend. **134**, 569, 1902.

Diese Verbindungen sprechen dafür, dass dem Silicium vier Hauptvalenzen zukommen. Ob Nebenvalenzen vorhanden sind, wofür die Existenz der Verbindungen $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{HF}$, sowie $\text{MgF}_2 \cdot \text{SiF}_4$ u. s. w. sprechen würde, lässt sich vorerst noch nicht feststellen. Nehmen wir bei dem Fluor das Vorhandensein von Nebenvalenzen an, so fällt der bei dem Silicium dafür sprechende Grund weg.

Titan. Man kennt vom Titan die Verbindungen TiO_2 , TiCl_4 u. s. w.

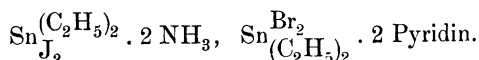
Von TiCl_4 sind folgende Anlagerungsprodukte bekannt¹⁾: H_2TiCl_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$, $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N})_2\text{H}_2\text{TiCl}_6$, $\text{TiCl}_4 \cdot 4 \text{NH}_3$, $\text{TiCl}_4 \cdot 6 \text{NH}_3$, $\text{TiCl}_4 \cdot 6 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, H_2TiBr_6 .

TiCl_3 existirt in wasserfreiem Zustande, es bildet aber auch ein Hydrat von der Formel $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ²⁾.

Es sind also vier, vielleicht nicht ganz gleichwerthige Hauptvalenzen vorhanden. Für Nebenvalenzen würde die Existenz der Verbindungen $\text{TiCl}_4 \cdot 4 \text{NCl}_3$, $\text{TiCl}_4 \cdot 6 \text{NH}_3$ u. s. w. sprechen, falls dieselben nicht mit Hilfe von Nebenvalenzen des Chlors gebildet werden.

Zinn. Vom Zinn kennt man die Verbindungen: SnO , SnO_2 , Sn_2Cl_4 , SnCl_4 u. s. w.

Zinntetrachlorid vermag noch Anlagerungsprodukte zu bilden, indem es sich mit positiven Metallchloriden verbindet, ausserdem auch mit H_2O , Aethyläther, Sulfiden wie $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, mit NH_3 , RNH_2 , Pyridin, Nitrilen u. s. w.³⁾. Bei den Zinndialkylverbindungen beschränkt sich die Anlagerungsfähigkeit auf Ammoniak und substituirte Ammoniake, z. B.



Die Trialkylzinnverbindungen verbinden sich nur noch mit wenigen stickstoffhaltigen Molekülen, wie Ammoniak, Anilin.

Bei den Zinntetralkylverbindungen sind überhaupt keine Anlagerungsprodukte mehr bekannt, und konnte Pfeiffer³⁾ auch trotz eifriger Bemühung aus Zinntetralkyl und -tetraphenyl keine solchen erhalten.

Werner und Pfeiffer fahren dann folgendermassen fort: „Das wichtigste Resultat der Untersuchung ist jedoch der Nachweis, dass, wenn überhaupt Additionsverbindungen entstehen, die Zahl der angelagerten Moleküle unabhängig erscheint von der Anzahl der vorhandenen Halogenatome, womit die Zurückführung der Bildungsursache der Molekülverbindungen auf die Bindefähigkeit der Halogenatome sehr unwahrscheinlich gemacht wird, trotzdem es bis jetzt nicht gelungen ist, Additionsverbind-

1) Vgl. hierzu A. Rosenheim u. O. Schütte, Zeitschr. anorg. Ch. **26**, 239, 1901.

2) G. Polidory, Zeitschr. anorg. Ch. **19**, 306, 1899.

3) Vgl. A. Werner u. O. Pfeiffer, Zeitschr. anorg. Ch. **17**, 87, 1898.

ungen der Zinntetralkyle darzustellen und so den gesuchten Beweis in voller Schärfe durchzuführen.“

Mir erscheint diese Auffassung aus den vorher entwickelten Gründen nicht stichhaltig. Da die Tetraverbindung des Zinns mit den gesättigten Alkylgruppen keine Additionsprodukte mehr bildet, wohl aber die Tetrahalogenverbindung, so ist die Anlagerung durch die Halogenatome und nicht durch das Zinn bestimmt. Eine von Werner und Pfeiffer nicht berührte Möglichkeit wäre höchstens die, dass die Alkylgruppen die weiteren Valenzen des Halogenatoms verdeckten. Dann wäre eine Entscheidung so lange unmöglich, als man keine Wasserstoffverbindung des Zinns darzustellen vermag.

Doch aus den für die ganze Gruppe geltenden Beziehungen können wir im Einklang mit dem oben Gesagten annehmen, dass das Zinnatom vier Hauptvalenzen und keine Nebervalenzen besitzt.

Cer. Vom Cer kennt man die Verbindungen CeO_2 , CeF_4 , CeCl_4 . Letzteres zersetzt sich in wässriger Lösung direkt in CeCl_3 und Cl infolge der dissociirenden Kraft des Lösungsmittels. In alkoholischer Lösung ist es beständig und bildet verschiedene Anlagerungsprodukte, wie Dipyridincerhexachlorid, Dichinolincerhexachlorid u. s. w.¹⁾

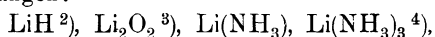
Blei. Vom Blei sind folgende Bindungen bekannt: PbCl_2 , PbCl_4 , PbO , PbO_2 , $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

Blei verhält sich in vieler Beziehung ähnlich wie Zinn. Auch für Bleitetralkyl (speziell -phenyl) gelang es Werner und Pfeiffer (l. c.) nicht, Anlagerungsprodukte zu erzielen. Es gilt also auch für dieses Metall der Satz, dass vier Hauptvalenzen, aber anscheinend keine Nebervalenzen vorhanden sind.

2. Lithium-Natrium-Kaliumgruppe.

In dieser Gruppe haben wir einmal die Alkalimetalle, bei denen eine Hauptvalenz und zwei Nebervalenzen wahrscheinlich vorhanden sind. Hieran schliesst sich das Silber, während Kupfer und Gold auffallende Unterschiede zeigen. Kupfer besitzt ebenfalls drei, vielleicht auch vier Valenzen, von denen zwei Hauptvalenzen sind, während wir beim Gold drei Hauptvalenzen (?) anzunehmen hätten.

Lithium. Lithium bildet ausser den gewöhnlichen Verbindungen, wie LiCl , LiBr , Li_2O , $\text{Li}(\text{OH})$ u. s. w., in denen es einwerthig ist, noch folgende Verbindungen:



1) Vgl. J. Koppel, Zeitschr. anorg. Ch. **18**, 305, 1898.

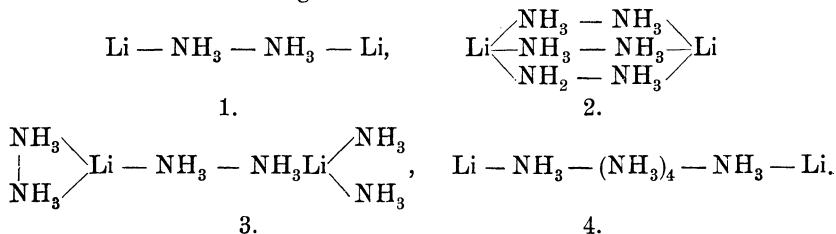
2) Guntz, Compt. rend. **122**, 244, 1896; **123**, 694, 1896.

3) de Forcrand, Compt. rend. **130**, 1465, 1900.

4) A. Moissan, Compt. rend. **127**, 685, 1898; **128**, 26, 1899.

sowie Lithiumchloridmethylamin, $\text{LiCl}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_{1, 2 \text{ u. } 3}$ ¹⁾, Lithiummonomethylammonium, $\text{Li}(\text{NH}_2\text{CH}_3)$, $\text{Li}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_3$.

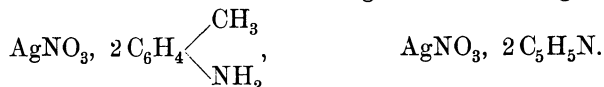
Aus der Existenz dieser Verbindungen können wir schliessen, dass dem Lithium eine Hauptvalenz und zwei Nebervalenzen zukommen, denn die Verbindungen LiNH_3 , $\text{Li}(\text{NH}_3)_3$ und $\text{Li}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_3$ lassen sich nur durch die Formeln wiedergeben:



Von diesen ist Formel 4 unwahrscheinlich wegen der langen Kette. Eine Verdopplung der Formel LiNH_3 u. s. w., wie sie hier vorgenommen wurde, entspricht den bei den betreffenden Natriumverbindungen vorgekommenen Molekulargewichtsbestimmungen. Es bleiben somit nur noch die Formeln 2 und 3, von denen jede dafür spricht, dass dem Lithium eine Hauptvalenz und zwei Nebervalenzen zukommen.

Natrium, Kalium, Caesium, Rubidium. Nach den für diese Elemente bekannt gewordenen Verbindungen können wir in Analogie mit dem Lithium schliessen, dass ihnen ebenfalls eine Hauptvalenz und zwei Nebervalenzen zukommen.

Silber. Für die Anwesenheit einer Hauptvalenz sprechen die Verbindungen AgCl , AgBr , AgJ , Ag_2O u. s. w. Weiterhin sind aber auch wahrscheinlich zwei Nebervalenzen vorhanden, wie sich aus den Anlagerungsprodukten des Silbernitrats an organische Basen ergibt²⁾, z. B.:



K. Hellwig³⁾ untersuchte die Doppelsalze der Silberhalogenverbindungen mit Silbernitrat und mit den Halogenalkalisalzen. Er stellte fest, dass folgende Doppelsalze nicht nur in fester Form, sondern auch in Lösung existiren:



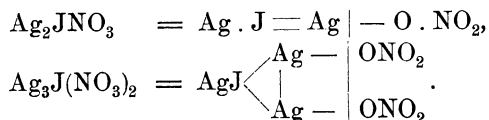
1) J. Bonnefoi, Compt. rend. **127**, 516, 1898.

2) W. Vaubel, Chem. Ztg. **25**, 1900.

3) K. Hellwig, Zeitschr. anorg. Ch. **25**, 157. 1900.

Es wurde gefunden, dass Halogensilber als Neutraltheil eines komplexen Kations bei der Elektrolyse zur Kathode wandert.

Gehen wir von dem später zu beweisenden Satze aus, dass dem Jod wie auch den übrigen Halogenen je eine Hauptvalenz und zwei Nebenvalenzen zukommen, so lassen sich diese Verbindungen folgendermassen erklären:



Der Strich deutet die Trennung in die betreffenden Ionen an.

Kupfer. Vom Kupfer kennt man die Verbindungen CuO , Cu_2O , CuCl_2 , Cu_2Cl_2 . Doch sprechen die Verbindungen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}(\text{NC}_5\text{H}_5)_6]\text{Cl}_2$, $\text{CuCl}_2(\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2$, $\text{CuCl}_2(\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HCl})$ für eine Mehrwerthigkeit, der wir jedoch vorerst durch Annahme von ein bis zwei Nebenvalenzen entsprechen.

Gold. Vom Gold lassen sich folgende Verbindungen darstellen: AuCl_3 , $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl}$, Au_2Cl_2 , Au_2O , Au_2O_2 , Au_2O_3 , $\text{Au}(\text{OH})_3$. Weiterhin sind bekannt die Salze der Goldchlorwasserstoffsäure. Auch hier müssen wir also wohl die Existenz von mindestens zwei Nebenvalenzen annehmen.

3. Beryllium-Magnesium-Calcium-Gruppe.

In dieser Gruppe, zu der Be, Mg, Ca, Zn, Cd, Ba, Hg gehören, haben wir es mit Elementen zu thun, denen zwei Hauptvalenzen, aber wahrscheinlich auch zwei Nebenvalenzen zukommen.

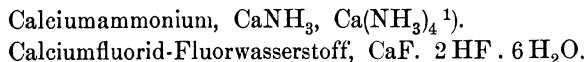
Beryllium, Magnesium, Zink, Kadmium. Ausser den zwei Hauptvalenzen besitzen diese Elemente auch zwei Nebenvalenzen, wofür folgende Verbindungen sprechen:



Doch kennt man auch die Verbindungen

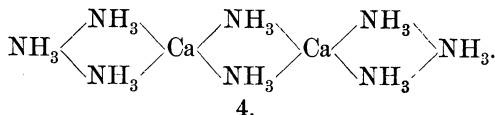
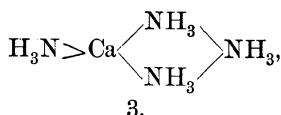
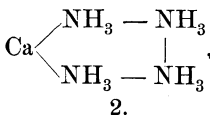
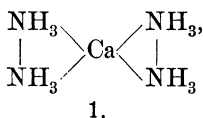
$\text{CdBr}_2 \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{Zn}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{Cd}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ u. s. w., die jedoch wohl theilweise auf grössere Komplexe der Basen zurückgeführt werden können.

Calcium. Ausser den bekannten für das Vorhandensein zweier Hauptvalenzen sprechenden Verbindungen sind noch folgende bekannt geworden:



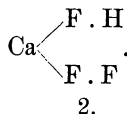
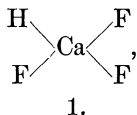
1) H. Moissan, Compt. rend. **127**, 685, 1898; **128**, 26, 1899.

Das $\text{Ca}(\text{NH}_3)_4$ lässt sich durch folgende Formeln wiedergeben:



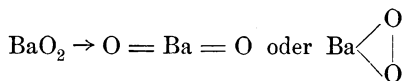
Für die Zweiwerthigkeit spricht nur Formel 2.

Calciumfluorid-Fluorwasserstoff lässt sich folgendermassen formuliren:



Soweit bis jetzt also unsere Kenntnisse reichen, haben wir es bei dem Calcium mit zwei Hauptvalenzen zu thun, auf das Vorhandensein von zwei Nebervalenzen schliessen wir aus dem Verhalten verwandter Elemente.

Strontium, Baryum. Nach Analogie von Calcium dürfen wir auch bei diesen Erdalkalimetallen das Vorhandensein von zwei Haupt- und zwei Nebervalenzen annehmen, wofür eventuell auch die Existenz der Verbindung



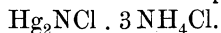
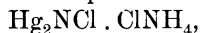
spricht, wenn wir ihr die erste Formel geben.

Quecksilber. Vom Quecksilber kommen in betracht die Verbindungen: HgCl_2 , Hg_2Cl_2 , HgO , Hg_2O , ferner $\text{HgCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, $\text{HgCl}_2(\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2$, $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, $2\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{N}$, $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ u. s. w.

Diese sprechen für die Existenz zweier Hauptvalenzen und zweier Nebervalenzen.

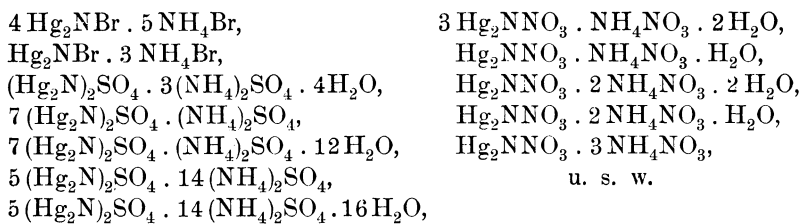
Weiterhin sind bekannt H_2NHgCl und $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.¹⁾

L. Pesci zieht den Schluss, dass die Thatsachen die Theorie bestätigen, nach welcher nur ein einziger Typus von Mercuriammoniumsalsen und zwar $\text{Hg}_2\text{N} - \text{X}$ angenommen wird. Diese Salze leiten sich von dem Hydroxyd Hg_2NOH ab und geben besonders leicht mit den Ammoniumsalsen komplexe Verbindungen, wie die weissen Präcipitate,



¹⁾ Vgl. hierzu L. Pesci, Gazz. Chim. Ital. **19**, 509, **20**, 485; K. A. Hofmann u. E. Marburg, Liebig's Ann. **305**, 191.

und die andern Doppelsalze:



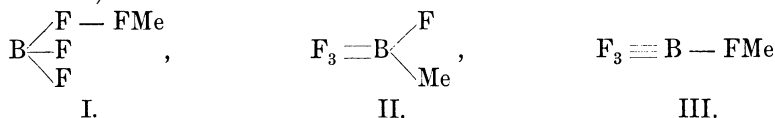
Hofmann und Marburg nehmen drei Typen an, nämlich:



4. Bor-Aluminium-Skandium-Gruppe.

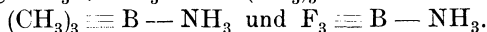
Zu dieser Gruppe gehören folgende Elemente: B, Al, Sc, Ga, Y, Zn, La, Yt, Tl. Wir haben es hier in der Hauptsache mit solchen zu thun, denen wir wahrscheinlich vier Valenzen zuschreiben müssen, wovon drei Hauptvalenzen sind.

Bor. Bor bildet Verbindungen wie BF₃, BF₃ . HF, BCl₃, BOCl u. s. w. aber BH₃ ist nicht mit Sicherheit bekannt. Man kann die Borfluorwasserstoffsäure und die sich hiervon ableitenden Metalle folgendermassen formuliren ¹⁾:



Ausserdem sind folgende Verbindungen bekannt: F₃B . O(CH₃)₂, F₃BO(C₂H₅)₂, F₃BNH₃, F₃B . (NH₃)₃, Cl₃B . PH₃, Cl₃B . NOCl, Cl₃B . POCl₃, Cl₃B . CNCl, Cl₃B . CNH, Cl₃B . NC . CH₃, BrB . NC . CH₃. — B(CH₃)₃ . NH₃.

Werner empfiehlt die Annahme der Formel III. Er formulirt z. B. die Verbindungen F₃B, NH₃ und B(CH₃)₃NH:

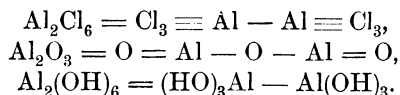


Aber gerade diese Annahme lässt Bedenken aufkommen. Wir wissen, dass N als dreiwertig und fünfwertig auftritt, aber abgesehen von dem einen von Piloty und Graf Schwerin beobachteten Fall fast niemals vierwertig. Ich glaube, dass die Annahme eines vierwertigen Boratoms zulässig ist, aber die Formel muss alsdann verdoppelt werden, indem man diese Verbindung B(CH₃)₃ . NH₃ folgendermassen wiedergibt:



Aluminium. Aluminium hat drei Hauptvalenzen und eine Nebenvalenz, wie sich aus folgenden Beispielen ergibt:

¹⁾ Vgl. A. Werner, Zeitschr. anorg. Ch. **17**, 84 u. f. 1898.



Thallium. Von diesem Element kennt man: Tl_2O , $\text{Tl}(\text{OH})$, TlCl , TlJ , Tl_2CO_3 , Tl_2SO_4 , Tl_2S ; Tl_2O_3 , $\text{TlO}(\text{OH})$, TlCl_3 , $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$, Tl_2S_3 .

Eine neuere Arbeit von R. J. Meyer¹⁾ betitelt „Beiträge zur Kenntniss des dreiwertigen Thalliums“ liegt vor.

Es sind also hier drei Hauptvalenzen von vielleicht ungleichmässiger Beschaffenheit anzunehmen, ob auch Nebervalenzen ist noch unsicher, aber wahrscheinlich. Giebt man dem Trichlorid entsprechend wie beim Aluminium die Formel Tl_2Cl_6 , so haben wir es mit einem vierwertigen Element zu thun, bei dem also drei Hauptvalenzen und eine Nebervalenz vorhanden sind.

5. Stickstoff-Phosphor-Vanadin-Gruppe.

In dieser Gruppe, zu der N, P, V, As, Nb, Sb, Di, Ta, Bi gehören, haben wir fünf Valenzen anzunehmen, von denen drei Haupt- und zwei Nebervalenzen sind.

Stickstoff. Vom Stickstoff ist es bekannt, dass dessen fünf Valenzen nicht durch denselben Substituenten besetzt werden können. So ist eine Verbindung NH_5 , NCl_5 u. s. w. nicht bekannt. Dagegen können vier Valenzen durch denselben Substituenten besetzt werden, z. B. in NH_4Cl u. s. w. (vgl. S. 32—41)

Ist eine Nebervalenz besetzt, so ist auch die andere besetzt. Dies ist eine Regel, von der, soweit unsere genaue Kenntniss reicht, nur eine Ausnahme vorhanden ist.

Phosphor. Beim Phosphor können alle fünf Valenzen durch denselben Substituenten besetzt werden z. B. PCl_5 . Doch ist die Haftintensität der Nebervalenzen nicht so gross wie die der Hauptvalenzen, da PCl_5 z. B. beim Erhitzen zerfällt in PCl_3 und Cl_2 . Aehnlich verhalten sich viele andere Verbindungen.

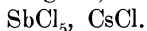
Arsen. Arsen bildet folgende Wasserstoffverbindungen As_2H_2 , AsH_3 , dann die Halogenverbindungen AsJ_2 , AsJ_3 , AsJ_5 , AsBr_3 , AsCl_3 , AsF_3 , ($\text{AsF}_5 + \text{KF}$), AsOF_3 , $\text{AsJ}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$, $\text{AsJ}_3 \cdot 9 \text{NH}_3$, $\text{AsJ}_3 \cdot 12 \text{NH}_3$ (?), $\text{AsBr}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$, $\text{AsF}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$, $2 \text{AsBr}_3 \cdot 3 \text{RbBr}$, $2 \text{AsCl}_3 \cdot 3 \text{RbCl}$, $2 \text{AsJ}_3 \cdot 3 \text{CsJ}$, $2 \text{AsBr}_3 \cdot 3 \text{CsBr}$, $2 \text{AsCl}_3 \cdot 3 \text{CsCl}$.

Es genügt also hier dieselbe Annahme wie beim Stickstoff und Phosphor.

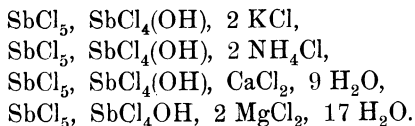
Antimon. Von Antimon kennt man ähnlich zusammengesetzte Verbindungen wie von Arsen und ausserdem noch folgende:

¹⁾ R. J. Meyer, Zeitschr. anorg. Ch. **24**, 321, 1900.

Antimonpentachlorid bildet nach den Untersuchungen von Settersberg¹⁾ bzw. Wells und Metzger²⁾ das Doppelsalz



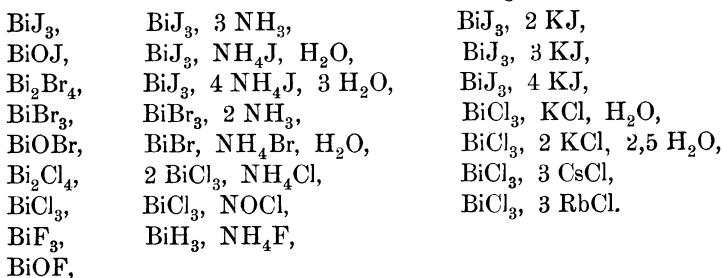
R. F. Weinland und Fr. Schlegelmilch³⁾ stellten folgende Verbindungen dar:



Arsen und Antimonpentafluorid liefern mit Alkalifluoriden schon länger bekannte Doppelverbindungen.

Antimon verhält sich also wie Arsen, Phosphor und Stickstoff. Wir können auch hier drei Hauptvalenzen und zwei Nebenvalenzen annehmen. Eine Erwähnung verdienen die Beobachtungen von A. Rosenheim und Stellmann⁴⁾, sowie A. Rosenheim und W. Loewenstamm⁵⁾, wonach Antimonpentachlorid sich mit organischen und andern sauerstoffhaltigen Verbindungen zu Molekularverbindungen vereinigt, die meist leicht veränderlich sind. Dieselben sind einestheils auf die Mehrwerthigkeit des Sauerstoffs zurückzuführen. Andererseits können wir die bei den Halogenen vorhandenen Nebenvalenzen als die die Bindung bewirkenden ansehen, wenn wir nicht bei dem Antimon eine grössere Anzahl von Nebenvalenzen annehmen wollen.

Wismuth. Wismuth bildet die Verbindungen:



Man kann also sagen, Wismuth besitzt drei anscheinend gleichwerthige Hauptvalenzen, ob auch Nebenvalenzen vorhanden sind, bleibt vorerst noch unentschieden. Doch ist dies nach dem analogen Verhalten von P, As, Sb wahrscheinlich.

1) Settersberg, Oefversigt k. Vetenskaps Akademiens Förhandling ar 1882, 6, 27.

2) H. F. Wells u. F. J. Metzger, Sillim, Americ. Journ. of. Scienc. 11, 451, 1901; Chem. Ctrbl. 1901, II, 166.

3) R. F. Weinland u. Fr. Schlegelmilch, Ber. 34, 2633, 1901.

4) A. Rosenheim u. Stellmann, Ber. 34. 3377, 1901.

5) A. Rosenheim u. Loewenstamm, Ber. 35, 1115, 1902.

Vanadin. Bekannt sind VCl_3 , VBr_3 , VJ_3 ¹⁾, ferner V_2O , V_2O_2 , V_2O_3 , V_2O_4 , V_2O_5 , die also den Stickstoff-Sauerstoffverbindungen entsprechen. Ebenso wie drei Phosphorsäuren kennt man auch Vanadinsäuren bezw. deren Salze: $(H_3)Na_3VO_4$, HVO_3 , $H_4V_2O_7$.

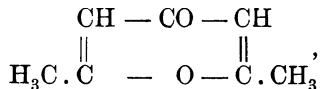
Vanadin verhält sich also durchaus analog den andern in die Gruppen gehörigen Elementen.

6. Sauerstoff-Schwefel-Chrom-Gruppe.

Bei dieser Gruppe des periodischen Systems unterscheiden wir zwei Unterabtheilungen, nämlich O, S, Se, Te und Cr, Mo, W, U. Die vier ersten besitzen sicher zwei Hauptvalenzen und zwei oder vier Nebenvalenzen. Die letzteren besitzen drei bis vier Hauptvalenzen und drei bis zwei Nebenvalenzen. Vielleicht haben wir es hierbei durchschnittlich mit Elementen mit sechs Valenzen zu thun, von denen zwei bis vier Hauptvalenzen und der Rest Nebenvalenzen sind.

Sauerstoff. Wie bereits bei Besprechung der Eigenschaften der Säure, Basen und Salze ausgeführt wurde, zeigt das Sauerstoffatom im zweiwerthigen Zustande den Charakter eines Anions, dagegen im vierwerthigen den eines Kations; je nachdem also das eine Mal eine Hauptvalenz, das andere Mal eine Nebenvalenz zur Wirksamkeit kommt, ändert sich der Charakter. Wir können die entsprechenden Verbindungen des vierwerthigen Sauerstoffs in gleicher Weise als Molekularverbindungen betrachten wie die des fünfwerthigen Stickstoffs, sobald die Bedingung erfüllt ist, dass die beiden Komponenten als solche existenzfähig sind. Dies gilt nun im besondern Maasse bei den Krystallwasser enthaltenden Verbindungen. Ob ausser den beiden Nebenvalenzen noch andere vorhanden sind, muss vorerst dahingestellt bleiben.

Von entsprechenden Verbindungen, die für die Vierwerthigkeit des Sauerstoffs sprechen, haben F. Kehrman, A. v. Baeyer und V. Villiger²⁾ u. s. w. welche dargestellt. Von Collie und Tickle³⁾ wurde zuerst versucht, die Natur der salzartigen Verbindungen des Dimethylpyrons,



durch Vierwerthigkeit des Sauerstoffs zu erklären.

Auch die Arbeit von F. Jüttner⁴⁾ beweist die Existenzmöglichkeit einer salzartigen Verbindung von HCl mit Aethyläther. Dies erklärt

1) Locken-Edwards, Americ. Chem. Journ. **20**, 594, 1888; A. Piccini u. N. Brizzi, Zeitschr. anorg. Ch. **11**, 107, 1896; **19**, 394, 1899.

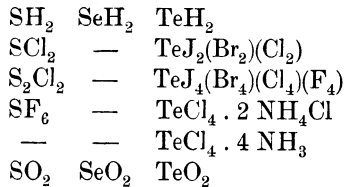
2) A. v. Baeyer u. V. Villiger, Ber. **34**, 2679, 1901, 3612.

3) Collie u. Tickle, Journ. chem. Soc. **75**, 710, 1899.

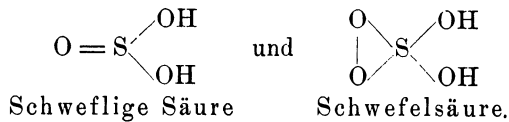
4) F. Jüttner, Zeitschr. physik. Ch. **33**, 56, 1901.

auch die von Schuncke beobachtete Erscheinung, dass Aether bei Gegenwart von HCl in Wasser löslicher ist als ohne dieses.

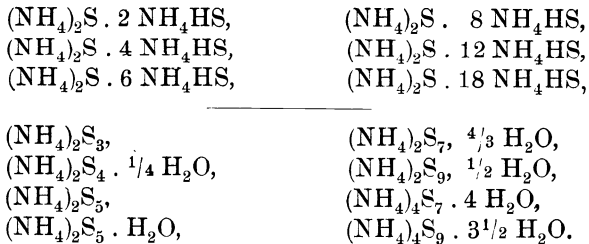
Schwefel, Selen, Tellur. Bei Schwefel, Selen, Tellur, wo wir die Verbindungen



u. s. w. kennen, haben wir es mit zwei Hauptvalenzen und zwei oder vier Nebervalenzen zu thun, durch welche Annahme vorerst alle Verbindungen erklärt werden können, sofern wir nur Körper wie SF_6 ,¹⁾ $\text{TeCl}_4 \cdot 4 \text{NH}_3$ und $\text{TeCl}_4 \cdot 2 \text{NH}_4\text{Cl}$ auf Mehrwerthigkeit der Halogene und die Säuren H_2SO_3 und H_2SO_4 auf die Mehrwerthigkeit des Sauerstoffs zurückführen. Für letztere beiden würden sich dann folgende Formeln ergeben:



Von den Sulfiden und Polysulfiden des Ammoniums stellte W. P. Bloxam²⁾ folgende dar:



Weiterhin seien die von A. Rössing³⁾ dargestellten Sulfide des Kupfers Cu_2S_6 und Cu_2S_3 erwähnt.

Ch. Friedel und nach ihm F. Rinne⁴⁾ machten die Beobachtung, dass entwässerter Chabasit und auch die übrigen Zeolithe im stande sind Schwefelkohlenstoff, Kohlendioxyd und Alkohol an Stelle des Krystallwassers aufzunehmen, und dass diese als Krystallschwefelkohlenstoff u. s. w. in den Bestand des Moleküls eintreten. Der Nachweis,

1) H. Moissan u. P. Lebeau, Bull. Soc. Chim. Paris (3) **27**, 230, 236, 1902.

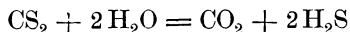
2) W. P. Bloxam, Journ. chem. Soc. **67**, 277, 1895.

3) A. Rössing, Zeitschr. anorg. Ch. **26**, 407, 1900.

4) F. Rinne, Neues Jahrb. f. Mineralogie **2**, 28, 1897.

dass thatsächlich eine chemische Bindung eintrat, wurde durch die Beobachtung erbracht, dass die Auslöschungsrichtungen neue Lagen annahmen, und dass die Doppelbrechung noch bedeutend stieg. Wir haben es hier also nicht mit einer Adsorption zu thun, sondern die genannten Stoffe verhalten sich vollkommen wie Krystallwasser.

Erwähnt sei noch, dass der Schwefelkohlenstoff an der Luft beim Liegen in der Form von H_2S und CO_2 entweicht, wobei er sich wahrscheinlich mit dem noch vorhandenen Wasser nach folgender Gleichung:

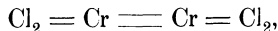


umsetzt.

Chrom. Chrom enthält drei Hauptvalenzen, denn es bildet die Verbindungen Cr_2Br_6 , Cr_2Cl_6 , Cr_2F_6 , $\text{CrF}_6(?)$. Nach Analogie der Eisen- und Aluminiumverbindungen, die sich in der Hitze zerlegen, können wir annehmen, dass auch Cr_2Cl_6 bzw. Cr_2Br_6 bei höheren Hitzegraden in CrCl_3 und CrBr_3 zerfallen, so dass also hieraus sich drei Hauptvalenzen und eine Nebenvalenz ergeben und folgende Formeln gelten würden:



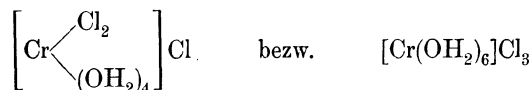
Für die Chromverbindungen würde sich dann folgende Zusammensetzung ergeben:



wobei hier alsdann zur Bindung der beiden Chromatome bei den Chromverbindungen eine Haupt- und eine Nebenvalenz, für die Chromverbindungen jedoch eine Nebenvalenz in Frage kommen würden.

Einige Schwierigkeiten bereiten nur noch die Aquoverbindungen des Chromchlorids sowie die Chromalaundoppelsalze und Verbindungen wie Cr_2Cl_6 , 2KCl . Jedoch kann man bei diesen die Anlagerung eventuell auch auf den Sauerstoff oder das Halogen zurückführen.

Werner¹⁾ zeigt, dass dem Chromchloridtetrahydrat, $\text{CrCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, und dem graublauen Hexahydrat, $\text{CrCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, die Formeln



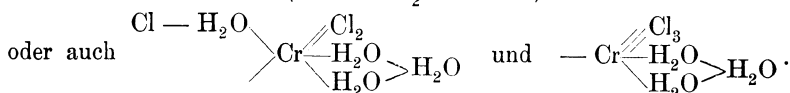
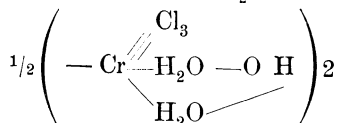
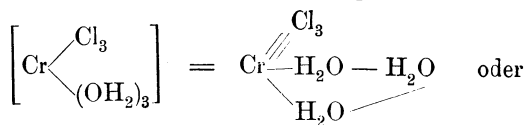
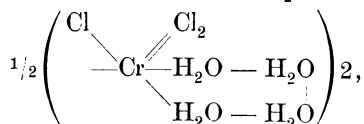
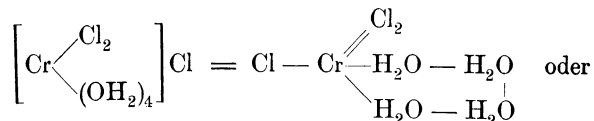
zuerteilt werden können. In der nach dieser Theorie zu erwartenden Reihe der einfachsten Chromchloridhydrate fehlten somit noch:



1) A. Werner, Ber. **34**, 1579, 1901.

Nach den Untersuchungen von P. Pfeiffer¹⁾ erscheint das Trichlorotriaquochrom $\left[\text{Cr} \begin{array}{l} \text{Cl}_3 \\ \text{(OH}_2\text{)}_3 \end{array} \right]$ ebenfalls existenzfähig.

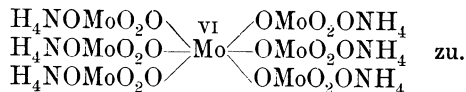
Wir können nun diese Aquoverbindungen auch in folgender Weise schreiben:



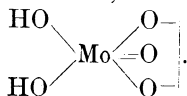
Hiernach wäre also das Chromatom mit drei Hauptvalenzen und zwei oder drei Nebenvalezen begabt. Je nach der Zahl der an H_2O befindlichen Anionen sind ein, zwei oder drei der Chloratome des wasserhaltigen Chromatoms ionisierbar.

Molybdän. Vom Molybdän kennt man MoS_2 , MoO , MoO_2 , MoO_3 , MoCl_3 , MoCl_4 , MoCl_5 , H_2MoO_4 u. s. w.

Nach dem Vorschlage von C. Friedheim²⁾ käme dem Ammoniumpermolybdat die Konstitutionsformel



Für die Uebermolybdänsäure ergibt sich nach O. Melikoff und L. Pissarjewsky (s. bei Wolfram) die Formel:

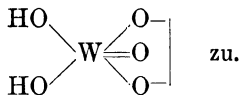


1) P. Pfeiffer, Ber. **34**, 2559, 1901.

2) Vgl. C. Friedheim, Zeitschr. anorg. Ch. **24**, 106, 1900.

Wolfram. Von diesem Element sind unter anderen folgende Verbindungen bekannt: WCl_2 , WCl_4 , WCl_5 , WCl_6 , WO_2 , WO_3 , H_2WO_4 , WS_2 , WS_3 .

Nach den Untersuchungen von P. Melikoff¹⁾ und L. Pissarjewsky²⁾ kommt der Ueberwolframsäure die Formel:



Uran. Vom Uran kennt man UO_2 , UCl_4 , U_2Cl_6 , UCl_5 , UO_3 , U_3O_8 , welche Verbindungen eventuell für eine Sechswerthigkeit des Urans sprechen. Uran hat ebenfalls wie Molybdän und Wolfram grosse Neigung zur Komplexbildung.

Die Komplexbildung der Uranylsalze wurde von C. Dittrich³⁾ eingehend behandelt. So bilden Uranylacetat, -oxalat, -tartrat, -citrat und voraussichtlich auch die andern fettsauren Uranylsalze mit den entsprechenden Natriumsalzen aller Wahrscheinlichkeit nach die Natriumsalze der komplexen Uranylessigsäure, -oxalsäure, -weinsäure, -citronensäure. Das Natriumsalz der komplexen Uranylloxalsäure hat die Zusammensetzung: $\text{Na}_2\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, wie durch Löslichkeitsbestimmung ermittelt wurde, indem sich äquimolekulare Mengen des Uranylsalzes mit dem Natriumsalz auflösen.

7. Fluor-Chlor-Mangan-Gruppe.

Die Halogene zeigen ihrem ganzen Verhalten nach eine Hauptvalenz und, je nachdem man die Wahl trifft, zwei oder sechs Nebervalenzen. In letzterem Falle würden wir es mit insgesamt sieben Valenzen zu thun haben.

Mangan, das sich hier in sonderbarer Umgebung befindet, zeigt anscheinend zwei Haupt- und zwei Nebervalenzen. Doch sind vielleicht fünf Nebervalenzen anzunehmen, so dass hier ebenfalls insgesamt sieben Valenzen vorhanden sein würden.

Fluor. Fluor vereinigt sich mit einem Wasserstoffatom zu HF. Ausser dieser einen Valenz zeigt es eigentlich keinen absolut sicheren Anhaltspunkt, ob noch Nebervalenzen vorhanden sind. Denn die Verbindungen $\text{BF}_3 \cdot \text{HF}$, $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{HF}$ und alle die vielen Anlagerungen von Metallfluoriden an Fluorwasserstoffsäure oder andere Fluoride lassen sich fast ebenso gut auf die Anwesenheit von Nebervalenzen bei B, Si u. s. w. sowie den Metallen zurückführen als auf solche des Fluors.

1) P. Melikoff, Zeitschr. anorg. Ch. **18**, 65.

2) L. Pissarjewsky, Ber. **31**, 635, 1898; Zeitschr. anorg. Ch. **24**, 112, 1900.

3) C. Dittrich, Zeitschr. physik. Ch. **29**, 449, 1899.

Häufig können sich Fluor und Sauerstoff ersetzen, wobei 2 F auf 1 O kommen.

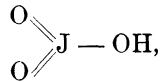
Von sonstigen charakteristischen Verbindungen mit Halogen, Phosphor, Schwefel u. s. w. sind ausser dem fraglichen ClF keine bekannt geworden.

Chlor und Brom. Chlor und Brom zeigen ebenso wie Fluor eine Hauptvalenz. Absolut sichere Nachweise für das Vorhandensein von Nebenvalenzen, wie etwa beim Jod, sind hier noch nicht vorhanden. Eher ist dies schon der Fall beim Brom. Derartige Anlagerungsprodukte, die etwa für Nebenvalenzen sprechen können, sind nachher eingehender behandelt.

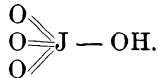
Eine Anlagerung der Blausäure an das Chlorion glauben Th. W. Richards und S. K. Singer¹⁾ durch die Erscheinung nachgewiesen zu haben, dass Blausäure aus einer wässrigen Lösung von Kochsalz beim Kochen unter Ersatz des fortwährend verdampfenden Wassers erst allmählig ausgetrieben wird.

Jod. Ausser der einen Hauptvalenz sind beim Jod auch sicher Nebenvalenzen vorhanden.

Nach der Annahme von Blomstrand²⁾ lässt sich die Jodsäure durch folgende Formel wiedergeben:

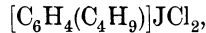


während er ein siebenwerthiges Jod aus der Ueberjodsäure ableiten zu können glaubt.



Das Gleiche würde natürlich in entsprechender Weise für Chlor und Brom gelten, wofern man eben nicht eine kettenförmige Anordnung vorzieht.

Wie die Existenz der Jodchloride, JCl, JCl₃, JCl₄, sowie der Jodidchloride, z. B.



sowie der Jodosoverbindungen bzw. Jodoverbindungen

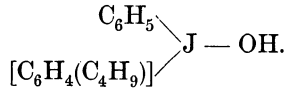


darthut, kommen bei dem Jodatome ausser der einen Hauptvalenz auch noch mindestens zwei Nebenvalenzen in Betracht.

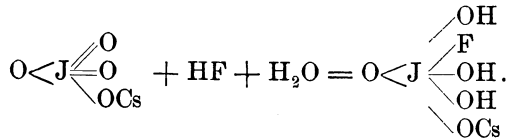
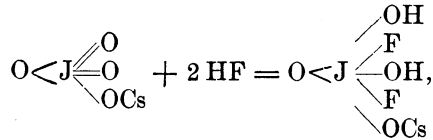
Bei den Jodiniumverbindungen sind die Hauptvalenz des Jodes als an Hydroxyl, die beiden Nebenvalenzen als an Kohlenstoffradikale gebunden anzusehen, z. B.

¹⁾ Th. W. Richards u. S. K. Singer, Amer. Chem. Journ. **27**, 205, 1902.

²⁾ F. Blomstrand, Zeitschr. anorg. Ch. **1**, 12, 1892.



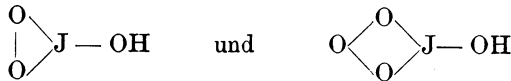
R. F. Weinland und O. Köppen¹⁾ geben folgende Formeln für die von ihnen untersuchten fluorirten sauren Jodate und ein fluorirtes Caesiumperjodat:



Caesiumperjodat = $\text{O} < \text{J} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \\ \diagdown \text{OCs} \end{array}$ ist nicht bekannt, sondern nur das Fluor-

perjodat.

Wir können nun aber auch die Jodsäure bezw. Ueberjodsäure folgendermassen wiedergeben:



Jodsäure

Ueberjodsäure.

In entsprechender Weise würden wir bei einem vierwerthigen Sauerstoff für die von Weinland etc. gefundenen Verbindungen folgende Formeln erhalten:



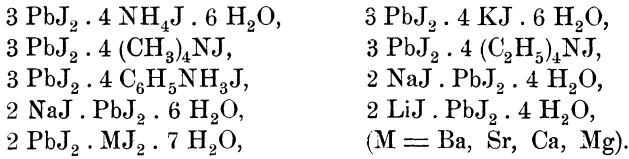
R. F. Weinland und O. Lauenstein²⁾ stellten aus Kaliumjodat das Kaliumdifluorjodat, $\text{JO}_2\text{F}_2\text{K}$, dar, und aus den Jodverbindungen erhielten R. F. Weinland und W. Stille³⁾ das Benzoljodofluorid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{JOFl}_2$ und das Toluoljodofluorid, $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{JOFl}_2$.

1) R. F. Weinland u. O. Köppen, Zeitschr. anorg. Ch. **22**, 264, 1899; vgl. auch R. F. Weinland u. J. Alfa, ibid. **21**, 43, 1899.

2) R. F. Weinland u. O. Lauenstein, Ber. **30**, 866, 1897; Zeitschr. anorg. Ch. **20**, 30, 1899.

3) R. F. Weinland, u. W. Stille, Ber. **34**, 2631, 1901.

Von Verbindungen von Jodblei mit andern Jodiden stellte A. Mosnier¹⁾ folgende her:



Nach dem Gesagten bieten diese Verbindungen keine Schwierigkeiten. Wir können also dabei bleiben, dass dem Jod wie auch den übrigen Halogenen eine Hauptvalenz und zwei oder mehr Nebervalenzen zukommen.

Mangan. Mangan verhält sich hinsichtlich seiner Valenzen etwa wie Chrom, wenn auch die Werthigkeitsgrösse eine etwas andere sein mag. Man kennt die Verbindungen: MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnCl_2 , MnCl_3 , $\text{K}_2\text{Mn}_2\text{O}_8$, K_2MnO_4 u. s. w. Ausserdem ist bekannt MnCl_2 , $2 \text{ C}_6\text{H}_7\text{N}$. Dies würde schliessen lassen auf zwei Haupt- und zwei Nebervalenzen, während die Existenz der Verbindung Mn_2O_7 ausserdem für eine Siebenwerthigkeit sprechen würde.

8. Eisen-Ruthenium-Osmium-Gruppe,

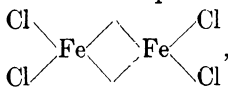
In dieser Gruppe sind folgende drei Unterabtheilungen mit je drei Elementen vorhanden:

Fe	Ru	Os
Co	Rh	Jr
Ni	Pd	Pt.

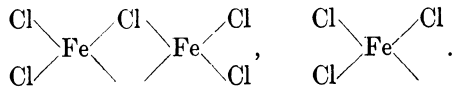
Die Elemente der Eisengruppe zeigen entweder vier Valenzen mit zwei bis drei Hauptvalenzen und entsprechend Nebervalenzen; oder sie besitzen insgesamt acht Valenzen.

Bei der zweiten Abtheilung haben wir es ebenfalls mit entweder vier oder acht Valenzen zu thun, von denen vier Hauptvalenzen sind. Das Gleiche gilt für die Osmiumabtheilung.

Eisen, Nickel, Kobalt. Diese drei Elemente zeigen ein verhältnissmässig übereinstimmendes Verhalten, so dass wir sie zusammen betrachten können. Ihr Verhalten entspricht dem Vorhandensein von zwei bis drei Hauptvalenzen und zwei oder einer Nebervalenz.



Eisenchlorür.

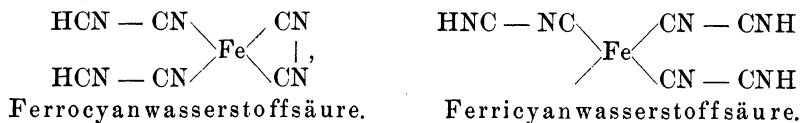


Eisenchlorid

bei niederer bei höherer
Temperatur.

¹⁾ A. Mosnier, Compt. rend. **120**, 444, 1895.

Ferro- und Ferricyanwasserstoff lassen sich durch folgende Formeln wiedergeben:



In entsprechender Weise lassen sich alle übrigen Verbindungen auch, wie nachher gezeigt werden wird, die Amminverbindungen wiedergeben, so dass wir also dabei stehen bleiben könnten, dass dieser Gruppe zwei oder drei Hauptvalenzen und eine Nebenvalenz zukommen.

Doch können wir auch ein acht- bis neunwerthiges Atom annehmen und erhielten dann für die Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure folgende Formeln:



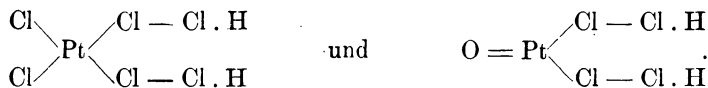
Erstere Annahme der geringeren Valenzzahl scheint vorerst vorzuziehen zu sein.

Ruthenium, Rhodium, Palladium. Von Palladium, dem bestbekanntesten dieser Elemente, existiren folgende Verbindungen: Pd_2O , PdO , PdO_2 , $\text{Pd}(\text{OH})_2$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, PdCl_2 , PdCl_4 , $\text{PdCl}_4 \cdot 2 \text{HCl}$, $\text{PdCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

Ueber komplexe Palladiumsalze liegt eine Arbeit von A. Rosenheim und H. Itzig¹⁾ vor.

Also sind hier vier Valenzen vorhanden, von denen zwei sich von den übrigen etwas unterscheiden.

Osmium, Iridium, Platin. Auch dieser Gruppe von Metallen kommt Vierwerthigkeit zu, und wahrscheinlich sind diese Valenzen in ihrem Werthe eher von gleicher Grösse als bei der vorigen Gruppe. Die Platinchlorwasserstoffsäure, H_2PtCl_6 , muss alsdann als durch die Mehrwerthigkeit des Chlors bedingt angesehen werden, ebenso die Verbindung $\text{H}_2\text{PtCl}_4\text{O}$.



Doch ist vielleicht folgende Auffassung der Wirklichkeit mehr entsprechend:

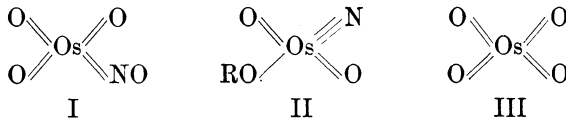
1) A. Rosenheim, u. H. Itzig, Zeitschr. anorg. Ch. **23**, 23, 1900.



so dass wir im letzteren Falle es mit acht Valenzen zu thun hätten.

Neuere Arbeiten über Osmium liegen vor von A. Rosenheim¹⁾.

Nach den Voraussetzungen von A. Werner und K. Dinklage²⁾ besitzt die Osmiamsäure die Formel I,



während ihren Salzen die Formel II zukommt. Zur Ueberosmiumsäure (Formel III) steht sie daher in Beziehung von Imido- zur Ketoverbindung.

9. Zusammenfassung der Resultate über die Zahl der Valenzen.

Wie die nachstehende Tabelle lehrt, kann man die einzelnen Gruppen des periodischen Systems deutlich durch die Zahl der Haupt- und Nebenvalenzen unterscheiden, wenn auch einzelne vorerst noch unerklärte Ausnahmen vorhanden sind. Die Zahl der Hauptvalenzen nimmt bis zur vierten Gruppe zu, um nachher wieder zu fallen, und erreicht erst in der achten Gruppe bei den Untergruppen Ruthenium-Osmium u. s. w. wieder diese Höhe.

Die Zahl der Nebenvalenzen dagegen fällt bis zur vierten Gruppe und steigt dann wieder an. Ob sie dann fortgesetzt steigt und in der siebenten Gruppe etwa das Vorhandensein von sechs und in der achten wieder von fünf, sechs oder vier Nebenvalenzen anzunehmen ist, bleibt vorerst noch eine offene Frage.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich jedoch, dass hier in der Feststellung der Zahl der Valenzen für die einzelnen Elemente das nächste grosse Ziel der anorganischen Chemie zu suchen ist, und hierzu bedarf es der gründlichen Untersuchung speciell der mit organischen Verbindungen gebildeten Molekularverbindungen, da diese sicherere Schlüsse gestatten als die mit anorganischen Verbindungen, denn das Element, welches wir als Grundpfeiler zu betrachten haben, das Wasserstoffatom, bildet leider nur mit wenigen der übrigen Elemente entsprechende Verbindungen.

1) A. Rosenheim, Zeitschr. anorg. Ch. **21**, 122, 1899, **24**, 420, 1900.

2) A. Werner u. K. Dinklage, Ber. **34**, 2698, 1901.

Gruppe.	Name des Elementes.	Gesamtzahl der Valenzen.	Haupt- valenzen.	Neben- valenzen.
I.	Lithium	3	1	2
	Natrium	3	1	2
	Kalium	3	1	2
	Kupfer	3—4	2	1—2
	Rubidium	3	1	2
	Silber	3	1	2
	Caesium	3	1	2
	Gold	3	3 (1)	0 (2)
II.	Beryllium	4	2	2
	Magnesium	4	2	2
	Calcium	4	2	2
	Zink	4	2	2
	Strontium	4	2	2
	Kadmium	4	2	2
	Barium	4	2	2
	Quecksilber	4	2	2
III.	Bor.	(5) 4	3	(2) 1
	Aluminium	4	3	1
	Skandium	4	3	1
	Gallium	4	3	1
	Yttrium	4	3	1
	Indium	4	3	1
	Lanthan	4	3	1
	Ytterbium	4	3	1
Thallium	4 (3)	3 (3)	1 (0)	
IV.	Kohlenstoff	4	4	0
	Silicium	4	3	1
	Titan	4	3	1
	Germanium	4	2	2
	Zirkonium	4	—	—
	Zinn	4	4	0
	Cer	4	3	1
	Blei.	4	4 (2)	0 (2)
Thorium	4	—	—	
V.	Stickstoff	5	2 + 1	2
	Phosphor.	5	3	2
	Vanadium	5	3	2
	Arsen	5	3	2
	Niobium	5	3	2
	Antimon	5	3	2
	Didym	4 ?	3 ?	1 ?
	Tantal.	5	3	2
Wismuth	5	3	2	
VI.	Sauerstoff	4 (6)	2	2 (4)
	Schwefel	4 (6)	2	2 (4)
	Chrom.	4 (6)	3	1 (3)
	Selen	4 (6)	2	2 (4)
	Molybdän	6	(3)	(3)
	Tellur	4 (6)	2	2 (4)
	Samarium	4 (6)	—	—
	Wolfram	6	(3)	(3)
Uran	6	(3)	(3)	

Gruppe.	Name des Elementes.	Gesamtzahl der Valenzen.	Hauptvalenzen.	Nebenvalenzen.
VII.	Fluor	3 (7)	1	2 (5)
	Chlor	3 (7)	1	2 (5)
	Mangan	4 (7)	2	2 (5)
	Brom	3 (7)	1	2 (5)
	Jod	3 (7)	1	2 (5)
VIII.	Eisen	4 (8)	2—3	2—1
	Kobalt	4 (8)	2—3	2—1
	Nickel	4 (8)	2—3	2—1
	Ruthenium	4 [8]	4 [2]	[2]
	Rhodium	4 [8]	4 [2]	[2]
	Palladium	4 [8]	4 [2]	[2]
	Osmium	4 [8]	4 [2]	[2]
	Iridium	4 [8]	4 [2]	[2]
	Platin	4 [8]	4 [2]	[2]

3. Verschiedene Gruppen von Molekularverbindungen.

Man kann verschiedene Arten von Molekularverbindungen unterscheiden, wie dies schon vorher näher ausgeführt worden ist. Hier sei noch erwähnt, dass die Polymerie soweit es sich um umwandelbare Körper handelt, ebenfalls dazu gehört; ferner die Zwischenverbindungen, welche wir bei katalytischen Reaktionen u. s. w. annehmen, sind ebenfalls zu den Molekularverbindungen zu rechnen, wenn dieselben auch meist nur einen kurzen vorübergehenden Bestand haben.

Nachstehend seien hier einige besonders charakteristische Molekularverbindungen besprochen, um deren Konstitution sich theilweise eine sehr interessante Debatte entsponnen hat. Es sind das vor allem die Metallammoniakverbindungen, mit denen wir zunächst beginnen.

a) Metallammoniakverbindungen und verwandte Körper.

Die Anlagerungsprodukte von Ammoniak sind bereits seit längeren Jahren Gegenstand der Untersuchung gewesen, und besonders hob sich das Interesse an diesen Verbindungen infolge der mehrjährigen Debatten zwischen Jörgensen und Werner, bei denen die alte Valenztheorie auf der einen Seite und weitgehende Spekulationen auf der andern Seite die Losung bildeten. Wengleich diese Auseinandersetzungen zu einer definitiven Entscheidung nicht geführt haben, so sind doch im Verlaufe derselben zahlreiche neue Verbindungen dargestellt worden, und haben zu einer bedeutenden Vermehrung der Kenntnisse dieser Körperklassen beigetragen.

Bei seinen Untersuchungen über den Einfluss von Neutralsalzen auf die Dampftension von wässriger Ammoniaklösung fand W. G a u s ¹⁾, dass die starken Ionen von K und Na das NH₃ nur in sehr geringem Maasse addiren, dagegen in entsprechend grösserer Menge die Ionen anderer Metalle wie Ag, Cu, Zn, Cd u. s. w.

„Die Wahrscheinlichkeit der Annahme, dass mit der edleren Natur der Metalle die Stabilität ihrer Ammoniakkomplexe wächst, wird durch einige schon bekannte Thatsachen begründet. So sind von den stark positiven Alkaliionen keine Komplexe mit Ammoniak bekannt, die Erdalkalien bilden solche schon in beschränkter Zahl, geradezu typisch sind sie für Cu, Ag, Co, Ni, Cr, Pt u. s. w. Kommen Ammoniakkomplexe bei Kationen wechselnder Valenz vor, so halten die Ionen höherer Valenz, weil sie schwächer elektroaffin sind, das Ammoniak fester, als die Ionen geringerer Werthigkeit. So z. B. verlieren die festen Ammoniakkomplexe des einwerthigen Hg, sowie des zweiwerthigen Co ihr Ammoniak schon bei Zimmertemperatur an der Luft, während die Komplexe des zweiwerthigen Hg und des dreiwerthigen Co dies nicht thun.“

Wie sich aus nachstehender Zusammenstellung ergibt, sind hauptsächlich von Lithium u. s. w. ebenfalls Ammoniakderivate bekannt.

Lithiumchlorid bildet mit Ammoniak und Methylamin folgende Verbindung ²⁾.

	Bildungswärme.
LiCl + NH ₃ ,	LiCl + NH ₂ CH ₃ . . . + 138,3—137,0 K.
LiCl + 2NH ₃ ,	LiCl + 2NH ₂ CH ₃ . . . 109,8—110,9 K.
LiCl + 3NH ₃ ,	LiCl + 3NH ₂ CH ₃ . . . 105,7—103,9 K.
LiCl + 4NH ₃ ,	

Die gleichen Verbindungen werden mit Aethylamin erhalten und diese besitzen etwa dieselben Bildungswärmen wie die Ammoniak- und Aethylaminverbindungen.

Lithiumbromid ³⁾ liefert die gleiche Amminverbindung. Die betreffenden Bildungswärmen ergeben mit den, mit der Clausius-Clapeyron'schen Formel aus den Dampfspannungen berechneten Werthen Uebereinstimmung:

1) W. Gaus, Zeitschr. anorg. Ch. **26**, 237, 1900.

2) J. Bonnefoi, Compt. rend. **127**, 516, 1898; **129**, 1257, 1899.

3) J. Bonnefoi, Compt. rend. **130**, 1394, 1900.

	Bildungsw. d. letzten NH ₃ -Molekel.		t.	Dampf- spannung.
	ber.	beob.		
LiBr + NH ₃	13,38	13,29	85°	665 mm
LiBr + 2 NH ₃	12,45	12,64		90°
LiBr + 3 NH ₃	11,51	11,53	67°	836 mm
			71,8°	804 mm
LiBr + 4 NH ₃	10,57	10,64	56°	681 mm
			58,3°	760 mm.

Die Werthe $\frac{Q}{T}$, d. i. Ammoniakbindungswärme durch absolute Temperatur, ergeben sich zu 0,036, 0,034, 0,033, 0,032, also nahe konstant und übereinstimmend mit der Matignon'schen Regel.

Mit Lithium selbst liefert Methylamin bei -20° eine blaue Flüssigkeit von der annähernden Zusammensetzung $\text{Li}(3\text{NH}_2\text{CH}_3)$. Dieselbe hinterlässt im Vakuum metallisches Lithium und bildet ausserdem eine blaue krystallinische Verbindung LiNH_2CH_3 , deren NH_2CH_3 -Druck unterhalb einer Atmosphäre liegt¹⁾.

Von andern Metallammoniumverbindungen seien erwähnt:

	zerfällt bei:	in:
NaNH_3	-20°	Na + NH ₃
KNH_3	-20°	K + NH ₃
LiNH_3 (bezw. $\text{Li}(\text{NH}_3)_3$)	ca. $+70^{\circ}$	$\text{LiNH}_2 + \text{H}$
CaNH_3 (bezw. $\text{Ca}(\text{NH}_3)_4$)	$+20^{\circ}$	Ca + NH ₃ .

Lithium- und Calciumammonium sind an der Luft selbstentzündlich.

Natriumammonium und Kaliumammonium besitzen nach der Bestimmung der Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung von A. Joannis²⁾ die Molekulargrösse $\text{N}_2\text{H}_6\text{Na}_2$ und $\text{N}_2\text{H}_6\text{K}_2$.

Man kennt ferner eine Verbindung von NH_3 mit NH_4NO_3 ³⁾, der folgende Zusammensetzung zukommt: $\text{NH}_3, \text{NH}_4\text{NO}_3$. Für die Existenz solcher Verbindungen sprechen auch die Beobachtungen von Sv. Arrhenius⁴⁾, der bei der Untersuchung des Einflusses von Neutralsalzen auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Verseifung von Aethylacetat einen Unterschied in der Wirkungsweise der ein- und zweibasischen NH_4 -Salze fand. Die einbasischen NH_4 -Salze verminderten die Verseifung durch Ammoniak beträchtlich. Das Sulfat übt dagegen einen wesentlich geringeren Einfluss aus.

1) H. Moissan, Compt. rend. **127**, 685, 1898; **128**, 26, 1899.

2) H. Joannis, Compt. rend. **115**, 820, 1892.

3) M. Raoult, Compt. rend. **76**, 12610.

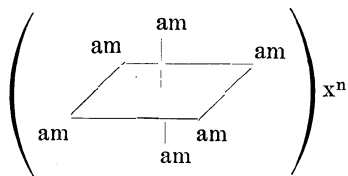
4) Sv. Arrhenius, Zeitschr. physik. Ch. **1**, 110, 1887.

Auch für die K-, Na- und Ba-Salze fand Arrhenius einen entsprechenden Einfluss.

Diese Beobachtungen werden im allgemeinen bestätigt durch die Untersuchungen von W. Gaus¹⁾ über die Veränderung der Dampfspannung der wässrigen Ammoniaklösungen durch Zusatz der Neutralsalze. Er fand, dass die Dampfdrucke durchweg steigen mit zunehmender Elektroaffinität des Anions²⁾.

Eine Zusammenstellung der bisher bekannten Hexamminmetallsalze, der Luteosalze, findet sich in der Arbeit von P. Pfeiffer³⁾, woselbst auch die Litteratur ausführlich angegeben ist.

„In betreff der Konstitution dieser Verbindungen, denen die allgemeine Formel $Mx_n am_6$ zukommt, liegen zwei verschiedene Ansichten vor; während Jørgensen eine kettenförmige Anordnung der Ammine annimmt und so im Rahmen der Valenztheorie bleibt, haben wir uns nach Werner vorzustellen, dass in diesen Substanzen das Metallatom symmetrisch in Oktaëderecken von den sechs Amminen umgeben ist, und dass dieses so gebildete komplexe Radikal nun in seiner Gesamtheit gewissermassen ein neues Metallatom darstellend, die negativen Reste bindet, welche Annahme in dem Schema



ihren Ausdruck finden mag. Wie die in den letzten Jahren von Werner, Miolati und Blau ausgeführten Experimentaluntersuchungen gezeigt haben, muss nach Pfeiffer unzweifelhaft(?) der Werner'schen Ansicht der Vorzug eingeräumt werden, da die Jørgensen'schen Metallammoniakformeln zu Konsequenzen führen, welche im direkten Gegensatz zu den beobachteten Ergebnissen stehen, so bei den Diacidoplato- und den Tetraacidoplatin- sowie den Triacidokobaltsalzen, und dieselben auch keine Ausdehnung auf die zahlreichen Halogenosalze gestatten, deren inniger Zusammenhang mit den Metallammoniakern ebenfalls experimentell feststeht.“⁴⁾

„Die obige Werner'sche Konstitutionsformel der Hexamminsalze schliesst die Annahme in sich, dass die betreffenden Metalle die Koordinationszahl 6 haben und nicht mehr Ammine direkt an sich ketten. Un-

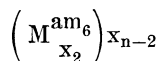
1) W. Gaus, Zeitschr. anorg. Ch. **26**, 252, 1909.

2) Abegg u. Bodländer, Zeitschr. anorg. Ch. **20**, 453, 1899.

3) P. Pfeiffer, Zeitschr. anorg. Ch. **24**, 279, 1900; vgl. auch F. Reitzenstein, *ibid.* **18**, 152, 1898.

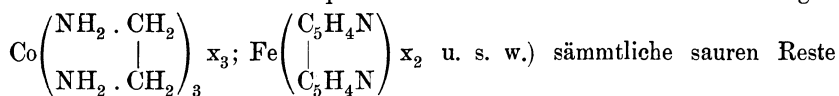
4) Werner u. Fassbender, Zeitschr. anorg. Ch. **15**, 123.

möglich aber ist es nicht, dass auch einigen eine höhere Koordinationszahl, etwa die Zahl 8, zukommt, dass also bei ihnen als höchster Verbindungstypus $(Mam_8)_x$ (die 8 Ammine in Würfecken um das Metallatom vertheilt) auftritt; dann wäre nach den Werner'schen Principien für eine Hexamminverbindung des betreffenden Metalls die Formel



anzunehmen, wonach zwei negative Reste ihren Ionencharakter verloren haben und Bestandtheile des komplexen Radikals geworden sind. Doch sind die Angaben über Amminadditionsprodukte mit mehr als 6 Amminen auf ein Metallatom so wenig zahlreich und noch dabei so wenig zuverlässig, dass wohl für die meisten Metalle die Zahl 6 die oberste Grenze des Additionsvermögens darstellt und so die Konstitution der Hexamminmetallsalze, wenigstens vorläufig, allgemein durch das angegebene Werner'sche Symbol wiedergegeben werden kann. Streng bewiesen, soweit dies überhaupt möglich ist, ist obige Formel namentlich für die Kobalt-, Chrom- und Platinsalze.“

„Das bisher Gesagte bezieht sich streng genommen zunächst nur auf die Anlagerung von Monaminen, von denen nach den bisherigen Untersuchungen Ammoniak, Pyridin, Anilin und Hydroxylamin in Betracht kommen, und es ergibt sich nun die weitere Frage, wie sind die Additionsprodukte von Diaminen zu rubriciren, soll man Substanzen, die das Diamin sechsmal oder solche, die es dreimal enthalten, zu den Hexamminsalzen rechnen, mit anderen Worten, treten Diamine bei der Addition nur mit einem ihrer Stickstoffatome an das centrale Metallatom oder mit beiden? In Wirklichkeit ist, wie eine nähere vergleichende Betrachtung ergibt, je nach dem vorliegenden Amin das eine oder das andere anzunehmen. Diamine, welche zweisäurig sind, in denen beide Stickstoffatome also Bindungsvermögen gegenüber Säuren besitzen, nehmen auch zwei Koordinationsstellen an, solche dagegen, welche nur ein Aequivalent Säure zu addiren vermögen, lagern sich auch nur mit einem Stickstoffatom an Metalle an. Zu den ersteren gehören Aethylendiamin, Propylendiamin, Hydrazin, Dipyridyl und Phenanthrolin. Die Berechtigung der Annahme, dass bei ihnen drei Moleküle genügen, um die Koordinationszahl sechs zu erfüllen, ergibt sich aus der experimentellen Thatsache, dass alle so gebildeten Salze in ihrem gesammten chemischen Verhalten durchaus den gewöhnlichen Hexamminsalzen entsprechen. So besitzen in diesen Verbindungen



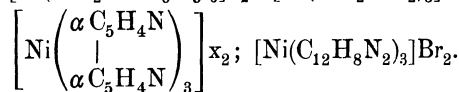
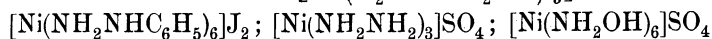
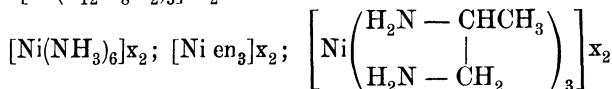
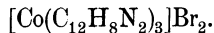
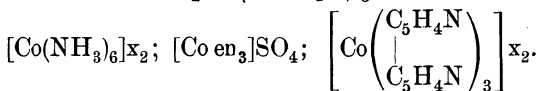
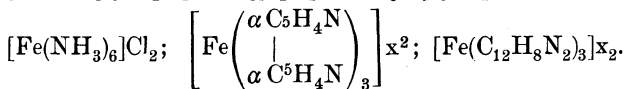
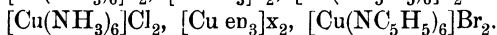
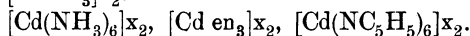
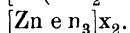
Ionencharakter, und durch den Austritt eines Moleküls Diamin, entsprechend zwei Molekülen Ammoniak, werden zwei negative Reste intraradikal, verlieren also ihre Ionisationstendenz und demnach ihre leichte

Reaktionsfähigkeit in wässriger Lösung. Bemerkenswerth ist, dass sogar in der Farbe zwischen den Hexamminchromsalzen einerseits und den Triäthylendiamin- und Tripropylendiaminverbindungen derselben Metalle andererseits grosse Uebereinstimmung herrscht. Sie sind insgesamt gelb gefärbt. Dagegen sind wir zu der Annahme genöthigt, dass die Diamine Harnstoff und Phenylhydrazin, welche je nur ein Aequivalent Säure binden, bei denen also nur ein Stickstoffatom Additionsvermögen zeigt, auch nur eine Koordinationsstelle der Metalle besetzen. So zeigt die Verbindung $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CONH}_2)_6]x_3$ in ihrem gesammten Verhalten grosse Aehnlichkeit mit $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]x_3$.

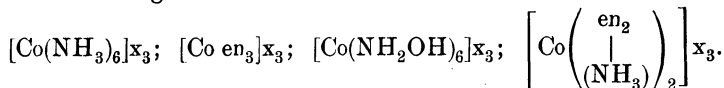
„In betreff der tabellarischen Zusammenstellung mag noch bemerkt werden, dass die Salze nach der Werthigkeit des Centralatoms geordnet sind, und dass, sofern von demselben komplexen Radikal mehrere Salze bekannt sind, der negative Rest das allgemeine Zeichen x erhalten hat; andernfalls ist der thatsächlich vorhandene Säurerest angegeben worden. Auch sind der Vollständigkeit halber die Metallammoniake mit mehr als sechs Amminen kurz aufgezählt.“

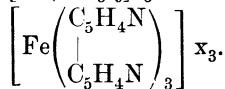
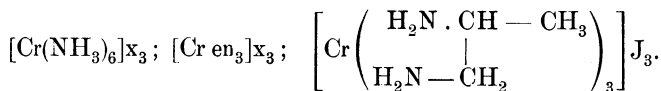
A. Hexamminsalze.

1. Zweiwerthiges Centralatom.

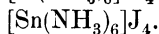
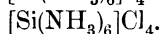


2. Dreiwerthiges Centralatom.

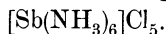




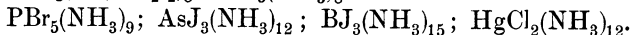
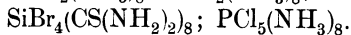
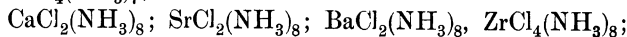
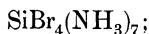
3. Vierwerthiges Centralatom.



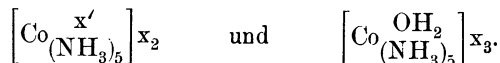
4. Fünfwerthiges Centralatom.



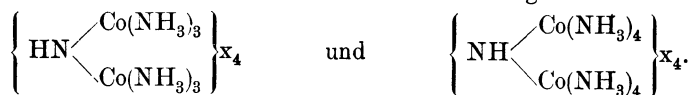
B. Heptamminsalze u. s. w.



Eine oder mehrere der Ammingruppen in den Hexamminverbindungen lässt sich ersetzen durch Rhodan, Nitril oder Wasserrest. Dieser Rest ist dann nicht ionisierbar, z. B.



Es sind ferner bekannt Imidodikobaltverbindungen:

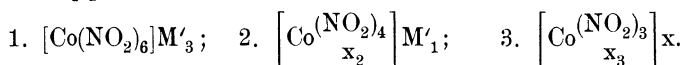


Dann Salze hiervon:

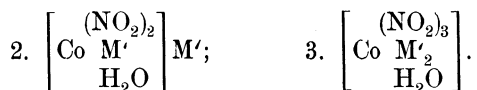


Sind sämtliche eingelagerte Reste elektronegativer, wie z. B. NO_2 , so verändert sich der Charakter der komplexen Verbindung derartig, dass jetzt der ganze Rest elektronegativer geworden ist und Metallatome zu

addiren vermag unter Salzbildung. Derartige Verbindungen sind von S. Jörgensen, A. Werner dargestellt bzw. näher untersucht worden. A. Rosenheim und J. Koppel¹⁾ erhielten folgende Typen der Kobaltidoppelnitrite.

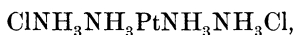


„Die Körper der zweiten Reihe enthalten im Verbindungsmolekül neben einem Kobaltatom je zwei einwerthige bzw. ein zweiwerthiges Metallatom, ebenso die Verbindungen der dritten Reihe (= x). Diese Ergebnisse stehen also mit den Forderungen der Werner'schen Theorie nicht direkt im Einklange; man müsste dann annehmen, dass in der zweiten Reihe ein einwerthiges Metallatom, in der dritten zwei einwerthige bzw. die äquivalente Zahl zweiwerthiger in die erste Stelle rückten und nicht mehr dissociirten, so dass den Körpern die Konstitution zukäme“:



„Nach der älteren Valenzlehre lassen sich die Verbindungen jedenfalls leicht in einer ihren Eigenschaften und ihrer Bildungsweise entsprechenden Weise erklären.“

S. M. Jörgensen²⁾ giebt folgende Zusammenstellung der Chlor- und der Ammoniaksalze des Platins, wobei auf die Analogie zwischen beiden hingewiesen werden muss. Platodiaminchlorid,



und Wasserstoffplatinchlorür, HClClPtClClH , entsprechen einander vollständig: $-\text{NH}_3-\text{NH}_3$ ist eine divalente, starke elektropositive, $-\text{Cl}-\text{Cl}-$ eine divalente, stark elektronegative Gruppe. Die in HCl und in $\text{H} \cdot \text{NH}_3\text{Cl}$ mit H verbundenen Radikale vereinigen sich beide leicht mit Metallen. Man hat dann:

H . Cl . Cl . Pt . Cl . Cl . H	H . Cl . Cl . Pt . Cl	Cl . Pt . Cl
	(Nilson)	
Cl . NH ₃ . NH ₃ . Pt . NH ₃ . NH ₃ . Cl	Cl . NH ₃ . NH ₃ . Pt . Cl	Cl . NH ₃ . Pt . NH ₃ . Cl
	(Reisch)	(Peyrone)
—	H . Cl . Cl . Pt . NH ₃ . Cl	Cl . NH ₃ . Pt . C ₂ H ₄ . Cl
	(Cossa)	(Zeise)
—	Cl . NH ₃ . NH ₃ . Pt . NH ₃ . Cl	—
	(Cleve)	
—	H . Cl . Cl . Pt . N ₂ H ₄ . Cl	—
	(Zeise)	

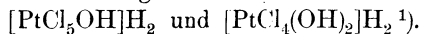
1) A. Rosenheim u. J. Koppel, Zeitschr. anorg. Ch. **17**, 35, 1898.

2) S. M. Jörgensen, Zeitschr. anorg. Ch. **25**, 375, 1900.

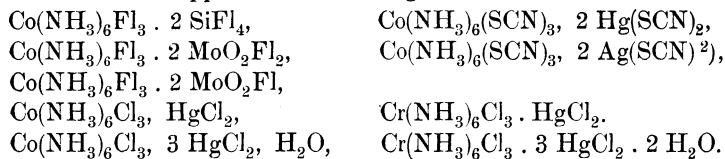
Cl 	Cl 	Cl
H . Cl . Cl . Pt . Cl . Cl . H	H . Cl . Cl . Pt . Cl	Cl . Pt . Cl
Cl 	Cl 	Cl
Cl 	(Pigeon) Cl 	Cl
H . Cl . Cl . Pt . NH ₃ . NH ₃ . Cl	Cl . NH ₃ . NH ₃ . Pt . Cl	Cl . Pt . NH ₃ . Cl
Cl 	Cl 	Cl
(Kaum existenzfähig) Cl 	(Gerhardt) Cl 	Cl
Cl . NH ₃ . NH ₃ . Pt . NH ₃ . NH ₃ . Cl	Cl . NH ₃ . NH ₃ . Pt . NH ₃ . Cl	Cl . NH ₃ . Pt . NH ₃ . Cl
Cl 	Cl 	Cl
(Gros) Cl 	(Cleve) Cl 	(Cleve) Cl
Cl . NH ₃ . NH ₃ . Pt . NH ₃ . NH ₃ . Cl	H . Cl . Cl . Pt . NH ₃ . Cl	Cl . py . Pt . py . Cl
NH ₃ . Cl 	Cl 	Cl
(Unbekannt) NH ₃ . Cl 	(Cossa) Cl 	(Anderson) Cl
Cl . NH ₃ . NH ₃ . Pt . NH ₃ . NH ₂ . Cl	—	H . Cl . Cl . Pt . py . Cl
NH ₃ . Cl 		Cl
(Drechsel)		(Fassbender)

Hierbei bedeutet py das Pyridinmolekül C₅H₅N, das an Stelle von NH₃ eintreten kann.

Von den Wasserverbindungen des Platinchlorids sind bis jetzt bekannt:



Von weiteren Doppelsalzen seien angeführt:



Gegen die Werner'sche Auffassung sprechen nun folgende Gründe:

1. Es wird die gewohnte und bisher immer noch ausreichende Basis der Valenzlehre verlassen.

2. Die Gruppe NH₃, welche also noch zwei Valenzen besitzt, hat in einer ausserordentlich grossen Zahl von Fällen immer die Neigung ge-

1) A. Miolati u. J. Bellucci, Zeitschr. anorg. Ch. **26**, 209, 1901.

2) Miolati u. Rossi, Zeitschr. anorg. Ch. **17**, 145, 1898.

3) A. Miolati, *ibid.*, **23**, 240, 1900.

zeigt, die beiden noch freien Valenzen zu gleicher Zeit zu besetzen und nicht nur eine derselben allein. Ein einziges Beispiel für ein etwaiges Auftreten von nur vier gebundenen Valenzen des Stickstoffatoms ist das von Piloty und Graf Schwerin beobachtete (S. 643 u. 644).

3. Das Gleiche gilt für das Wassermolekül. Auch dieses kann sich mit Hilfe der Nebervalenzen des Sauerstoffatoms an das Metallatom anlagern.

Ebenso zeigen die Halogene noch Nebervalenzen, desgleichen Schwefel in der Rhodangruppe. Die Anlagerung von Cyan- und Nitrogruppe kann auf der Mehrwerthigkeit von Stickstoff oder Kohlenstoff bezw. Sauerstoff beruhen.

4. Die Heptamin- u. s. w. Salze lassen sich nach der Werner'schen Auffassung der Anordnung in den Ecken eines Oktaeders nicht erklären.

5. Nach der Werner'schen Auffassung entstehen ungesättigte Verbindungen da, wo wir nach der gewöhnlichen Valenzlehre keine zu erwarten brauchen. „So erscheinen die Verbindungen der Formel $(\text{MeA}_4)_x_2$ als unvollständige Moleküle $(\text{MeA}_6)_x_2$. Sie verhalten sich so, als ob das im Oktaëdercentrum befindliche zweiwerthige Metallatom nicht mehr alle sechs Gruppen A zu binden vermöge, und sich deshalb zwei derselben unter Zurücklassung des Bruchstückes MeA_4 loslösen.“

„Von Wichtigkeit für die Art und Weise, wie diese Loslösung erfolgt, ist die Thatsache, dass beim Uebergang der Moleküle $[(\text{MeA}_6)]_x_2$ in Moleküle $[(\text{MeA}_4)]_x_2$ die Funktion der Säurereste keine Aenderung erleidet; in den Verbindungen $[(\text{MeA}_4)]_x_2$ verhalten sich beide Säurereste als Ionen.“

Diese Erklärung befriedigt nicht. Dagegen sind die Thatsachen sehr wohl vereinbar mit der nachher zu entwickelnden Ansicht.

Eine Reihe weiterer Einwände, die die speciellen Beobachtungen betreffen, finden sich in der Arbeit von S. M. Jörgensen¹⁾.

Für die Werner'sche Auffassung wurden ins Feld geführt:

1. Das Ammoniak ist in den Amminverbindungen nicht als solches nachweisbar, wie K. A. Hofmann²⁾ mit Hilfe von Nitroprussidnatrium und Jodäthyl gefunden hat. Es könne deshalb kein Ammoniak „eingelagert“ sein.

Diese Beweisführung ist jedoch wenig stichhaltig, da z. B. die Metalle in metallorganischen Verbindungen auch sehr häufig nicht ihre spezifischen Reaktionen zeigen; das Gleiche gilt für den Schwefelsäure- und Oxalsäurerest in gewissen Verbindungen³⁾.

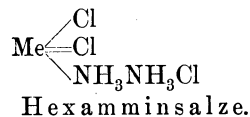
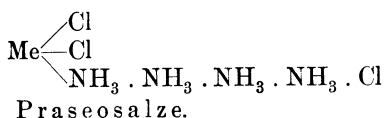
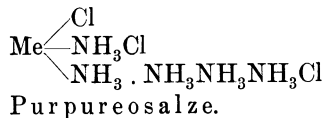
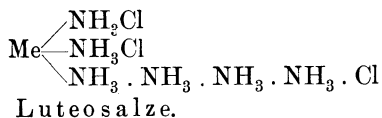
1) S. M. Jörgensen, Zeitschr. anorg. Ch. **19**, 148, 150, 1899.

2) K. A. Hofmann, Zeitschr. anorg. Ch. **14**, 263, 1897.

3) Vgl. hierzu S. M. Jörgensen, *ibid.* **19**, 116, 1899.

2. Die Werner'sche Auffassung vermag den Unterschied zwischen ionisierbarem und nicht ionisierbarem Rest zu erklären.

Nach der Blomstrand-Jørgensen'schen Theorie, der sog. Ammoniumtheorie, sollten die betreffenden Verbindungen durch Einlagerung verschiedener NH_3 -Reste u. s. w. zwischen Metallatom und Säurerest zu erklären sein, in der Art, dass nur diejenigen Säurereste ionisierbar seien, welche direkt an eine Amminkeite gebunden sind. So würden sich die betreffenden Salze nach dieser Anschauung folgendermassen formuliren:



Nun verhalten sich im Luteokobaltchlorid alle drei Halogene als Ionen, in Purpureochlorid zwei, im Praseosalz und im Hexamminsalz gar keines mehr.

Nach der Werner'schen Auffassung werden diese vier Typen folgendermassen wiedergegeben:

Das Luteoradikal $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]'''$ ist dreiwertig positiv,

Das Purpureoradikal $[\text{Me}(\text{NH}_3)_5]''$ ist zweiwertig positiv,

Das Praseoradikal $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]'$ ist einwertig positiv,

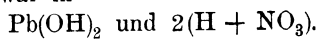
Das Hexamminradikal $[\text{Me}(\text{NH}_3)_3]$ ist neutral.

An Stelle dieser Formeln ist eine entsprechende Anordnung in den Ecken eines Octaëders vorzunehmen.

Die Blomstrand-Jørgensen'sche Anschauung ist dadurch in die Enge getrieben worden, dass sie dabei beharrte, dass ein Metallchlorid MeCl_3 sich in folgender Weise in seine Ionen zerlege:



wobei wir einmal annehmen wollen, es finde eine vollständige elektrolytische Dissociation statt. Diese Annahme ist jedoch nur bedingt richtig. Es lässt sich bei diesen Metallsalzen nachweisen, dass die hydrolytische Dissociation von ziemlicher Bedeutung hierbei ist. Nehmen wir als Beispiel das Bleinitrat, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Dies reagirt in wässriger Lösung sauer, wie sehr viele Metallsalze. Wir nehmen somit an, es ist theilweise hydrolytisch gespalten und zwar in

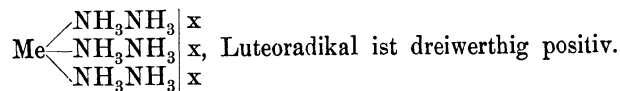
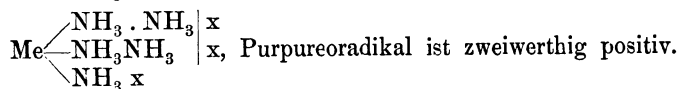
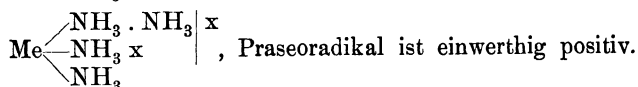


Es kommt also hierbei gerade die Anlagerung von Wasser bzw. Hydroxyl an das Metallatom in Betracht, und in Wirklichkeit haben wir es gar nicht mit dem Metallatom selbst, sondern mit einer komplexen Verbindung zu thun.

Aber selbst wenn die Dissociation in der entsprechenden Weise erfolgte, dass Me''' und 3 Cl⁻ entstände, so ist damit nicht gesagt, dass dies unter allen Umständen auch so bleiben muss, wenn wir NH_3 anlagern. Hier spricht die räumliche Anordnung in erheblichem Maasse mit. Meines Erachtens lassen sich alle diese Verbindungen unter Kombinirung der verschiedenen Ansichten in folgender Weise erklären, wenn wir von der Annahme ausgehen, dass

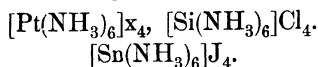
1. die Säurereste, welche direkt an das Metallatom gebunden sind, ionisierbar sind, so lange nicht NH_3 bzw. H_2O hinzugesetzt ist;
2. dass nach der Einlagerung von 1 NH_3 infolge der räumlichen Anordnung eine elektrolytische Dissociation noch nicht einzutreten vermag;
3. dass dieselbe dagegen eintritt, sobald 2 NH_3 zwischengelagert sind.

Es ergeben sich dann folgende Anordnungen:

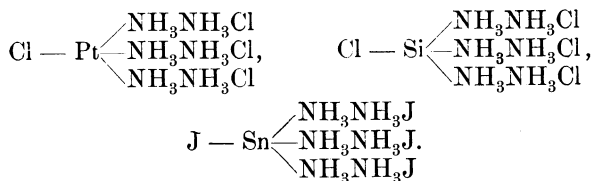


Dies gilt für die Verbindungen mit zwei- und dreiwertigen Centralatomen, welche ja auch Nebenvalenzen besitzen. Ebenso finden aber auch die Verbindungen mit vier- und fünfwertigen Centralatomen eine leichte Erklärung.

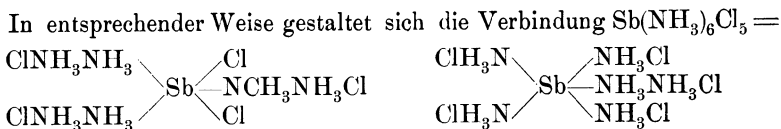
Von den mit vierwertigem Centralatom sind bekannt:



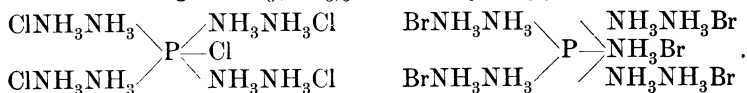
Für Si und Sn sind vorher vier Hauptvalenzen und keine Nebenvalenzen festgestellt worden. Wir können deshalb annehmen, dass entsprechend der Form des Kohlenstoffatoms die Anordnung der Valenzen sein wird. Das Gleiche können wir für das Platinatom ableiten. Es ergeben sich also folgende Anordnungen:



Die Annahme, dass die vierte Hauptvalenz sich alsdann von den drei übrigen unterscheidet, entbehrt der Begründung; denn wir wissen ja auch vom Kohlenstoff, einem der am besten untersuchten Elemente, dass die vierte Valenz sehr wohl durch die Substituenten an den anderen Valenzen verdeckt werden kann, wenn diese eine geeignete Grösse besitzen. Als Beispiel sei die schwierige Darstellung des Tetraphenylmethans erwähnt, ja das Triphenylmethyl Gomberg's ist ebenfalls ein Beispiel dafür, dass sogar eine Valenz frei bleiben kann, wenn nur die übrigen anwesenden Substituenten eine hinreichende Raumerfüllung besitzen.

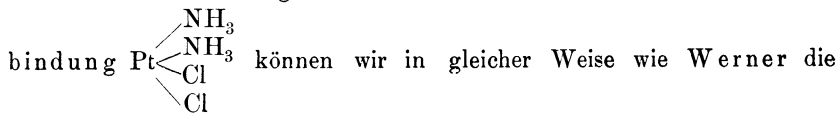


sowie die Verbindungen $\text{PCl}_5(\text{NH}_3)_3$ oder $\text{PBr}_5(\text{NH}_3)_3$



Während diese und andere Verbindungen sich nicht, wie es die Werner'sche Theorie fordert, auf die Oktaëderform zurückführen lassen, sind dieselben nach meiner Auffassung sehr leicht verständlich, ohne dass wir die gewohnten Anschauungen über die Valenzen, wie sie sich auch aus anderen Verbindungen ergeben, zu verlassen brauchen.

Für die Darstellung der beiden isomeren Formen der Ver-



räumliche Anordnung zu Hilfe nehmen. Blomstrand und Cleve bezw. auch Jörgensen suchten dieselben auf folgende Weise zu erklären:

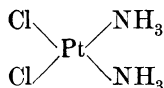


Platosaminchlorid,

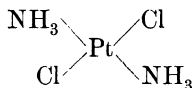
Platosemidiaminchlorid,

während Werner¹⁾ folgendermassen formulirt:

¹⁾ A. Werner, Zeitschr. anorg. Ch. 8, 184, 1895.



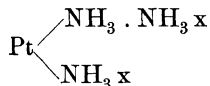
Platosemidiaminchlorid.



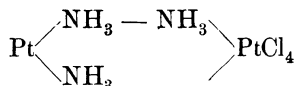
Platosaminchlorid.

Um es nach meiner Auffassung ganz richtig darzustellen, müsste noch eine Bindung zwischen den beiden NH_3 -Resten angenommen werden.

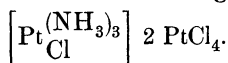
Platomonodiaminsalze, welchen nach Blomstrand und Jörgensen die Formel



zugeschrieben wird, sollte nach Werner's Auffassung als Salze zweiwerthiger Basen mit Platinchlorid eine Verbindung

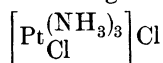


bilden. Sie verhalten sich jedoch wie zweisäurige Basen und geben das Salz

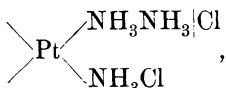


Hierin vermag ich aus den vorerwähnten Gründen keine der Blomstrand-Jörgensen'sche Formulirung entgegenstehende Thatsache zu erkennen.

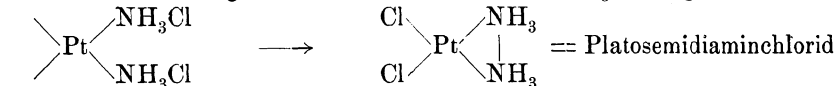
Substituirt man in der Verbindung



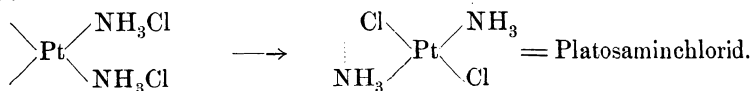
ein Ammoniakmolekül durch einen Säurerest, bezw. entfernt man ein Ammoniakmolekül, so entstehen die vorerwähnten Verbindungen Platosemidiamin- und Platosaminsalze. Hierbei gehen wir nach meiner Auffassung aus von



das sich dann umlagert nach Herausnahme eines NH_3 in folgender Weise:



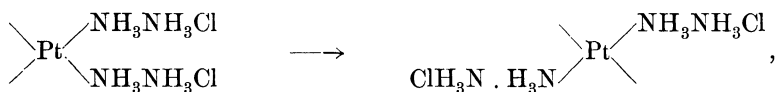
oder



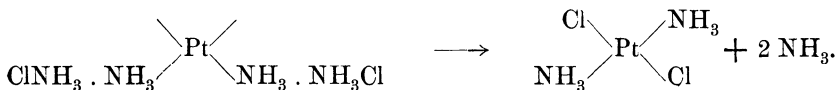
Hiernach erscheint die Bildung des Platosemidiaminchlorid als die einfachere.

Platosaminchlorid entsteht aus Platodiaminchlorid $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ durch Erhitzen. Wir können annehmen, dass sich bei dem Erhitzen die beiden

Gruppen $\text{NH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ in ihren Bewegungen hindern, dass also vorher folgender Platzwechsel stattfindet:



und diese letztere Verbindung sich dann zu Platosaminchlorid umsetzt:



Wie aus vorstehendem ersichtlich ist, wurden bei dieser neuen Ableitung sowohl Theile der Blomstrand-Cleve-Jörgensen'schen Auffassung als auch der von Werner benützt. Dank der vorzüglichen Arbeiten jener und anderer hierbei beteiligten Forscher ist es auf diese Weise möglich gewesen, eine, wie ich hoffe, für alle Theile befriedigende Lösung zu finden, die ohne den Boden der Valenzlehre zu verlassen durch entsprechende Erweiterung und Berücksichtigung der auf organischem Gebiete gemachten Erfahrungen allen Thatsachen nach Möglichkeit gerecht wird.

Es bliebe noch zu erörtern, warum bei den meisten dieser Verbindungen die Zahl 6 ein Maximum der eingetretenen Ammoniakreste bildet, während für Pyridin derselbe nur bei den Verbindungen CuBr_2 , CdBr_2 und CdJ_2 erreicht wird, und für Chinolin der Maximalwerth 4 ist in den Verbindungen mit CuCl_2 und CoCl_2 ¹⁾.

Wie die Erscheinungen bei Pyridin und Chinolin lehren, spielen hierbei die Raumverhältnisse eine hervorragende Rolle. Je grösser das Molekül, um so geringer sind die Aussichten zur Erreichung der Maximalzahl, und man kann ruhig annehmen, dass auch die Sechszahl in der räumlichen Anordnung der Valenzen und dem Einflusse der vorhandenen Substituenten begründet ist.

Kurz erwähnt seien noch die Auffassungen von Peter Klason²⁾.

Nach Jörgensen soll es nur ein Platinammoniakchlorür, $\text{Pt} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_3\text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$,

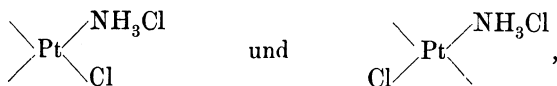
zwei Platinammoniakchlorüre, $\text{Pt} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_3\text{NH}_3\text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$ und $\text{Pt} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_3\text{Cl} \\ \diagdown \text{NH}_3\text{Cl} \end{array}$ und ein

Platintriammoniakchlorür, $\text{Pt} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_3\text{NH}_3\text{Cl} \\ \diagdown \text{NH}_3\text{Cl} \end{array}$, geben, während Klason experimentell nachweist, dass es mindestens zwei Platintriammoniakchlorüre

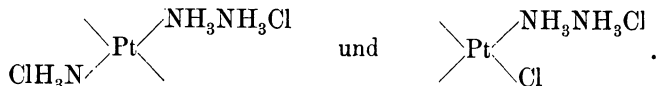
¹⁾ Vgl. F. Reitzenstein, Zeitschr. anorg. Ch. **18**, 263, 1898.

²⁾ P. Klason, Ber. **28**, 1477, 1895.

gebe, und dass in den Monammoniaken NH_3 zwei verschiedene Stellen einnimmt. Diese Thatsachen sind mit unserer Auffassung sehr wohl vereinbar:



sowie



Im übrigen existirt nach Jörgensen's Angabe¹⁾ nur ein Platomonodiaminchlorid.

Eine Kombination der verschiedenen Ansichten versuchte auch Kurnakow²⁾, die bereits S. 608 erwähnt wurde.

b) Doppelverbindung von organischen Basen mit Metallsalzen.

Ausser den bekannten Salzen der Platin-, Palladium- und Goldchlorwasserstoffsäure giebt es noch eine grosse Reihe von direkten Anlagerungsprodukten von organischen Basen an Metallsalze, bei denen sich mitunter die verschiedenartigsten Verhältnisse finden. Es ist wohl wenig wahrscheinlich, dass die Anzahl der sich anlagernden Basenmoleküle auch direkt ein Maass für die vorhandene Zahl der Nebenvalenzen ist, ebenso wenig wie dies für die Metallammoniakverbindungen Geltung hat. Immerhin ist es möglich, dieselben auf bestimmte Typen zurückzuführen. So gelang es z. B. für die Anlagerungsprodukte von Metallbasen an Silbernitrat nachzuweisen, dass die beständigeren Verbindungen immer der Formel $\text{AgNO}_3, 2 \text{Base}$ entsprechen³⁾. In ähnlicher Weise werden auch die betreffenden Verbindungen anderer Metallsalze auf bestimmte Typen zurückzuführen sein.

Nachstehend sei eine grössere Zahl von Beispielen gegeben, die zur weiteren ausführlichen und vielversprechenden Forschung einladen.

Nach der Zusammenstellung von A. Werner⁴⁾ vermögen folgende Elemente in der Form ihrer Chloride als Säureanhydride wirken zu können:

1. Einwerthige Elemente: Cu, Ag, Au.
2. Zweiwerthige Elemente: Pt, Pd, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Sn, Mg, Zn, Cd, Pb, Hg, Mo.

1) S. M. Jörgensen, Zeitschr. anorg. Ch. **19**, 114, 1899.

2) Kurnakow, Journ. pr. Ch. **52**, 490.

3) Vgl. W. Vaubel, Chemiker Ztg. **25**, 1901.

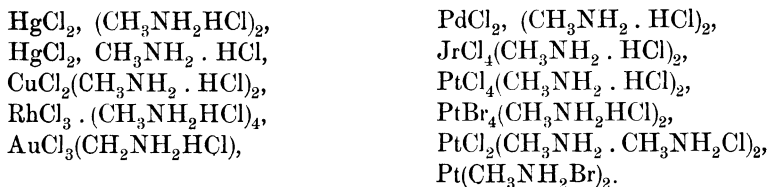
4) A. Werner, Zeitschr. anorg. Ch. **19**, 162 u. f., 1899.

3. Dreiwerthige Elemente: Au, Tl, Al, Jn, Mn, Cr, Fe, Jr, Rh, Os, Ru, Sb, Bi, As.

4. Vierwerthige Elemente: Pb, Sn, Pt, Pd, Jr, Os, Ru, Te.

Ausserdem giebt er eine ausführliche Zusammenstellung der bekannt gewordenen Verbindungen dieser Chloride.

Vom Methylamin sind mit Metallsalzen direkt ohne Anwesenheit von Säuren keine Verbindungen ausser der Platinverbindung, $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NBr})_2$, dem Platosomethylaminbromid bekannt, dagegen aber von Doppelsalzen:



Dimethylamin verhält sich ähnlich. Erwähnt seien noch:
 $\text{SiFl}_4, 2 \text{C}_2\text{H}_7\text{N},$ $2 \text{SiFl}_4, 3 \text{C}_2\text{H}_7\text{N}.$

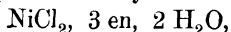
Von Trimethylamin seien angeführt:



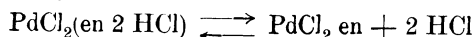
Aethyl-, Diäthyl- und Triäthylamin verhalten sich in gleicher Weise.

Von besonderem Interesse ist es, dass ebenso wie bei den Metallammoniakdoppelsalzen, den sog. Amminverbindungen, auch hier entsprechende Verhältnisse auftreten, wenn wir das Ammoniak durch ein Amin ersetzen. Die Dissociationsverhältnisse sind genau dieselben wie bei Aminen, deshalb ist es nicht nothwendig, hier darauf einzugehen.

Aethylendiaminverbindungen des Nickels und Palladiums sind von M. Kurnakow¹⁾ dargestellt worden. Dieselben unterscheiden sich ebenfalls in charakteristischer Weise. So ergiebt Nickelchlorür mit wenig Aethylendiamin eine blaue Verbindung, mit viel eine violettrothe. Letztere entspricht im krystall. Zustand der Formel



erstere ist anscheinend $\text{NiCl}_2, 2 \text{ en}$ in Lösung. Bei PdCl_2 haben wir es wohl mit der Reaktion



zu thun.

1) N. Kurnakow, Journ. Russ. Phys. Ges. (7) **31**, 688, 1899.

Anilin, $C_6H_5NH_2$, bildet folgende Molekularverbindungen:

$ZnSO_4$, 2 C_6H_7N ,	$SnCl_2$, 2 C_6H_7N ,
$HgCl_2$, 2 C_6H_7N ,	$SnCl_3$, 2 C_6H_7N ,
$HgCl$, C_6H_7N ,	$AsCl_3$, 3 C_6H_7N ,
3 $HgBr_2$, 2 C_6H_7N (?),	$SbCl_3$, 3 C_6H_7N ,
$HgBr_2$, 2 C_6H_7N ,	$SbCl_5$, 3 C_6H_7N ,
HgJ_2 , 2 C_6H_7N ,	$BiCl_3$, 3 C_6H_7N ,
$Hg(NO_3)_2$, 2 C_6H_7N ,	$BiOCl$, C_6H_7N ,
$Hg_2(NO_3)_2$, 2 C_6H_7N ,	$CoCl_2$, 2 C_6H_7N , 2 C_2H_5OH ,
$Hg(CN)_2$, 2 C_6H_7N ,	$NiCl_2$, 2 C_6H_7N , 2 C_2H_5OH ,
$CuCl_2$, 2 C_6H_7N ,	Ag_2SO_4 , 4 C_6H_7N , 2 H_2O ,
$CuSO_4$, 2 C_6H_7N ,	$AgNO_3$, 2 C_6H_7N ,
$CaCl_2$, 2 C_6H_7N ,	$TiCl_4$, 6 C_6H_7N ,
$MnCl_2$, 2 C_6H_7N ,	$FeCl_2$, 2 C_6H_7N ,
$NiCl_2$, 2 C_6H_7N ,	$CoCl_2$, 2 C_6H_7N ,
$PtCl_2$, 2 C_6H_7N ,	$PdCl_2$, 2 C_6H_7N .

o-Toluidin giebt überall dieselben Verhältnisse, soweit dies untersucht ist, ebenso verhält sich p-Toluidin.

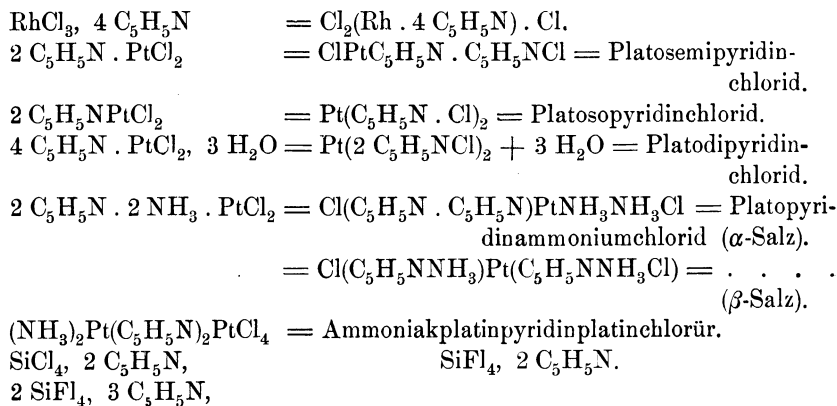
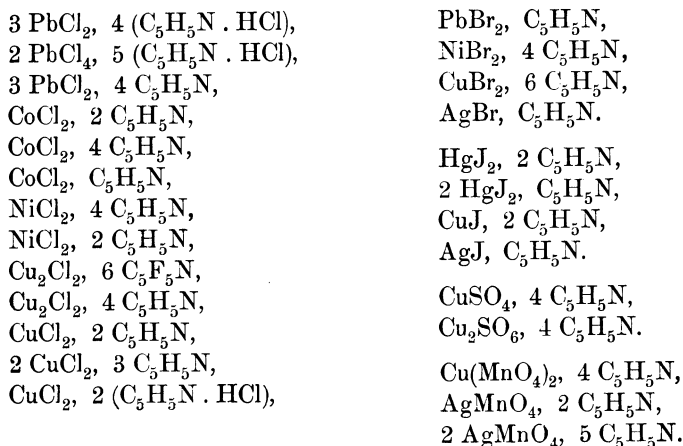
Auch Piperidin, $CH_2 \begin{array}{l} \diagup CH_2 - CH_2 \\ \diagdown CH_2 - CH_2 \end{array} NH$, liefert meist Verbindungen von dem Typus: 2 $C_5H_{11}N \cdot AgCl$.

Mit Pyrrol, $CH \begin{array}{l} \diagup CH \cdot CH \\ \diagdown CHNH \end{array}$, werden folgende Verbindungen erhalten:

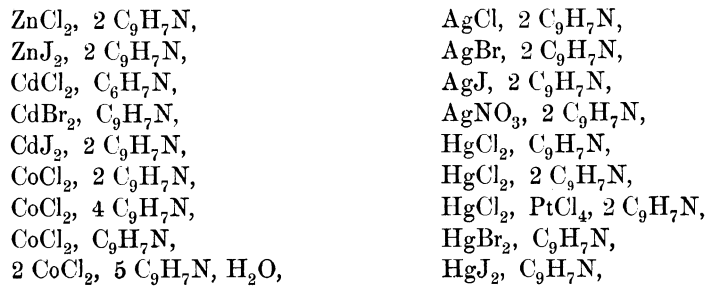
3 $CdCl_2$, 4 C_4H_5N ,	C_4H_5NClJ ,
2 $HgCl_2$, C_4H_5N ,	4 $(C_4H_5N) \cdot 4 HCNFe(Cl)_2$.

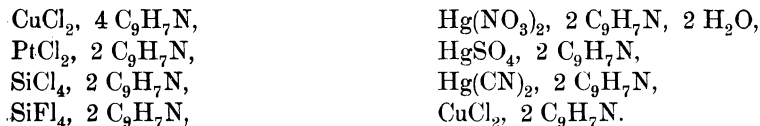
Vom Pyridin C_5H_5O , sind folgende Doppelverbindungen bekannt:

$C_5H_5N \cdot Cl_2$,	$CdBr_2$, 6 C_5H_5N ,
$C_5H_5N \cdot ClJ$,	$HgBr_2$, 2 C_5H_5N ,
$C_5H_5NClJ \cdot HCl$,	5 $PbBr_2$, 7 C_5H_5N ,
$(C_5H_5NBr_2)_2 \cdot HBr$,	
$CaCl_2$, 3 C_5H_5N ,	$C_5H_5N \cdot HJ$, J_6 ,
$ZnCl_2$, 2 C_5H_5N ,	$C_5H_5NHJ \cdot J_4$,
$ZnCl_2$, 2 $C_5H_5N \cdot 2 HCl$,	CdJ_2 , 2 C_5H_5N ,
$CdCl_2$, 2 C_5H_5N ,	CdJ_2 , C_5H_5N ,
$HgCl_2$, C_5H_5N ,	
2 $HgCl_2$, $C_5H_5N \cdot HCl$,	$AgNO_3$, 2 C_5H_5N ,
3 $HgCl_2$, 2 C_5H_5N ,	$AgNO_3$, 3 C_5H_5N ,
$HgCl_2$, 2 C_5H_5N ,	$Zn(MnO_4)_2$, 4 C_5H_5N ,
$PtCl_4$, 2 $(C_5H_5N \cdot HCl)$,	$Cd(MnO_4)_2$, 4 C_5H_5N ,
$PtCl_4$, 2 C_5H_5N ,	$Ni(MnO_4)_2$, 4 C_5H_5N ,



Chinolin, C₉H₇N, bildet folgende Doppelverbindungen:

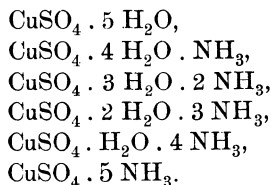




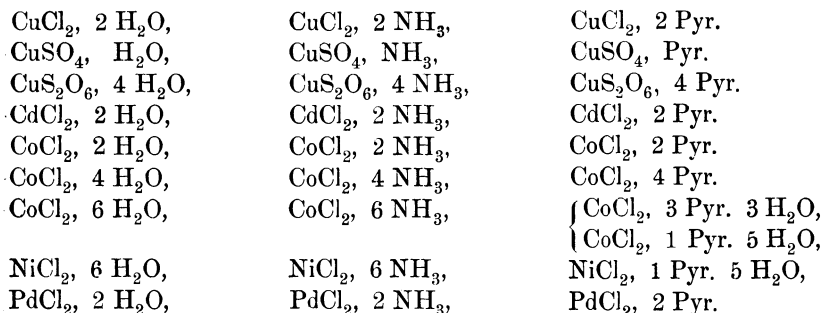
c) Krystallwasserverbindungen.

In gleicher Weise wie die Metallammoniakverbindungen, sowie die Metallammoniakbaseverbindungen auf das Vorhandensein der beiden Nebenvalenzen am Stickstoffatom zurückzuführen sind, so muss auch die Anlagerung von Krystallwasser durch die Anwesenheit von zwei bezw. vier Nebenvalenzen am Sauerstoffatom bedingt sein. Da sich hierbei H_2O an H_2O anlagern kann, so ist reichlich Gelegenheit gegeben zur Bildung von grösseren Reihen von H_2O -Theilen. Man kann also nicht und zwar ebensowenig wie beim NH_3 von der Zahl der eingetretenen Moleküle direkt auf die Zahl der Nebenvalenzen an dem anderen Rest schliessen.

Wie NH_3 und H_2O einander in molekularen Verhältnissen vertreten können, dafür giebt Mendelejeff¹⁾ ein drastisches Beispiel. Es existiren folgende Verbindungen von CuSO_4 .



Eine völlige Uebereinstimmung ergibt sich nach F. Reitzenstein²⁾ im Bau folgender Wasser-, Ammoniak- und Pyridinverbindungen:



Wie bereits bei der Besprechung des Wassers ausgeführt wurde, vermögen sich dessen Moleküle zu Komplexen zu vereinigen. In gleicher

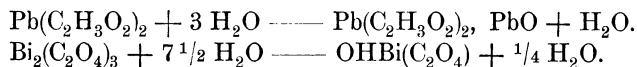
1) Mendelejeff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 4, 28, 1892. Grundlagen der Chemie.

2) F. Reitzenstein, Zeitschr. anorg. Ch. 18, 256, 1898.

Weise können sich ein oder mehrere Moleküle Wasser an andere anlagern und mit ihnen eine derartige Bindung eingehen, dass sie auch beim Umkrystallisiren an ihnen haften bleiben und mitunter erst durch verhältnissmässig hohe Temperaturen daraus verdrängt werden. Die Anlagerung von Krystallwasser hat Th. Salzer¹⁾ eingehend besprochen, und giebt er für den Krystallwassergehalt organischer Salze folgende Regeln:

1. Wenn eine einbasische Säure ausser dem neutralen Salz auch saure bildet, so ist die Zahl der aufgenommenen Krystallwassermoleküle mit zunehmendem Säuregehalt geringer. Natriumacetat enthält drei Moleküle Wasser, das saure bloss ein Molekül.

2. Die basischen Salze einer organischen Säure enthalten weniger Krystallwasser als die neutralen.



3. In den Salzen einer mehrbasischen Säure wächst die Zahl der aufgenommenen Krystallwassermoleküle in dem Maasse, als der Wasserstoff in COOH und SO₃H durch Metalle vertreten ist.

Bei ausgedehnteren Betrachtungen fand Salzer²⁾ weiterhin:

4. Die Zahl der Wassermoleküle in neutralen zweiwerthigen Metallsalzen von zweibasischen organischen Säuren wächst mit der räumlichen Entfernung der Karboxyle von einander.

5. Die neutralen Calciumsalze aller in m- oder p-Stellung substituirtten einbasischen Benzoësäurederivate binden mindestens 3 Mol. Krystallwasser, während jene der in o-Stellung substituirtten Säuren nur 2 Mol. Wasser binden.

Als Ausnahme erscheint vorerst die Anissäure und vielleicht einige Nitrosäuren.

Aehnliche Erscheinungen zeigt die Parakonsäure.

Ueber die Analogien in der Zusammensetzung der Calcium-, Strontium- und Baryumsalze, speciell auch bezüglich ihres Wassergehaltes stellte J. H. Kastle³⁾ eine Untersuchung an und glaubt folgenden Satz aufstellen zu können: Von den Calcium-, Strontium- und Baryumsalzen einer jeden Säure sind alle oder zwei Salze dieser Metalle in ihrer Zusammensetzung analog.

Es sei auch an dieser Stelle auf die bereits S. 287—293 besprochenen

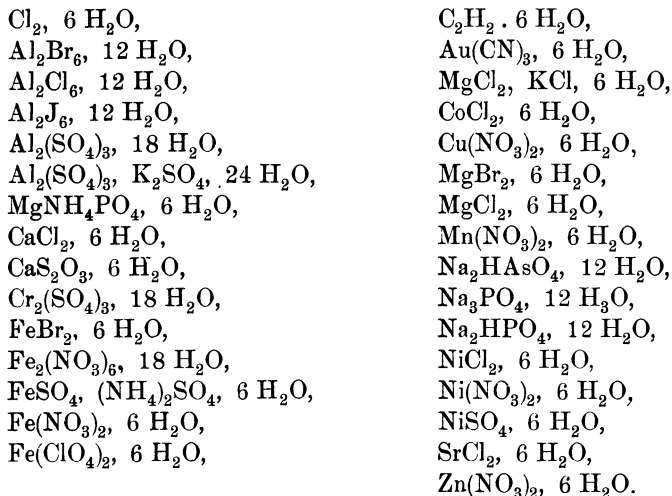
1) Th. Salzer, Liebig's Ann. **223**, 4; vgl. auch L. Sohneke, Zeitschr. f. Krystall. **14**, 442, 1888.

2) Th. Salzer, Pharm. Ztg. **44**, 367, 1896; Berichte **28**, 2033, 1895, **31**, 505, 1898.

3) J. H. Kastle, Americ. Chem. Journ. **19**, 281, 1897.

Hydrate des Chlorcalciums und Eisenchlorids hingewiesen, welche von H. W. Bakhuis Roozeboom¹⁾ untersucht wurden.

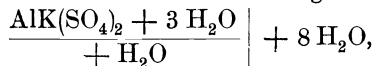
Erwähnung verdient noch die Erscheinung, dass sehr häufig die Sechszahl oder ein Vielfaches davon bei der Anzahl der Krystallwassermoleküle vertreten ist, so z. B.



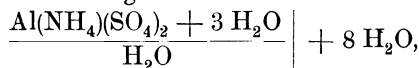
Doch giebt es natürlich auch hinreichend Ausnahmen.

Im Anschlusse hieran seien einige Versuche von W. Müller-Erbach¹⁾ erwähnt, aus denen sich für einige Alaune, sowie Zinkvitriol folgende Verhältnisse in betreff der Festigkeit der Bindung des Krystallwassers ergeben:

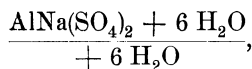
Kalialaun ist wahrscheinlich durch folgende Formel wiederzugeben:



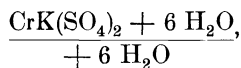
Ammoniakalaun in gleicher Weise durch



Natronalaun durch



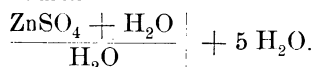
Chromalaun durch



¹⁾ H. W. Bakhuis-Roozeboom, Zeitschr. physik. Ch. **2**, 449, 513, 1888 **2**, 449, 513, 1888, **4**, 31, 1889, **10**, 477, 1892.

¹⁾ W. Müller-Erbach, Zeitschr. phys. Ch. **2**, 539, 1888.

Zinkvitriol durch



Es zeigt sich also hier eine verschiedenartige Bindung der einzelnen Wassermoleküle.

Die Dissociationsspannung der Hydrate des Chlorbaryums hat H. Lescoeur¹⁾ bestimmt. Er beobachtet folgenden Dampfdruck bei 100°:

Gesättigte Lösung ungefähr	66,4 cm
BaCl ₂ , 2 H ₂ O, kryst.	62,0 „
BaCl ₂ , 1,90 H ₂ O, verwittert	62,6 „
BaCl ₂ , 1,20 H ₂ O, „	61,5 „
BaCl ₂ , 0,94 H ₂ O, sehr verw.	27,2 „
BaCl ₂ , 0,18 H ₂ O (fast wasserfrei)	27,0 „

Es existiren also die bereits von Thomsen angegebenen beiden Hydrate BaCl₂, 2 H₂O und BaCl₂, H₂O. Ausserdem schliesst Lescoeur aus der Erscheinung, dass krystallisirtes Chlorbaryum die Uebersättigung der Chlorcalciumlösungen aufzuheben vermag, wobei CaCl₂, 6 H₂O, auskrystallisirt, dass auch ein wasserreicheres Hydrat BaCl₂, 6 H₂O existirt.

Derselbe Forscher hat noch eine ganze Reihe anderer Stoffe untersucht, über die in der Zeitschr. f. physik. Ch. **2**, 762, 1888 berichtet wurde. „Darnach bildet Jodsäure, HJO₃, kein anderes Hydrat wenigstens oberhalb 20° und geht ziemlich leicht mit einem relativen Dampfdruck von 0,56 in Anhydrid über. Borsäure bildet die Hydrate H₃BO₃ und HBO₂ bei 100°, letzteres hat einen äusserst kleinen Dampfdruck. Unter 15° scheint auch ein höheres Hydrat zu existiren. Arsensäure gab ziemlich verwickelte Verhältnisse. Durch Krystallisation erhält man einen Stoff, der höchstens 15% Wasser abgiebt, also nicht H₃AsO₄ sein kann, er entspricht annähernd der Formel H₄As₂O₇. Doch können übersättigte Lösungen mit noch weniger Wasser erhalten werden. In der Kälte kann man H₈As₂O₉ darstellen. Oxalsäure bildet das bekannte Hydrat C₂H₂O₄, 2 H₂O; bei niederer Temperatur sind Anzeichen eines wasserreicheren Hydrats vorhanden. Baryt existirt als H₂BaO₂, H₂BaO₂, H₂O und H₂BaO₂, 8 H₂O; das Gleiche gilt für Strontiumhydrat.“

Fernere wohl definirte Hydrate sind:

Chlorcalcium,	CaCl ₂ , 2 H ₂ O und CaCl ₂ , 6 H ₂ O,
Chlorstrontium,	SrCl ₂ , 2 H ₂ O und SrCl ₂ , 6 H ₂ O,
Chlorbaryum,	BaCl ₂ , H ₂ O und BaCl ₂ , 2 H ₂ O,
Chlornickel,	NiCl ₂ , 2 H ₂ O und NiCl ₂ 6 H ₂ O,

¹⁾ H. Lescoeur, Compt. rend. **90**, 684, 1880, **104**, 1511, 1887; Zeitschr. physik. Ch. Ref. **1**, 525, 1887.

Chlorkobalt,	$\text{CoCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CoCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$,
Bromnatrium,	$\text{NaBr}, 2 \text{H}_2\text{O}$,
Bromstrontium,	$\text{SrBr}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$,
Natriumkarbonat,	$\text{Na}_2\text{CO}_3, 10 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$,
Calciumnitrat,	$\text{CaN}_2\text{O}_6, 4 \text{H}_2\text{O}$; $\text{CaN}_2\text{O}_6, 3 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaN}_2\text{O}_6, 2 \text{H}_2\text{O}$,
Natriumsulfat,	$\text{Na}_2\text{SO}_4, 10 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$,
Calciumsulfat,	$\text{CaSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaSO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$,
Magnesiumsulfat,	$\text{MgSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4, 6 \text{H}_2\text{O}$,
Zinksulfat,	$\text{ZnSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$,
Kupfersulfat,	$\text{CuSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4, 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4, \text{H}_2\text{O}$
Kalialaun,	$\text{KAlS}_2\text{O}_8, 12 \text{H}_2\text{O}$ und $3 \text{H}_2\text{O}$,
Chromalaun,	$\text{KCrS}_2\text{O}_8, 12 \text{H}_2\text{O}$ und $6 \text{H}_2\text{O}$,
Ammoniakalaun,	$\text{NH}_4\text{AlS}_2\text{O}_8, 12 \text{H}_2\text{O}$ und $3 \text{H}_2\text{O}$,
Natriumphosphat,	$\text{Na}_2\text{HPO}_4, 13 \text{H}_2\text{O}$ und $7\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$,
Natriumarseniat,	$\text{Na}_2\text{HASO}_4, 13 \text{H}_2\text{O}$ und $7\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$,
Natriumacetat,	$\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}), 3 \text{H}_2\text{O}$ und $1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Anscheinend vereinigen sich auch viele Körper in wässriger Lösung innig mit den Molekülen des Lösungsmittels. Etwas Derartiges müssen wir z. B. für die stärkeren anorganischen Säuren annehmen, die sich unter grosser Wärmeentbindung mit Wasser vereinigen. Pickering¹⁾ und Mendelejeff haben auf diesem Verhalten die sog. Hydrattheorie aufgebaut, die aber bis jetzt wenig positive Ergebnisse geliefert hat.

Auch organische Verbindungen vereinigen sich mit den Molekülen des Wassers in der Lösung, denn auf andere Weise lassen sich wohl die Maxima der Dichten wässriger Lösungen von bestimmtem Gehalte an Essigsäure, Aceton und Aldehyd nicht erklären (S. 301 u. 302).

Von andern Körpern sind ebenfalls derartige Hydratbildungen bekannt geworden, wie z. B. Roozeboom²⁾ für Eisenchlorid und Chlorcalcium ausführlich nachgewiesen hat.

Ausser Wasser giebt es noch verschiedene andere Körper, die sich in der Art des Krystallwassers anlagern können, so z. B. Benzol in den Verbindungen $\text{AlCl}_3, 3\text{C}_6\text{H}_6$ und $3\text{SbCl}_3, 2\text{C}_6\text{H}_6$ u. s. w. In gleicher Weise vermögen sich Alkohole und Aether anzulagern. Während wir die Fähigkeit der Anlagerung der letzteren Verbindungen als auf der Mehrwerthigkeit des Sauerstoffatoms beruhend annehmen müssen, können wir diese Eigenschaft des Benzols nur auf die Möglichkeit der Umwandlung doppelter Bindungen oder centrischer in einfache zurückführen.

1) S. U. Pickering, Chem. News. **57**, 116, 1888.

2) H. W. Bakhuis-Roozeboom, Zeitschr. f. physik. Ch. **10**, 477, 1892.

d) Pikrinsäure-Verbindungen.

Eine eigenartige Klasse von Verbindungen sind die Pikrinsäureverbindungen. Die Anlagerungsfähigkeit der Pikrinsäure an so viele verschiedenartige Verbindungen beruht entweder auf dem Vorhandensein der NO_2 -Gruppen oder dem durch die Anwesenheit der Nitrogruppen eigenartig beeinflussten Hydroxyl. Die sich an die Pikrinsäure lagernden Verbindungen sind zum Theil ungesättigte organische Verbindungen, zum Theil solche, bei denen die Anwesenheit einer sog. Kernbindung die Möglichkeit der Anlagerung gewährt.

Die Pikrinsäure, das Trinitrophenol, $\text{C}_6\text{H}_2(2.4.6)(\text{NO}_2)_3(1)\text{OH}$, ist eine gelbe Verbindung, die etwas in Wasser löslich ist, leicht löslich aber in Aether, Alkohol, Benzol u. s. w., und einen Schmelzpunkt von $122,5^{\circ}$ besitzt. Sie ist, wie schon der Name sagt, eine Verbindung von säureartigem Charakter, bei der die schwach saure Hydroxylgruppe des Phenols durch die Nitrogruppen entsprechend verstärkt worden ist. Man erkennt die Pikrinsäure an ihrem bitteren Geschmacke und an der geringen Löslichkeit ihres Kaliumsalzes. Durch Cyankalium wird ihre wässrige Lösung roth gefärbt. Sie selbst färbt Seide und Wolle gelb an.

Die Pikrinsäure bildet einmal salzartige Verbindungen, welche ihren Metallsalzen

$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{ONH}_4$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OK}$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{ONa}$, $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}]_2\text{Mg}$ u. s. w. entsprechen, die sich zum Theil durch besondere Explosibilität auszeichnen.

Ausserdem kennt man aber noch eine ganze Reihe von Verbindungen der Pikrinsäure mit organischen Substanzen, die man wohl hauptsächlich als molekulare Doppelverbindungen ansehen muss.

Von diesen Verbindungen der Pikrinsäure mit organischen Körpern seien folgende erwähnt:

1. Pikrinsäure und aromatische Kohlenwasserstoffe.

Pikrinsäure, Benzol, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, C_6H_6 , Schmelzpunkt $85-90^{\circ}$.

Pikrinsäure, 1.2.3.4-Tetramethylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$, Schmelzpunkt $92-95^{\circ}$.

Pikrinsäure, Pentamethylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_5$, Schmelzpunkt 131° .

Pikrinsäure, Hexamethylstilben, $2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}$, C_6H_6 , Schmelzpunkt 123° .

Pikrinsäure, Naphtalin, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, C_{10}H_8 , Schmelzpunkt 149° .

Pikrinsäure, Anthracen, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, Schmelzpunkt 138 .

Pikrinsäure, Phenanthren, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, Schmelzpunkt 143 bis 145° .

2. Pikrinsäure und Phenole.

Pikrinsäure, Phenol, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, C_6H_5OH , Schmelzpunkt 53° .

Pikrinsäure, α -Naphthol, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, $C_{10}H_7OH$, Schmelzpunkt 189 bis 190° .

Pikrinsäure, β -Naphthol, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, $C_{10}H_7OH$, Schmelzpunkt 155° .

3. Pikrinsäure und organische Basen.

Pikrinsäure, Aethylamin, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, $C_2H_5NH_2$, Schmelzpunkt 165° .

Pikrinsäure, Propylamin, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, $C_3H_7NH_2$, Schmelzpunkt 135° .

Pikrinsäure, Guanidin, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, CH_5N_3 , schmilzt nicht bei 280° .

Pikrinsäure, Kreatinin, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, $C_4H_7N_3O$, Schmelzpunkt ca. 240° .

Pikrinsäure, Kreatinin und Kaliumpikrat entsteht durch Zusatz einer alkoholischen Pikrinsäurelösung zu Hundeharn.

Pikrinsäure, Harnstoff, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, CH_4N_2O , Schmelzpunkt 142° .

Pikrinsäure, Asparagin, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, $C_4H_8N_2O_3$, zersetzt sich bei 180° .

Pikrinsäure, Semikarbazid, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, $CH_2CONHNH_2$, Schmelzpunkt 166° .

Pikrinsäure, Anilin, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, $C_6H_5NH_2$, zersetzt sich bei 165° .

Pikrinsäure, p-Toluidin, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, $C_6H_4NH_2CH_3$, Schmelzpunkt 169° .

Pikrinsäure, o-Nitrobenzylamin, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, $C_6H_4NO_2CH_2NH_2$, Schmelzpunkt $206-208^\circ$.

Pikrinsäure, Tribenzylamin, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, $(CH_2C_6H_5)_3N$, Schmelzp. —.

Pikrinsäure, α -Naphthylamin, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, $C_{10}H_7NH_2$, Schmelzpunkt 161° .

Pikrinsäure, β -Naphthylamin, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, $C_{10}H_7NH_2$, Schmelzpunkt 195° .

Die Wahl des Lösungsmittels zur Darstellung der Pikrate richtet sich ganz nach der Löslichkeit der Bestandtheile und des Pikrates. Man wird wohl immer so zu wählen haben, dass die Pikrinsäureverbindung in der betreffenden Flüssigkeit möglichst wenig löslich ist.

Die Pikrinsäureverbindungen werden ihrer charakteristischen Eigenschaften wegen häufig zur Identificirung des einen oder andern Körpers benutzt.

In Lösung sind die Pikrinsäureverbindungen meist gespalten, wie auch die nachfolgende Untersuchung zeigt.

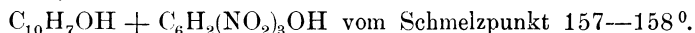
Ueber das kryoskopische Verhalten der Pikrate machen G. Bruni und R. Carpené¹⁾ nähere Mittheilungen. Ihre Untersuchungen ergaben, dass alle Pikrate von Verbindungen nichtbasischer Natur völlig in Pikrinsäure und die entsprechende Komponente dissociirt sind;

1) G. Bruni, u. R. Carpené, Gazz. chim. ital. **28**, II, 71, 1898.

auch die Pikrate schwacher Basen sind selbst in höherer Konzentration vollständig gespalten; nur diejenigen stärkerer Basen befinden sich in einem von der Konzentration abhängigen Dissociationszustand. Gar nicht dissociirt sind die Pikrate einiger starker Basen wie einiger substituierter Induline und Granatonine. Andere dieser Derivate sind jedoch theilweise dissociirt, was darauf hindeutet, dass die Stärke dieser Basen, die übrigens noch nicht untersucht zu sein scheint, nicht allein massgebend ist.

Eine rein theoretische Abhandlung über die Reaktion zwischen Pikrinsäure und β -Naphthol in der wässerigen Lösung hat B. Kuriloff¹⁾ veröffentlicht. Hierbei hat sich ergeben, dass die Pikrinsäure und das β -Naphtholpikrat in der wässerigen Lösung denselben Grad der elektrolytischen Dissociation besitzen oder anders ausgedrückt, dass Zusatz des β -Naphthols keinen Einfluss auf die elektrolytische Dissociation der Pikrinsäure ausübt. Weiterhin giebt Kuriloff noch folgende Beobachtungen:

- Wenn man Pikrinsäure mit β -Naphthol in Pulverform mischt, so beobachtet man schon bei gewöhnlicher Temperatur den Uebergang der gelben Farbe der Pikrinsäure in die rothe der Verbindung. Aus einer Lösung der Bestandtheile in Aether oder in Benzol krystallisirt die Verbindung in nadelförmigen, intensiv rothen Krystallen aus. Zur Darstellung der reinen Verbindung löst man äquivalente Mengen Pikrinsäure und β -Naphthol in Aether und vermischt die Lösungen. Die weitere Untersuchung ergab, dass nur ein Verhältniss zwischen Pikrinsäure und β -Naphthol möglich ist, nämlich folgendes:



Auch das System Pikrinsäure-Benzol ist ausführlich von Kuriloff studirt worden, während über Pikrinsäure- β -Naphthol auch noch von Behrend Versuche angestellt wurden. Ueber dessen Arbeit ist bereits vorher berichtet worden bei Besprechung der Löslichkeitsverminderung durch Zusatz gleichartiger Stoffe (S. 315 u. 316).

e) Halogen- und Halogenwasserstoffanlagerungen.

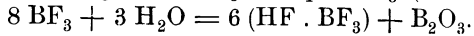
Es giebt eine grosse Zahl von Verbindungen, bei denen eine direkte Anlagerung von Halogenen möglich ist. Ein Theil derselben ist bereits vorher besprochen worden; andere werden nachstehend wiedergegeben. Die Existenzmöglichkeit dieser Verbindungen ist begründet durch das Vorhandensein von mindestens zwei Nebenvalenzen bei einer Hauptvalenz bei den Halogenen.

Fluor bezw. Fluorwasserstoffsäure oder Fluormetalle

¹⁾ B. Kuriloff, Zeitschr. physik. Ch. **23**, 90, 1897, **23**, 671, 1897, **24**, 441, 1897, **24**, 697, 1897.

bilden folgende Doppelverbindungen, die als Molekularverbindungen angesehen werden können:

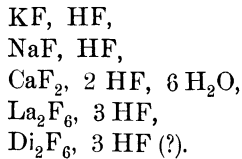
1. $\text{HF} \cdot \text{BF}_3$; $\text{MF} \cdot \text{BF}_3$; $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{BF}_3$ (sehr beständig);



Beim Erhitzen der Fluorbormetalle entweicht BF_3 .

2. 2HF , SiF_4 .

3. HF-Fluormetalle.



„In völlig wasserfreier Fluorwasserstoffsäure lösen sich Fluorammonium und die Fluorsalze von K, Na, Rb, Tl, Cr und U unter meist heftiger Einwirkung, auch Fluorwasserstoffkalium löst sich heftig wirkend. Fluorlithium, -Baryum, -Silber, auch Kryolith zischen dabei stark, aber lösen sich nicht. Fluorcalcium, die Fluorsalze von Mg, Al, Ce, Zn, Cd, Mn, Fe, Ni, Co, Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Hg lösen sich nicht und zeigen auch keine Einwirkung.“

4. Fluordoppelsalze. „Die Verbindungen elektro-negativer Metalle mit Fluor, wie die des Aluminiums, Thoriums, Zirkoniums, Siliciums, Titans, Tantals, Wolframs, Niobs, Chroms, Urans, Antimons, Zinns, Eisens, vereinigen sich mit elektropositiven Fluormetallen zu meist krystallisierbaren Doppelsalzen. Auch Fluorberyllium und Magnesium vereinigen sich mit Fluoralkalimetallen.“

MgF_2 , NaF ,

Al_2F_6 , 4 KF ,

Al_2F_6 , 3 NaF (Chiolith),

Al_2F_6 , 4 NaF (Chodneffit),

Al_2F_6 , 6 NaF (Kryolith),

ZrF_4 , KF , H_2O ,

ZrF_4 , 2 KF ,

2 ZrF_4 , 5 NaF ,

2 ZrF_4 , 3 BaF_2 , 2 H_2O (?),

TiF_4 , 2 KF , H_2O ,

TiF_4 , 2 NaF ,

MgCl_2 , KCl , 6 H_2O (Karnallit),

(MgBr_2 , 2 KBr , 6 H_2O),

TiF_4 , 3 NaF , HF ,

TiF_4 , SrF_2 , 2 H_2O ,

TiF_4 , CaF_2 , 3 H_2O ,

TiF_4 , MgF_2 , 6 H_2O ,

TaF_5 , 2 NH_4F ,

TaF_5 , 2 KF ,

TaF_5 , 2 NaF , H_2O ,

TaF_5 , 3 NaF ,

NbF_5 , 2 KF ,

MnF_4 , 2 KF .

Von weiteren Halogen- und Halogensalzanlagerungen seien noch erwähnt :

Caesiumchlorid giebt nach den Untersuchungen von H. L. Wells¹⁾ mit Bromwasser einen glänzenden gelben Niederschlag von CsClBr_2 . Folgende ähnliche Verbindungen wurden noch erhalten:

- CsJ_3 , schwarz, Pulver braun.
 CsBrJ_2 , dunkelrothbraun, Pulver dunkelroth.
 CsBr_2J , cherryroth.
 CsClBrJ }
 CsBr_3 } gelbroth, zunehmend gelber.
 CsClBr_2 }
 CsCl_2J , orange.
 CsCl_2Br , hellgelb.

Alle diese Verbindungen verlieren an der Luft Halogen, am langsamsten die Jodverbindungen. CsCl_3 konnte nicht erhalten werden.

Beim Kalium ist nur das unbeständige KJ_3 bekannt; dagegen bei Thallium nach V. Thomas²⁾ noch die Verbindungen TlCl_3 , $4\text{H}_2\text{O}$, TlCl_2Br , $4\text{H}_2\text{O}$, $\text{TlCl}_3 \cdot \text{HCl}$, $\text{TlBr}_3 \cdot \text{HBr}$ u. s. w.

Weiterhin sind Anlagerungsprodukte von JCl_3 bekannt bei den Chloriden der Alkalimetalle, vom Ammonium, Magnesium³⁾. Die des Rubidiums, Caesiums, Natriums und Lithiums stellten Wells und Wheeler⁴⁾ dar. Die betreffenden Salze besitzen die Formel



Weitere dem Magnesiumtypus entsprechenden derartigen Salze wurden von R. F. Weinland und Fr. Schlegelmilch⁴⁾ dargestellt von den Chloriden von Be, Ca, Sr, Zn, Ni, Co, Mn. Dagegen konnten Verbindungen des Jodtrichlorids mit Chloriden dreiwertiger Metalle, wie Al, Fe, Cr, Bi nicht beobachtet werden, ebenso nicht bei Ba, Hg, Cu, Pb.

Nach den Ansichten von Wells und Wheeler, G. Oddo⁵⁾ und R. F. Weinland und Fr. Schlegelmilch handelt es sich hierbei um direkte Anlagerungsprodukte. Hierfür spricht z. B., dass den Jodtrichlorid-doppelsalzen mit Tetrachlorkohlenstoff Jodtrichlorid entzogen werden kann. Sie erscheinen also entsprechend den Chlorauraten oder Fluorboraten als Salze einer Säure HJCl_4 , d. h. es sind Chlorjodide, und sind demgemäss vom dreiwertigen Jod die Chlorderivate beständiger als die Sauerstoff-derivate.

1) H. L. Wells, Amer. Journ. of Sc. **43**, 17, 1892; Zeitschr. physik. Ch. **9**, 521, 1892; vgl. hierzu Jørgensen, Journ. pr. Ch. (2) **2** 347; Johnson, Chem. Soc. Journ. **1873**, 349.

2) V. Thomas, Compt. rend. **134**, 545, 1902.

3) Frihol, Journ. Pharm. **25**, 431, 506, 1839; H. L. Wells u. H. L. Wheeler, Zeitschr. anorg. Ch. **2**, 255, 1892; vgl. auch H. Erdmann, Arch. Pharm. **232**, 30, 1894.

4) R. F. Weinland und Fr. Schlegelmilch, Zeitschr. anorg. Ch. **30**, 134, 1902.

5) G. Oddo, Chem. Centralbl. **1901**, II. 905; Gazz. chim. ital. **31**, II. 151.

Weitere Jodadditionsprodukte kennt man von den Alkaloiden. Nach den Untersuchungen von A. B. Prescott und H. M. Gordin¹⁾ bilden gewisse Alkaloide beim Vorhandensein eines Ueberschusses von Jodjodkaliumlösung bestimmte Jodderivate, bei denen der grösste Theil des Jodes nur locker gebunden ist. Als Beispiele seien gegeben:

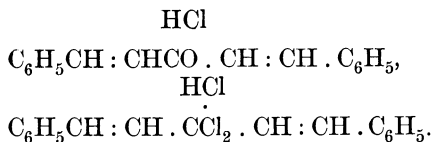
Atropinennejodid,	$C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HJ \cdot J_8$,
Strychninheptajodid,	$C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HJ \cdot J_6$,
Brucinheptajodid,	$C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot HJ \cdot J_6$,
Akonitinheptajodid,	$C_{33}H_{34}NO_{12} \cdot HJ \cdot J_6$,
Morphintetrajodid,	$C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HJ \cdot J_3$,
Emetinooctojodid,	$C_{28}H_{40}N_2O_5 \cdot HJ \cdot J_7$.

Aehnlich wie Prescott und Gordin höher jodirte Derivate darstellen, erhält C. Kippenberger²⁾ niedriger jodirte auf etwas andere Weise.

Nach den Beobachtungen von A. v. Baeyer und V. Villiger³⁾ reagirt das Ketochlorid des Dibenzalacetons



mit allen möglichen Verbindungen sehr energisch. Sehr merkwürdig ist die Gelbfärbung mit Salzsäure, welche auf der Bildung einer sehr unbeständigen Salzsäureverbindung beruht. Es erhebt sich hierbei die Frage, ob etwa die beiden Chloratome im Dibenzalacetone die Rolle eines Sauerstoffatoms spielen. Es würden dann das rothe Chlorhydrat des Dibenzalacetons und das gelbe des Ketochlorids in folgender Beziehung zu einander stehen:



Immerhin kommt das Vorhandensein der Doppelbindung noch in Betracht, so lange nicht weitere bindende Analogieschlüsse gestattet sind. Doch muss darauf hingewiesen werden, dass für das salzsaure Dibenzalacetone nach den Untersuchungen von v. Baeyer und Villiger die Formel



ausgeschlossen erscheint.

1) A. B. Prescott u. H. M. Gordin, Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 329, 706, 1898, **21**, 231, 1898; Pharm. Arch. **1**, 121, 1898.

2) C. Kippenberger, Zeitschr. analyt. Ch. **34**, 294, 1895, **35**, 10, 407, **422**, 659, 1896, **38**, 230, 280, 1899.

3) A. v. Baeyer u. V. Villiger, Ber. **34**, 2695, 1901.

4. Mittel zur Aufklärung des Bindungsverhältnisses.

Der grossen Mannigfaltigkeit der Molekularverbindungen entsprechend lassen sich keine einheitlichen Methoden aufstellen, nach welchen es möglich ist, für alle derartigen Körper die betreffenden Bindungsverhältnisse aufzuklären. Für die in fester Form existirenden zahlreichen Molekularverbindungen wird zunächst die Konstanz der Zusammensetzung massgebend sein. Dann folgt die Frage der Molekulargrösse und schliesslich die Versuche zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse. Hierin sind erhebliche Fortschritte noch nicht zu verzeichnen und nur ein ganz systematisches Vorgehen vermag hier Wandel zu schaffen. So lange die Valenzverhältnisse der einzelnen Elemente noch nicht sicher gestellt sind, sind wir nur auf Analogieschlüsse angewiesen.

Nachstehend seien noch einige Methoden besprochen, die je nach der Art der Bindungsverhältnisse und den betreffenden Molekülen verschiedenartig sind.

Die Geschwindigkeit der Entwässerung könnte bei Hydraten in Frage kommen. Im allgemeinen beginnt dieselbe ja mit grösserer Geschwindigkeit, um entsprechend der geringer werdenden Dampftension ebenfalls abzunehmen. Bei einigen zeigt sich hierbei jedoch ein deutlicher Sprung, z. B. beim $\text{BaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, bei dem die Entwässerung zuerst rasch, vor der Erreichung der Zusammensetzung $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ jedoch langsam vor sich geht.¹⁾ Bei andern, besonders den wasserreichen Hydraten zeigt sich dieser scharfe Sprung nicht, sondern findet ein allmäliger Uebergang statt.

Ein anderes Mittel zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse liegt bei Hydraten bezw. auch bei Ammoniakverbindungen in der Bestimmung der Dampftension. Diese Methode hat leider nur den Nachtheil, dass sie bei dem Vorhandensein mehrerer Moleküle Hydratwasser bezw. Ammoniak keinen Aufschluss darüber giebt, welches der einzelnen Moleküle H_2O oder NH_3 die grösste Wirkung giebt, mit andern Worten, welches als fester gebunden angesehen werden kann und welches nicht.

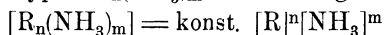
Von der Bestimmung der Dampftension bei den komplexen Ammoniaksalzen in Lösung hat W. Gaus²⁾ Gebrauch gemacht. „Man setzt einfach zu wässrigen Ammoniaklösungen von bekanntem Gehalte und bekanntem Ammoniakpartialdrucke die verschiedenen zu untersuchenden Metallsalze hinzu, soweit sie keine bleibenden Niederschläge bilden, und bestimmt die Ammoniakpartialdrucke; die Erniedrigung des Druckes gegenüber dem Ammoniakdrucke reiner Ammoniaklösung giebt uns dann ein Maass für die Neigung der Kationen, Am-

1) Th. W. Richards, Zeitschr. anorg. Ch. **17**, 167, 1898.

2) W. Gaus, Zeitschr. anorg. Ch. **25**, 237, 1900; vgl. auch S. 721.

moniak zu addiren. Bei dieser Art, die Stabilität der Ammoniakkomplexe zu messen, ist gegenüber den Hydraten noch der Vortheil, dass Ammoniakkomplexe mit Anionen seither nicht bekannt sind, während Hydrate sowohl von Kationen wie von Anionen existiren.“

Eine unbedingte Vergleichbarkeit der verschiedenen Werthe ist aber ausgeschlossen, denn bei der Diskussion der Fragen bleibt die Reihenfolge der Salze nach ΔD , d. i. den Dampfdruckdepressionen geordnet, die gleiche, wenn wir die ΔD -Werthe aus andern, unter sich äquivalenten Salzkonzentrationen bestimmen würden, und für die Frage, wie hängt NH_3 -Tension und Salzkonzentration zusammen, ergibt sich Folgendes: „Das Guldberg-Waage'sche Massenwirkungsgesetz lehrt, dass für einen Komplex des Typus $\text{R}_n(\text{NH}_3)_m$ die Bildung des Komplexes:



proportional der m -ten Potenz der NH_3 -Konzentration und der n -ten Potenz des Radikals R ist, wobei die Symbole $[\]$ die Konzentrationen der betreffenden Stoffe bedeuten. Bei gleicher NH_3 -Konzentration hängt dies also nur von $[\text{R}]^n$ ab. Man ersieht daraus, dass nur für solche Stoffe die äquivalente Konzentration von R vergleichbar ist, für die auch n den gleichen Werth besitzt, also z. B. nicht für Komplexe wie $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$ “ und $\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_3$ “, wo im ersten Falle $n = 1$, im zweiten $n = 2$ ist.“

„Die Vergleichbarkeit ist mit andern Worten bei äquivalenten Konzentrationen der Komplexkomponenten nur vollständig, wenn die Komplexe von gleichem Typus sind. Durch Variation der Salz- und NH_3 -konzentration wird sich der Typus gemäss dem Massenwirkungsgesetz ermitteln lassen.“

R. Abegg und H. Riesenfeld¹⁾, welche diese Untersuchung weiter ausdehnten, fanden, dass Halogenlithiumsalze eine Verminderung des Dampfdruckes bewirken, während dies bei den übrigen Halogenalkalisalzen umgekehrt ist. Es scheint also, als ob die Grösse der Anlagerung von Lithiumhalogen an Ammoniak diejenige der Zurückdrängung der elektrolytischen Dissociation des Ammoniumhydrats überwiege und demgemäss eine Verminderung statt eine Vermehrung des Dampfdruckes herbeiführe.

Für die Mehrzahl der Salze ist die Erhöhung des Partialdruckes eine lineare Funktion der Salzkonzentration. Nach dem Werthe der molekularen Partialdruckerhöhung

$$\Delta E < 2,3 \text{ und } > 3,5$$

lassen sich die verschiedenen Salze in zwei Gruppen ordnen. Die mit geringerer Erhöhung enthalten ausschliesslich einwerthige Anionen. Zur andern Gruppe gehören die Salze mit mehrwerthigen und den folgenden

1) R. Abegg u. H. Riesenfeld, Zeitschr. physik. Ch. **40**, 84, 1902.

einwerthigen Anionen: OH' , F' , BO_2' , $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_3'$, HCO_2' , ClO_3' , BrO_3' und JO_3' .

Wie auch Konowalow¹⁾ gefunden hat, lassen sich die Kationen und die Anionen hinsichtlich der Erhöhung des Partialdruckes in die folgende Reihe ordnen:



Weiterhin wurde von Abegg und Riesenfeld ein Vergleich mit dem von Rothmund²⁾ hinsichtlich der Löslichkeiterniedrigung des Ammoniaks durch die verschiedenen Salze erhaltenen Resultate durchgeführt und ziemliche Uebereinstimmung erhalten. Bei LiCl , bei dem grössere Abweichungen vorhanden sind, reagiren offenbar beide Ionen mit NH_3 .

Zur Unterscheidung chemischer und physikalischer Aenderungen wurden die Temperaturkoeffizienten der Löslichkeiterniedrigung bestimmt. Für die Nitrate erwiesen sich dieselben ziemlich konstant, für die Chloride veränderlich, woraus zu entnehmen ist, dass Cl' sich mit NH_3 chemisch umsetzt. Diese Wechselwirkung scheint zur Elektroaffinität in der Beziehung zu stehen, dass sie mit abnehmender Elektroaffinität zunimmt.

Zur Untersuchung von Mischkrystallen wendet E. Sommerfeld³⁾ die Bestimmung der Lösungswärme an. Da bei der Bildung eines Mischkrystalls aus seinen Komponenten keine Kontraktion oder Ausdehnung stattfindet, so muss die auftretende Bildungswärme der Aenderung der Gesamtenergie der Bestandtheile gleich sein. Diese Bildungswärme lässt sich leicht als Differenz der Lösungswärmen des Mischkrystalls und eines gleichprocentigen Konglomerats seiner Komponenten bestimmen.

„Es hat sich ergeben: 1. dass die Lösungswärme von Mischkrystallen ebenso wie ihre Löslichkeit im allgemeinen eine konstitutive Eigenschaft derselben ist, 2. dass thermochemische Beobachtungen bisweilen sich dazu eignen können, die einzelnen Typen krystallisirter Gemische zu unterscheiden (z. B. Eisenvitriol-Kadmiumsulfat im Gegensatz zu Kaliumsulfat-Ammoniumsulfat; 3. krystallisirte Gemische sind grösstentheils unter die physikalischen Gemische zu rechnen; zweifelhaft ist es indessen noch, ob auch anomale oder zum Zeolithtypus gehörige Mischungen hierher zu zählen sind; 4. daraus, dass die für Lösungen giltigen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung für krystallisirte Gemische zu Resultaten führen, die mit einander nicht im Einklang stehen, kann nicht geschlossen werden, dass Mischkrystalle überhaupt nicht vergleichbar seien mit physikalischen Gemischen, 5. die Zulässigkeit dieses Vergleichs geht vielmehr daraus genügend hervor, dass für physikalische Gemische giltige thermo-

1) Konowalow, Journ. russ. physik. chem. Ges. **31**, 910, 1900.

2) Rothmund, Zeitschr. physik. Ch. **33**, 401, 1900.

3) E. Sommerfeld, Neues Jahrbuch f. Mineralogie, Geologie und Paläontologie

dynamische Sätze zu Folgerungen führen, die durch das Experiment ihre exakte Bestätigung finden.“

Eines der beachtenswerthesten Mittel zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse ist das Verhalten der Molekularverbindungen gegenüber der elektrolytischen Zersetzung. Wie schon Hittorf bei der Untersuchung der Platinchlorwasserstoffsäure, H_2PtCl_6 , sowie der Platinchloridwasser Verbindung, $\text{H}_2\text{PtCl}_4\text{O}$, von dieser Methode Gebrauch gemacht hat, so sind ihm später andere darin gefolgt.

K. Hellwig (l. c.) untersuchte z. B. das Verhalten der Silberhalogen-doppelverbindungen und fand, dass das Silberhalogen an den zur Kathode wandernden Bestandtheil gebunden sei.

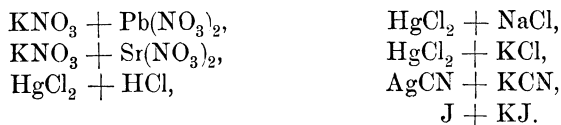
Wie E. Abel¹⁾ durch Untersuchung von mit Kupfer geschüttelten Kupfersulfatlösungen mit Hilfe des Kupfervoltameters nachgewiesen hat, bildet sich zwischen den Kuproionen und dem Kupfersulfat eine komplexe Verbindung. „Die Elektrolyse von CuSO_4 -Lösungen, die bis zum Gleichgewicht mit Kupfer behandelt wurden, giebt bei geringer Stromdichte nicht jene Gewichtszunahmen der Kathode bzw. Gewichtsabnahmen der Anode, die von der Theorie gefordert wurden. Es scheidet sich an der Kathode stets zu wenig Kupfer aus. Diese Differenzen sind auch abhängig von der Konzentration der Schwefelsäure. Wahrscheinlich supponirt sich bei schwachen Stromdichten über dem rein elektrolytischen Vorgange ein Lösungsvorgang, der vielleicht von einer Reduktion der Schwefelsäure durch den elektrischen Strom und einer hierdurch hervorgerufenen noch stärkeren Komplexbildung der Kuproionen herrührt, wodurch das Gleichgewicht gestört würde und neues Kupfer in Lösung gehen müsste. Trennung von Anode und Kathode und Behandlung der CuSO_4 -Lösung vor Beginn der zur Messung dienenden Elektrolyse mit schwachen Strömen machen, sofern ausserdem im Wasserstoffstrom gearbeitet wird, das Kupfervoltmeter auch für geringe Stromdichten zu einem exakten, aber umständlichen Messinstrument. Das Kupfervoltmeter ist umso genauer, bei je niedrigerer Temperatur es arbeitet.“

Im Anschlusse hieran wird der specielle Fall, wo es sich um Verbindungen mit gleichnamigem Ion handelt, eine entsprechende Abweichung vom Nernst'schen Gesetze zeigen, nach welchem gleichnamige Ionen sich in der Lösung vertreten können und demgemäss bei concentrirteren Lösungen einer Substanz, z. B. AgNO_3 , durch Zusatz einer Substanz mit gleichnamigem Ion, z. B. HNO_3 , eine Ausscheidung der

1) E. Abel, Zeitschr. anorg. Ch. **26**, 361, 1901; vgl. hierzu Gray, Phil. Mag. **22**, 389, 1886, **25**, 179, 1888; Gore, Nature **25**, 1882; Vann, Wied. Ann. **44**, 214, 1891; Foerster u. Seidel, Zeitschr. anorg. Ch. **14**, 106, 1897; Foerster, Zeitschr. f. Elektroch. **3**, 479, 493, 1896/97; Th. W. Richards, E. Collins und G. W. Heimrod, Zeitschr. physik. Ch. **32**, 321, 1900.

ersteren bewirkt werden könne. Aus den Versuchen von C. L. von der Ende¹⁾ ergibt sich, dass sich Bleichlorid bei höheren Konzentrationen mit HCl und KCl zu K_2PbCl_4 und H_2PbCl_4 zusammenlagert, indem eine entsprechende Zunahme der Löslichkeit stattfindet. Dieselbe könnte auch auf Hydrolyse zurückgeführt werden, was jedoch in diesem Falle ausgeschlossen ist. Im übrigen ist die Grösse der hydrolytischen Dissociation keine so weitgehende, wie man im allgemeinen anzunehmen pflegt.

Weitere Abweichungen infolge der Bildung von Doppelsalzen hatten Le Blanc und Noyes²⁾ bereits früher bei folgenden Systemen beobachtet:



Fernerhin ist hier zu erwähnen die Untersuchung des Einflusses von Nichtelektrolyten auf das Leitvermögen von Elektrolyten. Eine solche Untersuchung ist z. B. von A. Hantzsch³⁾ ausgeführt worden, welcher fand, dass die Salze der Alkalimetalle und alkalischen Erden gegen Harnstoff und Thioharnstoff in wässriger Lösung fast vollständig, in etwas geringerem Grade aber auch gegen entsprechende kleine Mengen von Alkohol, Aether, Aceton, Urethan, Pyridin auch Ammoniak indifferent sind. „Ebenso verhalten sich auch die stärksten Säuren wie Chlorwasserstoff, und die stärksten Basen wie Natron, soweit sie natürlich nicht in bekannter Weise mit dem Nichtleiter salzbildend reagieren. Dieser minimalen Beeinflussung der Dissociation von Alkalisalzen durch Nichtleiter entspricht die minimale, vielleicht überhaupt ganz fehlende Tendenz der Alkalimetalle zur Bildung von komplexen Ionen.“

„Umgekehrt zeigen solche Schwermetallsalze, die an sich leicht Additionsprodukte und komplexe Ionen bilden, in wässriger Lösung durch bestimmte kleine Mengen von Nichtleitern einen ganz ausserordentlichen Leitfähigkeitsrückgang. So wird die Leitfähigkeit des Silbernitrats zwar durch Harnstoff und Urethan sehr wenig, durch Alkohol etwas mehr, aber ganz enorm durch Pyridin und Thioharnstoff zurückgedrängt, so dass hierdurch die Bildung derartiger Verbindungen des Salzes bzw. seiner Ionen (speziell Kationen), mit den Nichtelektrolyten auch in wässriger Lösung angezeigt wird.“

Das Ausbleiben sonst beim Vorhandensein eines bestimmten Körpers eintretender Reaktionen dient vielfach als Nachweis der Bildung eines Komplexes. Beispiele sind vorher schon einige erwähnt.

1) C. L. von der Ende, Zeitschr. anorg. Ch. **26**, 129, 1901.

2) Le Blanc u. Noyes, Zeitschr. physik. Ch. **6**, 385, 1890.

3) A. Hantzsch, Zeitschr. anorg. Ch. **25**, 332, 1900.

Wie J. Roszkowski¹⁾ nachwies, verhindern speciell folgende Verbindungen die Ausscheidung der unlölichen Hydrate von Fe, Ni, Cu, wenn nicht gerade die Salze der letzteren im Ueberschuss vorhanden sind:

Glykol,	Weinsäure,
Glycerin,	Aethylenweinsäure,
Erythrit,	Ester der Weinsäure,
Mannit,	Traubensäure,
Oxyhydrochinon,	Zuckersäure,
Glykolsäure,	Schleimsäure,
Milchsäure,	Citronensäure,
Glycerinsäure,	Desoxalsäure,
Saccharinsäure,	Traubenzucker,
Protocatechusäure,	Rohrzucker,
Gallussäure,	Glykokoll,
Pyrogallolkarbonsäure,	Asparaginsäure.
Aepfelsäure,	

Nach den Untersuchungen von W. von Kowalewsky²⁾ ergibt sich, dass die Zersetzlichkeit der Tetrachloride von Zinn zum Titan und zum Silicium abnimmt und dementsprechend auch die Fähigkeit dieser Chloride als Neutraltheil von Komplexen zu fungiren. Man darf jedoch nicht daraus schliessen, dass die Additionsfähigkeit dieser Chloride etwa in gleicher Reihe abnehme, denn diese ist offenbar nach dem Massenwirkungsgesetz abhängig einerseits von der Koncentration der addirenden Einzelionen, anderseits von derjenigen des unzersetzten Tetrachlorids. Doch ist die Feststellung der Koncentration dieser einzelnen Molekelgattungen sehr schwierig bei den Chloriden.

„Leichter ist der Vergleich bei den entsprechenden Fluoriden, deren Wasserzersetzlichkeit verhältnissmässig sehr gering ist. Hier ergibt sich ziemlich unzweideutig, dass die Kieselfluorwasserstoffsäure stärker komplex ist, d. h. weniger in Neutraltheil SiF_4 und Einzelion F_2 dissociirt, als die Titanfluorwasserstoffsäure und diese wieder weniger als die Zinnfluorwasserstoffsäure. Dafür sprechen die bekannten Zusammensetzungen der komplexen Salze dieser drei Säuren und die chemische Beständigkeit der Säuren selbst, die namentlich bei dem Zinn ziemlich gering ist, in sehr deutlichem Unterschiede von der sehr beständigen Kieselfluorwasserstoffsäure.“

Ein anderes Mittel zur Erkennung der Bildung von Molekularverbindungen in Lösung besteht in der Veränderung des Drehungsvermögens bei Zusatz gewisser Salze oder Säuren zu optisch aktiven Substanzen. Als derartig wirksame Verbindungen sind be-

¹⁾ J. Roszkowsky, Zeitschr. anorg. Ch. **14**, 1, 1897.

²⁾ W. von Kowalewsky, Zeitschr. anorg. Ch. **26**, 189, 1900.

kannt die Uranylsalze, die Molybdän- und Wolframsalze, ferner Borax bezw. Borsäure. So wird das Drehungsvermögen von Weinsäure, Apfelsäure, Mannit u. s. w. durch Zusatz von Borsäure vermehrt, das der Weinsäure durch Alkohole und Fettsäure vermindert. Formaldehyd vergrößert die Aktivität der Weinsäure erheblich.

Diesbezügliche Untersuchungen liegen vor von R. Přibram¹⁾, E. Fischer²⁾, H. Pottevin³⁾, P. Walden⁴⁾, Rosenheim und Itzig⁵⁾ Klason und Köhler⁶⁾ u. s. w.

Für die Weinsäure und deren Salze haben Rosenheim und Itzig die Regel aufgestellt, dass das Maximum der Drehung erst dann eintritt, wenn auf jedes zweiwerthige Weinsäure-Ion zwei einwerthige Alkali-Ionen kommen. Klason und Köhler sind der Ansicht, dass die Weinsäure eine komplexe, leicht hydrolysirbare Säure $\text{MoO}_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ bildet.

5. Die physikalischen und chemischen Existenzbedingungen der Molekularverbindungen.

Die physikalischen Existenzbedingungen der Molekularverbindungen sind je nach der Natur derselben verschieden. Bei sehr vielen sind Temperatur und Druck von sehr bedeutendem Einfluss. Als Beispiele hierfür seien erwähnt: PCl_5 , N_2O_4 , NH_4Cl u. s. w.

Bei andern bedingt schon das Lösen in irgend einem Lösungsmittel den Zerfall der Molekularverbindung. Hierauf begründet z. B. Hitortof den Unterschied zwischen komplexen und Doppelsalzverbindungen.

Für viele Molekularverbindungen ist die Existenzmöglichkeit an das Vorhandensein eines Ueberschusses des einen Bestandtheils unter den betreffenden Umständen gebunden, und bei diesen gilt das Guldberg-Waage'sche Massenwirkungsgesetz, falls der Aggregatzustand für alle der gleiche ist, also bei homogenen Systemen.

Die chemischen Existenzbedingungen der Molekularverbindungen sind einmal in der Zahl der Haupt- und Nebervalenzen begründet. Ohne Vorhandensein von Nebervalenzen ist auch die Bildung von Molekularverbindungen nicht oder kaum möglich.

Abegg und Bodländer (l. c.) führen die Bildung eines Theils der Molekularverbindungen auf die Elektroaffinität zurück. Die noch nicht vollständig geklärten derartigen Beziehungen gelten natürlich nur für solche Verbindungen, denen auch wirklich Elektroaffinität zukommt,

1) R. Přibram, Ch. Zeitschr. analyt. Ch. **30**, 313, 1891.

2) E. Fischer, Ber. **23**, 385, 1890.

3) H. Pottevin, Journ. physik. Ch. **8**, 373, 1899.

4) P. Walden, Zeitschr. phys. Ch. **15**, 196.

5) Rosenheim u. Itzig, Ber. **33**, 707, 1900.

6) P. Klason u. Köhler, Oefvers. kgl. Vetensk. Acad. Förhandl. **58**. 709, 1901.

die also zu den Elektrolyten gehören. Bei andern sind es wieder andere Umstände, welche hierbei mehr in den Vordergrund treten.

Nach Abegg und Bodländer (l. c.) ist ferner die Neigung zur Komplexbildung wahrscheinlich eine Funktion des Atomvolums der Radikale. Eine Uebereinstimmung hiermit hat W. Gaus (l. c.) bei der Untersuchung der Dampfdruckverminderung des wässerigen Ammoniaks durch Zusatz von Salzen der Erdalkalien Ba, Sr, Ca, Mg finden können, wofür folgende Zahlen gelten:

(V. = Atomvolum, Δ = Differenz, T. = Dampftension für die Chloride bei N. NH₃-Lösung.)

	V.	Δ	T.	Tensionsänderung.
Ba	36,5		13,43	— 0,02
		1,6		— 0,29
Sr	34,9		13,16	— 0,29
		9,5		— 0,77
Ca	25,4		12,68	— 0,77
		11,5		— 2,01
Mg	13,9		11,44	— 2,01

Abegg und Bodländer (l. c.) haben darauf hingewiesen, dass zwar sehr viele Doppelsalze mit komplexen Anionen existiren, dass aber wenige bekannt sind, in denen das Anion einfach und das Kation komplex ist. Die Entstehung letzterer ist nur dann zu erwarten, wenn das Anion sehr stark, das Kation aber sehr schwach ist, so dass es das Bestreben hat, sich durch Anlagerung eines Neutraltheils zu verstärken.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass vollständig durchgreifende Unterschiede zwischen eigentlichen chemischen Verbindungen und Molekularverbindungen nicht vorhanden sind, dass wir bei beiden häufig auf das Vorhandensein von Haupt- und Nebenvalenzen zugleich zurückgreifen müssen. Trotzdem war eine gesonderte Betrachtung dieser Verhältnisse nothwendig für den weiteren Ausbau der Wissenschaft. Der Nachweis des Vorhandenseins von Nebenvalenzen und die noch der vollständigen Lösung harrende Feststellung der Zahl der Nebenvalenzen bei den einzelnen Elementen ist von fundamentaler Bedeutung. Die Wichtigkeit der Nebenvalenzen erhellt aus dem Umstande, dass je weniger Nebenvalenzen vorhanden sind, die betreffenden Substanzen auch um so weniger reaktionsfähig sind, wie dies z. B. bei den Paraffinen der Fall ist, und man kann fast mit einigem Rechte den Satz aufstellen, dass das Vorhandensein von Nebenvalenzen bei mindestens einem der Partner erst die Reaktionsfähigkeit bedingt, sowie dass bei sehr vielen, wenn nicht bei allen chemischen Reaktionen die intermediäre Bildung von Molekularverbindungen in ähnlicher Weise wie bei den katalytischen Erscheinungen anzunehmen ist.

Einleitung.

Nachdem im ersten Bande dieses Lehrbuches speciell die verschiedenen Arten der Materie, ihre Form, ihre Grösse, ihr Gewicht, sowie die Erscheinungsformen der Energie behandelt worden sind, soll uns im zweiten Bande der Verlauf der chemischen Reaktionen sowie der Zustandsänderungen beschäftigen, wie sie unter dem Einflusse der verschiedenen Energiearten stattfinden. Hierzu ist es nun nothwendig, die gesetzmässigen Beziehungen festzustellen, denen alle diese Einwirkungen unterliegen.

Die Möglichkeit einer durch Formeln und Gesetze ausdrückbaren Veränderung des Zustandes oder der Zusammensetzung erstreckt sich nun, dank der eifrigen Forschung der letzten Jahrzehnte auf diesem Gebiete, auf eine stattliche Reihe von Erscheinungen. Die thermodynamischen Grundsätze, das Massenwirkungsgesetz, die Gibbs'sche Phasenregel sind von weitgehendem Einfluss bei der Betrachtung vieler Verhältnisse gewesen und haben zur Förderung unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete wesentlich beigetragen.

Doch auch hier fehlt es noch durchaus an der Möglichkeit einer umfassenden mathematischen Behandlung der Reaktionen und Zustandsänderungen. Noch immer zeigt sich der Widerstand der Individualität gegenüber der Einengung in starre Formen und bricht an manchen Stellen hervor, die man längst vollständig sicher gestellt glaubte. Eine grosse Zahl von Gesetzen ist nur als Annäherung an die Wirklichkeit anzusehen. Immer erscheinen einzelne Ausnahmen, die uns vorerst noch unerklärlich sind. „Keine Gleichung stellt irgend welche Vorgänge absolut genau dar, jede idealisirt sie, hebt Gemeinsames heraus und sieht von Verschiedenem ab, geht also über die Erfahrung hinaus. Dass dies nothwendig ist, wenn wir irgend eine Vorstellung haben wollen, die uns etwas Künftiges voraussagen erlaubt, folgt aus der Natur des Denk-

processes selbst, der darin besteht, dass wir zur Erfahrung etwas hinzufügen und ein geistiges Bild schaffen, welches nicht die Erfahrung ist und darum viele Erfahrungen darstellen kann.“

Diese Worte Boltzmann's, der selbst ein hervorragender Pfadfinder auf dem Gebiete der mathematischen Behandlung naturwissenschaftlicher Fragen ist, mögen uns als eine Warnung dienen, nicht allzusehr das Schema als Wirklichkeit anzusehen. Hier wie auch in dem blossen Aufhäufen von Thatsachen ist das Extrem zu vermeiden. *Medio tutissimus ibis*, gilt auch hier für den wahren Fortschritt. Möchten die Mahnungen von Boltzmann, Dieterici, Nernst und andern nicht unbeherzigt bleiben.

I.

Maasse und Gesetzmässigkeiten.

Allgemeines. Ein principieller Unterschied zwischen Zustandsänderungen und chemischen Reaktionen besteht nicht. Wenn auch bei den meisten Einwirkungen von Energie auf die Materie gewisse Unterscheidungen möglich sind, so finden sich doch hier die verschiedensten Uebergänge. Man kann diese Vorgänge nach einzelnen Erscheinungsformen zu beurtheilen versuchen.

So erhebt sich als erste Frage die des Maasses der Veränderungen, die wir als Zustandsänderungen oder chemische Reaktionen bezeichnen. Als solches kann man die Reaktionsgeschwindigkeit oder aber wohl mit grösserem Erfolge die Arbeitsleistung ansehen, wie nachher ausgeführt wird.

Es folgt dann die Frage nach der Geschwindigkeit, mit welcher eine Zustandsänderung oder Reaktion eintritt. Dieselbe zeigt sich ausser von Druck und Temperatur in hohem Maasse von der Koncentration abhängig; so dass wir den Satz aufstellen können:

„Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional dem Produkte der aktiven Massen der Komponenten.“

Je nach den Umständen haben wir es mit einer Reaktion zu thun, die vollständig bis zu Ende, d. h. bis zum völligen Verbrauch des einen reagirenden Bestandtheils verläuft, oder die Reaktion verläuft nur theilweise, und es stellt sich dann ein Gleichgewicht ein. Dieses Gleichgewicht ist gleichfalls wieder abhängig von Temperatur, Druck und Koncentration, d. h. der Menge der vorhandenen reagirenden Bestandtheile, wie sich aus dem Guldberg-Waage'schen Massenwirkungsgesetz ergibt, das folgendermassen lautet und bei Unveränderlichkeit des Aggregatzustandes, also für homogene Systeme, gilt:

Die chemische Kraft, mit welcher zwei Stoffe A und B auf einander einwirken, ist gleich dem Produkte ihrer aktiven Massen (p und q) multiplicirt mit dem Affinitätskoeffizienten k , und es tritt Gleichgewicht ein, wenn dieses

Produkt gleich dem aus den Massen der entsprechenden Verbindungen A' und B' (p' und q') mit dem entsprechenden Affinitätskoeffizienten k ist.

$$pq = k p' q'.$$

Bei der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit muss sich der Affinitätskoeffizient k als konstant ergeben, sobald wir die entsprechende Gleichung für monomolekulare, bi- oder trimolekulare Reaktionen zu Grunde legen.

Die Gleichgewichtszustände bilden sich bei reversiblen und nicht-reversiblen Umsetzungen; bei ersteren können wir dieselben durch Abänderung von Druck, Temperatur und Konzentration, also durch Veränderung einer der Zustandsvariablen des Gleichgewichts, verschieben in dem einen oder andern Sinne; wir können auch den Vorgang rückläufig geschehen lassen. Bei den nicht reversiblen Vorgängen fällt dies weg.

Die Gleichgewichtserscheinungen bei reversiblen Vorgängen haben speciell ihren Ausdruck in der von W. Gibbs aufgestellten Phasenregel gefunden, in welcher die einzelnen Zustände als Phasen aufgefasst und die Beziehungen der Phasen, der Komponenten, der möglichen Reaktionen und der Zustandsvariablen in eine bestimmte Regel gefasst erscheinen, die einen mehr oder minder glücklichen Ausdruck der betreffenden Verhältnisse gewährt. Sie lautet:

$$F = n + 2 - r,$$

d. h. die Anzahl der Freiheitsgrade F, die einer reversiblen Zustandsänderung oder Reaktion zustehen, ist gleich der Anzahl der Komponenten n vermehrt um 2 weniger der Anzahl der Phasen r.

Ein neuer Gesichtspunkt ist der der Betrachtung der Gleichgewichtserscheinungen vom thermodynamischen Standpunkte aus. Die beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie lauten:

1. In allen Fällen, wo durch Wärme Arbeit entsteht, wird eine der erzeugten Arbeit proportionale Wärmemenge verbraucht, und umgekehrt wird durch Verbrauch einer ebenso grossen Arbeit dieselbe Wärmemenge erzeugt werden können (Clausius).

2. Bei der Arbeitsleistung durch Wärme geht letztere immer von einem wärmeren Körper auf einen kälteren über, und dadurch wird die Arbeitsleistung hervorgerufen. Dagegen kann Wärme nicht von einem kälteren Körper auf einen wärmeren übergehen, und es kann also auf diese Weise keine Arbeitsleistung bewirkt werden. (Carnot-Clausius).

Aus diesen beiden Hauptsätzen leitete Clausius die Funktion der Entropie ab. Dieselbe ist gleich der Differenz vom Gesamt- und

freier Energie dividirt durch die absolute Temperatur. Die Entropie kann man nun zur Beurtheilung und mathematischen Betrachtung chemischer Prozesse heranziehen, wie dies zuerst von Horstmann geschehen ist.

Auch kann man an Stelle der Entropie ähnliche Funktionen anwenden, wie die sog. freie Energie von Helmholtz, das thermodynamische Potential von Gibbs und Duhem, das Potential von Planck, das kinetische Potential von J. J. Thomson.

Weiterhin kommen in Frage bei der Beurtheilung chemischer Reaktionen die räumliche Anordnung und die sonstigen Affinitätsverhältnisse.

Es sind also die verschiedenartigsten Gesichtspunkte vorhanden, von denen aus wir chemische Reaktionen und Zustandsänderungen betrachten können, wozu ausser den angeführten die Einwirkungen der einzelnen Energiearten kommen. Ein vollständiges naturgetreues Bild erhalten wir erst durch Zusammenfassung aller dieser Umstände. Jede specialisirende Betrachtung muss als einseitig aufgefasst werden. Sie ist nur dann angebracht, wenn es sich um Untersuchungen vergleichender Art handelt.

1. Maass der chemischen Affinität.

Die chemische Affinität in einem Maasse auszudrücken, ist nicht so einfach, als es auf den ersten Blick scheinen möchte. Bei der Beurtheilung des Zustandekommens chemischer Verbindungen sind mehrere Umstände besonders zu beachten, es sind dies die Fragen, ob eine Reaktion exo- oder endothermisch verläuft, ob sie selbständig unter gewöhnlichen Umständen vor sich geht, oder ob der Einfluss von irgend einer Energieart oder der Zusatz eines bestimmten Stoffes, wie bei katalytischen Reaktionen erforderlich ist.

Es sind das lauter Fragen, die darauf hinweisen, dass wir es hier mit einer durchaus eigenartigen Materie voll wechselnden Spiels zu thun haben. Die Beantwortung der Frage nach dem Maasse der chemischen Affinität ist von J. H. van't Hoff in einem Vortrage im Jahre 1898 folgendermassen gegeben worden:

„Als Maass der Affinität¹⁾ ist nicht etwa die Reaktionsgeschwindigkeit oder die Reaktionswärme anzusehen, sondern die Arbeit, welche die Reaktion im Maximum leisten kann. In einigen Fällen ist dies einleuchtend, nehmen wir Reaktionen, die unter Volumvergrösserung erfolgen, etwa die Vereinigung von Kupfer- und Calciumacetat zu einem Doppelsalz. Thatsache ist, dass diese Umwandlung, falls im geschlossenen Gefässe vor sich gehend, die Gefässwand zertrümmert. Thatsache ist

1) J. H. van't Hoff, Ueber die zunehmende Bedeutung der anorg. Ch. 1898.

aber auch, dass ein gewisser Gegendruck, etwa im Cylinder und Kolben diese Umwandlung hemmt, und Spring stellte fest, dass darüber hinaus bei mehreren Tausend Atmosphären umgekehrt das Doppelsalz gespalten wird. Dieser Grenzegendruck steht offenbar mit der Affinität, als Kraft betrachtet, im engsten Zusammenhang, und die Affinität als Arbeit ist eindeutig bestimmt durch die mechanische Arbeit, welche beim Maximalgendruck durch die Reaktion geleistet wird.“

„Vollbringt die Reaktion ihre Maximalarbeit in anderer, etwa elektrischer Form, wie beim Zink-Kupfer-Schwefelsäureelement oder im Cohenschen Umwandlungselement, so lässt sich dieselbe auch hier messen und steht mit der elektromotorischen Kraft in einfachem Zusammenhang. Sie zeigt sich gleich und muss sich gleich zeigen mit der mechanischen Arbeit, die geleistet wird, falls z. B. der aus dem Zinkkupferelement entwickelte Wasserstoff unter dem von Nernst und Tammann bestimmten Maximalgendruck einen Kolben hebt.“

„Wir haben dadurch ein einwurffreies Princip der Reaktionsvoraussetzung:

Eine Umwandlung wird nur dann vor sich gehen können, falls sie im stande ist, eine positive Arbeitsmenge zu leisten; ist diese Arbeitsmenge negativ, dann wird die Umwandlung nur im umgekehrten Sinne vor sich gehen können; ist sie Null, dann weder im einen noch im andern.“

„Diese Arbeit und damit die Reaktionsmöglichkeit lässt sich aber bei gegebener Reaktionsgleichung berechnen, falls nur für jedes der auftretenden Körper die Arbeit ein für allemal ermittelt ist, welche dessen Bildung aus den Elementen leisten kann ausgedrückt z. B. in Kalorien. Diese „Bildungsarbeit“ führt durch einfache Addition und Subtraktion, wie bei der Berechnung einer Wärmeentwicklung, zur „Umwandlungsarbeit“, deren Zeichen die Möglichkeit der Umwandlung beherrscht. Allerdings ist eine derartige Bildungsarbeit nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom jeweiligen Zustande (gelöst oder ungelöst, Lösungsmittel und Konzentration) abhängig.“

„Das hiermit gegebene, umfassende Arbeitsprogramm, worauf auch Ostwald in seiner Nürnberger Rede über Chemometer hinwies, wurde von Nernst und Bugarszky für die Quecksilberverbindungen bis zu einer gewissen Höhe durchgeführt. Und erwähnt sei, dass aus diesem Princip der Reaktionsprognose sich voraussehen lässt, dass Calomel von Kali zersetzt werden muss, wiewohl die Umwandlung unter Wärmeabsorption vor sich geht.“

„In zweiter Linie haben wir einen Fundamentalsatz gewonnen für die Reaktionen, die sich nur zum Theil vollziehen durch Miteintreten der entgegengesetzten Reaktion und dann zu einem Zustande sog. chemischen Gleichgewichtes führen, wie bei der Verbindung von Jod und Wasserstoff

und bei der Esterifikation, welche sich bekanntlich nur theilweise vollziehen. Wesentlich ist, dass in derartigen Fällen während der Reaktion und wegen der Reaktion Konzentrationsänderungen eintreten, die eine Aenderung bezw. Abnahme der Umwandlungsarbeit veranlassen, dieselbe schliesslich auf Null zurückführen, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit allmählig kleiner und schliesslich ebenfalls Null wird. Bei der Vereinigung z. B. von Kupfer- und Calciumnitrat zum Doppelsalz findet eine derartige Konzentrationsänderung nicht statt; die Reaktion vollzieht sich dementsprechend entweder gar nicht oder ganz bis zu Ende. Bei der Vereinigung von Jod und Wasserstoff dagegen entspricht die zunehmende Konzentration des gebildeten Jodwasserstoffs einer allmählig ansteigenden Gegenkraft, die schliesslich die Reaktion zum Stillstand bringt.“

„Damit ist aber ein weiteres Princip der Reaktionsvoraussagung gewonnen von vielseitiger Anwendbarkeit. Der Punkt, bei welchem eine Reaktion zum Stehen kommt, lässt sich aus der Umwandlungsarbeit berechnen. Und eine glänzende Bestätigung wurde ganz neulich in dieser Beziehung von Bredig und Knüpfer gebracht, indem auf Grund von Messungen elektromotorischer Kräfte genau festgestellt wurde, wann die doppelte Zersetzung von Thalliumchlorid und Kaliumrhodanat zum Stillstande kommt.“

„Aber auch die Aenderungen, welche die Umwandlungsarbeit durch Temperaturwechsel erleidet, sind der Wärmelehre rechnerisch zugänglich und damit die Gleichgewichtsverschiebungen, welche die genannte Aenderung veranlasst. In qualitativer Hinsicht sei diesbezüglich hervorgehoben, dass diese Verschiebung immer derart stattfindet, dass Abkühlung das unter Wärmeentwicklung sich Bildende begünstigt, bis schliesslich beim absoluten Nullpunkt sämtliche Reaktionen in diesem Sinne vollständig verschoben sind. Dann wird also die Reaktionsrichtung von der Umwandlungswärme beherrscht; letztere ist aber auch beim Nullpunkt der Umwandlungsarbeit gleich.

„Uebersehen wir die Arbeiten über Gleichgewichtszustände von Roozeboom, Meyerhofer u. a., die unter diesen und derartigen Entwicklungen entstanden sind, so haben sie zunächst noch einen sehr bescheidenen, aber dennoch eigenthümlichen Charakter. Gleichgewichtszustände einfachster Art, unter Einfluss von wechselnden Temperatur- und Mengenverhältnissen liegen am nächsten: gesättigte Lösungen, Hydrate, Doppelsalze; dann aber, und das ist das eigenthümliche, in einer so erschöpfenden Weise durchforscht, dass von jedem Körper nicht nur die Existenz, sondern auch die Existenzbedingungen festgestellt sind. Zwei sog. „Umwandlungstemperaturen“ schliessen meistens das Existenzgebiet ab, beim Mineral Schönit z. B., indem es sich nach von der Heide bei 92° unter Wasserspaltung in Kaliatrakanit verwandelt, bei -3° unter Wasseraufnahme in eine Mischung von Kalium- und Magnesiumsulfat.

Die zwischenliegenden Verhältnisse und der Ueberblick z. B. über sämtliche Lösungen, in deren Berührung der Schönit existenzfähig ist, ergeben sich dann aus der bekannten Phasenregel im weitesten Umfange.“

„Und das möchte ich schliesslich noch als zweites Merkmal derartiger Untersuchungen beifügen: nicht nur die Existenzbedingungen des einzelnen Körpers werden festgestellt, sondern auch sämtliche Verbindungen werden erhalten, die bei gegebenen Materialien, sagen wir Wasser und einem Salze, möglich sind. So wurden bei Neuaufnahme des Magnesiumchlorids aus diesem Gesichtspunkte nicht weniger als sechs verschiedene Hydrate isolirt.“

„Die so ausgebildete Forschungsweise hat viele Aehnlichkeit mit der kartographischen Aufnahme eines Gebietes, in dem früher nur einzelne Städte und Dörfer besucht wurden. Und in nicht allzu ferner Zeit dürfte auf diesem Wege die anorganische Chemie für die Geologie thun, was sie bei der Darstellung der Einzelminerale für die Mineralogie that.“

2. Tabellen und graphische Darstellung.

Allgemeines. Zur übersichtlichen Wiedergabe der aus einzelnen Versuchsreihen erhaltenen Resultate kann man sich der Tabellen oder der graphischen Darstellungsweise bedienen. Je nach den Umständen ist die eine oder die andere Darstellungsweise vorzuziehen, wobei noch zu bemerken ist, dass die graphische Darstellung die Aufstellung der Tabellen zur Entnahme der einzelnen Daten voraussetzt. Aus jeder der beiden Darstellungsweisen lassen sich dann die mehr oder weniger bestimmten Gesetzmässigkeiten ableiten.

Bei der graphischen Darstellung, die speciell noch von van Ryn von Alkemade erweitert worden ist, genügt meist ein Blick auf die erhaltene Kurve, um festzustellen, welcher Art die Verhältnisse der durch dieselbe festgelegten Beziehungen ist. Sind in der Kurve sog. Sprünge oder weniger scharfe Knicke vorhanden, so können die einmal davon herrühren, dass die Versuchsergebnisse in ihren Dimensionen so gewählt sind, dass sich die unvermeidlichen Versuchsfehler allzu sehr geltend machen. Man kann alsdann durch eine andere Wahl der Dimensionen das Bild klarer gestalten, oder aber es sind thatsächlich durch die sog. Sprünge Veränderungen in dem gegenseitigen Verhältnisse der dargestellten Grössen vorhanden. Ein Beispiel mag dies näher erläutern:

„Regnault¹⁾ ist bei seinen Versuchen über die Spannung des Wasserdampfes bei verschiedenen Temperaturen zu dem Resultat gekommen, dass die Kurve, welche die Spannung des Dampfes von Eis für Temperaturen unterhalb 0° darstellt, eine vollständige Continuität mit der-

¹⁾ Regnault, Compt. rend. **39**, 406; Pogg. Ann. **93**, 575.

jenigen darbietet, welche die Spannung des Dampfes von Wasser für Temperaturen über 0° liefert. Es ist dieses Resultat mit der mechanischen Theorie der Wärme insofern im Einklange, als nach dieser ein Zusammenreffen der beiden bezeichneten Kurven in einem Punkte stattfinden kann; die Theorie fordert dann, dass die Tangenten der Kurven in diesem Punkte verschieden von einander sind, mit andern Worten, dass der Differentialquotient der Spannung des Dampfes nach der Temperatur bei 0° einen Sprung erleidet.¹⁾

Man kann also sagen, dass an der Stelle eines Sprunges sich der Endpunkt einer Kurve und der Anfangspunkt einer neuen Kurve befindet.

Geben wir die drei Gleichgewichte: Dampf-Flüssigkeit, Dampf-fester Körper und Flüssigkeit-fester Körper durch je drei Kurven wieder, deren Ordinaten dem Drucke p und der Temperatur t entsprechen, so werden sich die drei Punkte in einem Punkte, dem sog. Tripelpunkte schneiden. Es ist dies der Punkt, bei dem die drei Aggregatzustände neben einander existiren können. Für das Gleichgewicht Wasserdampf, flüssiges Wasser, Eis liegt derselbe bei $0,0076^{\circ}$ und 4,6 mm Druck. Die entsprechenden Kurven sind in der nebentehenden Fig. 1 wiedergegeben.

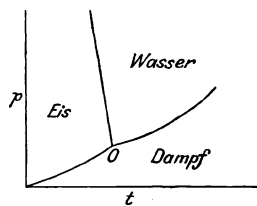


Fig. 1.

Solche Tripelpunkte können auch auftreten bei den Uebergängen enantiomorpher Formen aus dem festen Zustand des einen in den des andern, und in die Dampfform aus jedem der beiden. In dem Tripelpunkte begegnen sich dann die drei Gleichgewichtskurven von $Fest_I$ bis $Fest_{II}$, $Fest_I$ -Dampf und $Fest_{II}$ -Dampf.

Nach P. Duhem²⁾ lassen sich hinsichtlich des dreifachen Punktes zwei Fälle unterscheiden:

1. Die Schmelzung erfolgt unter Volumzunahme wie bei der Essigsäure und fast allen andern Stoffen. Alsdann ist das Verhältniss

$$\frac{dF}{dT} > 0$$

wobei F den Schmelzdruck und T die absolute Schmelztemperatur bedeuten. Hierbei kann unterhalb des dreifachen Punktes nur a) das Gleichgewicht zwischen flüssigem und festem Körper, b) das Gleichgewicht zwischen festem Stoff und Dampf und oberhalb nur das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf bestehen.

1) Entnommen aus der Abhandlung von G. Kirchhoff, „Bemerkung über die Spannung des Wasserdampfes bei Temperaturen, die dem Eispunkt nahe sind.“ Pogg. Ann. **103**, 1858, Ostwald's Klassiker Nr. 101, S. 32.

2) P. Duhem, Zeitschr. physik. Ch. **8**, 367, 1891.

2. Die Schmelzung erfolgt unter Volumabnahme wie beim Eis. Als dann ist

$$\frac{dF}{dT} < 0.$$

Unterhalb des dreifachen Punktes kann dann nur ein Gleichgewicht zwischen Eis und Wasserdampf bestehen, oberhalb dagegen a) zwischen dem festen und dem flüssigen Stoff und b) ein Gleichgewicht zwischen der Flüssigkeit und dem Dampf bestehen.

Ein vierfacher Punkt ist ein Endpunkt für vier Kurven. Derselbe wird später bei Besprechung der Umwandlungspunkte und Temperaturen ausführlicher abgehandelt.

Unter eutektischem oder kryohydratischem Punkte versteht man einen solchen, bei dem sowohl der flüssige wie auch der feste Körper gleiche Zusammensetzung haben. Dementsprechend ist eine eutektische Mischung eine solche, bei der flüssiger und fester Körper gleiche Zusammensetzung haben, z. B. bei einer theilweise geschmolzenen Legirung, einem theilweise geschmolzenen, krystallwasserhaltigen Krystall. Das Gegentheil von eutektisch ist dystektisch.

Sehr häufig ist es die Temperatur, welche als die eine Variable angesehen wird und deren Einfluss auf Druck, Volum, Reaktionsgeschwindigkeit u. s. w. festgestellt werden soll. Linien, welche die Punkte mit gleicher Temperatur verbinden, werden Isothermen genannt. In gleicher Weise werden diejenigen, welche die Punkte gleichen Drucks verbinden, Isobaren genannt, und Isochoren sind solche, welche angeben, wie bei gleichem Volum der Druck variirt.

Will man die Beziehungen dreier Grössen graphisch wiedergeben, so muss man dasselbe räumlich thun, indem man eine sog. Raumkoordinate zu Hilfe nimmt.

Graphische Darstellung der heterogenen Systeme aus ein bis vier Stoffen mit Einschluss der chemischen Umsetzung.

Hierüber giebt H. W. Bakhuis Roozeboom¹⁾ folgende Ableitung:

I. Graphische Darstellung.

1. „Bei Systemen, welche nur aus einem einzigen Stoffe bestehen, kann kein Unterschied sein in der Zusammensetzung der unterschiedenen Phasen, welche mit einander in Gleichgewicht stehen. Die Darstellung beschränkt sich deshalb auf die Angabe des Gleichgewichtsdruckes bei verschiedenen Temperaturen. Sie besteht also aus einer

¹⁾ H. W. Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. physik. Ch. **15**, 145, 1895; **12**, 359, 1893.

Reihe von Druckkurven für die Gleichgewichte zweier Phasen, welche sich im Tripelpunkte begegnen können, je drei und drei. Diese Punkte geben die Gleichgewichtsbedingungen an für die Koexistenz dreier Phasen. Die Kurven zerlegen die Ebene p, t in Felder für die Existenz einer jeden Phase für sich.“

2. „Bei Systemen aus zwei Stoffen, A und B, kommt noch als dritte Variable die Zusammensetzung hinzu. Anschliessend an das vorige thut man am besten, jetzt die Gleichgewichte jeder Stoffe für sich in einer p - t -Ebene darzustellen und die beiden Ebenen in willkürlicher Entfernung parallel aufzustellen (Fig. 2). Nennt man jetzt diesen Abstand 1 oder 100 und drückt die Zusammensetzung der aus A und B zusammen gesetzten Phasen auf 1 oder 100 Gesamtmoleküle aus, so wird man im Raum zwischen den beiden Ebenen sowohl die Zusammensetzung wie Gleichgewichtsdruck und Temperatur aller möglichen Gleichgewichtszustände darstellen können.“

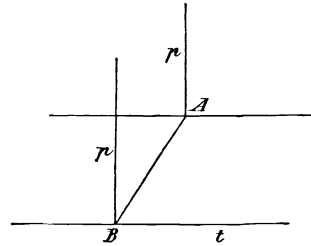


Fig. 2.

„Arbeitet man diese Vorstellung aus, so sieht man, dass die Gleichgewichte zweier Phasen durch Flächen, diejenigen dreier Phasen durch Raumkurven und diejenigen von vier Phasen durch Punkte ausgedrückt werden. Von den Phasen veränderlicher Zusammensetzung (gasförmige, flüssige oder feste Gemische) kann man eigentlich nur eine zu gleicher Zeit ausdrücken, und wird dafür die flüssige Phase am besten zu wählen sein, weil feste Gemische seltener sind, und von den gasförmigen bei den meisten Experimenten die Zusammensetzung vernachlässigt wird. Wäre diese jedoch bekannt, so liesse sich ihre Darstellung mit derjenigen der flüssigen Phase vereinigen. Nebst der Darstellung im Raum lässt sich natürlich auch eine horizontale oder vertikale Projektion benutzen, d. h. eine Darstellung mit Hinweglassen des Druckes oder der Konzentration.“

3. Für Systeme aus drei Stoffen¹⁾ wird die Darstellung der Zusammensetzung durch Punkte innerhalb eines rechtwinkligen gleichschenkligen Dreiecks vorgeschlagen (Fig. 3). W. Gibbs dagegen empfiehlt, die Zusammensetzung durch Senkrechte zu den Seiten eines gleichseitigen Dreiecks auszudrücken.

„Wenn aber ein System von drei Stoffen eine Unterabtheilung eines ausgedehnten Systems von vier Stoffen ist, muss man nothwendig bei einem gleichseitigen Dreieck bleiben. In diesem Falle ist die in Fig. 3b wiedergegebene Darstellung, wo die Entfernungen des Punktes P abgemessen sind, in Richtungen parallel zu den Seiten derjenigen in Fig. 3a

¹⁾ Als Beispiel sei das von R. Kuriloff behandelte erwähnt über das System β -Naphthol, Pikrinsäure und Benzol, Zeitschr. physik. Ch. **23**, 673, 1897; **24**, 441, 1897.

vorzuziehen. Je nachdem man die Entfernungen bestimmt durch die Ordinaten a und b , b und c oder c und a , wird man die Punkte C , A oder B als Ursprung nehmen können. Die Summe der drei Ordinaten

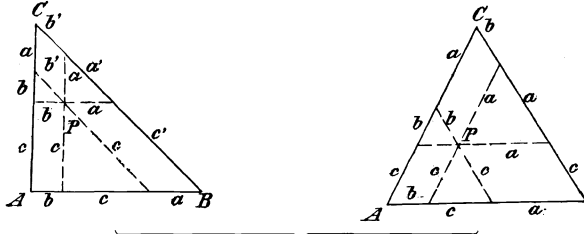


Fig. 3.

a , b und c ist dann stets gleich der Seite des Dreiecks, welche man also $= 1$ oder 100 setzen kann. Auf diese Weise behält man den nämlichen Massstab für die Zusammensetzung der ternären Phasen (im Dreiecke), wie für solche der binären Phasen (auf seinen Seiten).“ . . .¹⁾.

„In der Richtung senkrecht zur Ebene des Dreiecks lässt sich jetzt entweder die Temperatur oder der Druck ansetzen. Thut man das erste, so erhält man im dreieckigen Prisma (Fig. 4) eine Darstellung der Gleichgewichtszustände zwischen den drei Stoffen für verschiedene Temperaturen, aber bei feststehendem Druck, während die drei Seitenflächen die Gleichgewichte zwischen je zwei Stoffen darstellen. Neben der räumlichen Darstellung lässt sich auch eine Projektion auf einen Durchschnitt A , B , C in vielen Fällen benutzen“.

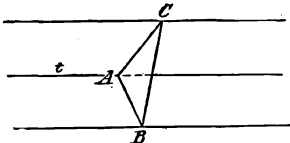


Fig. 4.

4. Für Systeme aus vier Stoffen liegt es auf der Hand, die Zusammensetzung der aus ihnen aufgebauten Phasen durch Punkte innerhalb eines regulären Tetraeders aufzustellen. Wenn man nun wieder die Entfernungen dieser Punkte von den Seitenflächen nicht senkrecht abmisst, sondern in Richtungen parallel zu den Kanten, so wird die Summe der Ordinaten $a b c d$ (Fig. 5) gleich der Kante des Tetraeders. Setzt man diese daher $= 1$ oder 100 , so bekommt man einerlei Massstab für die Darstellung der quaternären Phasen innerhalb des Tetraeders, wie für diejenige der ternären Phasen auf seinen Seitenflächen (nach Fig. 3) und der binären Phasen auf den Kanten selbst.“

¹⁾ Vgl. hierzu auch F. A. II. Schreinemakers, Zeitschr. physik. Ch. **22**, 93, 515, 1897; **23**, 649, 1897; **25**, 305, 1898.

5. Bei Systemen aus fünf oder mehr Stoffen kann bereits die Zusammensetzung solcher Phasen, welche diese alle enthalten, nicht mehr ausgedrückt werden, und muss deshalb auf eine graphische Darstellung verzichtet werden.

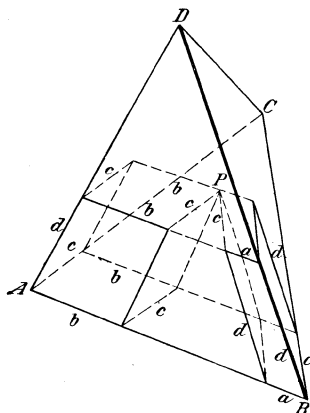


Fig. 5.

II. Wahl der Komponenten.

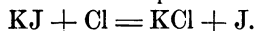
1. Die Anzahl derselben muss die kleinst mögliche sein. Dieselbe ist z. B. für das System HJ, H und J = 2, nämlich den Komponenten H und J.

2. Die Komponenten müssen in wechselnden Verhältnissen im System eintreten können.

3. Sie müssen sich unter den Versuchsbedingungen in wirkliches Gleichgewicht stellen.“

III. Systeme mit chemischer Umsetzung.

1. „Wenden wir uns zunächst zu den Substitutionsgleichgewichten. Betrachten wir das Beispiel des Gleichgewichtes:



Es gibt hier vier Bestandtheile, die man in wechselnden Verhältnissen im System einführen könnte, deren Verhältniss sich aber nachher durch eintretende Umsetzung ändern kann. In einer homogenen Phase (Schmelzfluss oder Lösung) würde dieses Gleichgewicht als solches von vier Stoffen zu betrachten sein.“

„Dennoch gibt es nur drei unabhängig Veränderliche, von denen die Zusammensetzung solcher Phasen abhängt, nämlich die drei Elemente K, Cl, J. Werden diese in solchem Verhältniss zusammengefügt, dass alles K genügendes Cl oder J vorfindet, um sich damit zu

vereinigen, so wird sich ein Gleichgewicht einstellen zwischen KCl, KJ, Cl und J, welches bei den Versuchsbedingungen den Gesetzen des homogenen Gleichgewichtes entspricht. Sind diese Gesetze genügend bekannt, dann ist aber für jede homogene Mischung die Vertheilung der vier Stoffe bestimmt, sobald Temperatur und Druck gegeben sind und die in den drei einfachsten Komponenten gegebene Zusammensetzung.“

„Treten die genannten vier Stoffe in mehreren Phasen zusammen, so wird also zur Darstellung der Zusammensetzung der unterschiedenen Phasen ein Dreieck (Fig. 6) genügen, in dessen Eckpunkten man die drei elementaren Komponenten stellt. Die Verbindungen KCl und KJ werden

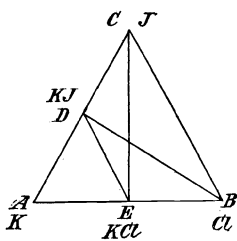
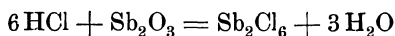


Fig. 6.

dann dargestellt durch die Produkte D und E auf den Seiten. Man sieht nun unmittelbar in der Figur, dass alle Systeme, wovon nur KCl, KJ, Cl, J als frei bestehende Bestandtheile auftreten, dargestellt werden durch Punkte innerhalb des Vierecks DEBC. Solche Systeme umfassen also nur einen bestimmten Theil aller möglichen Gleichgewichte, welche aus den Stoffen K, Cl, J gebildet, gedacht werden können. Ausgeschlossen sind nämlich die Gleichgewichte, worin K, KCl, KJ als nähere Bestandtheile auftreten (Dreieck ADE).

2. „Während bei Systemen, deren vier Stoffe sich unter Substitution in einander umwandeln können, noch drei einfache Komponenten anzugeben waren, ist dies nicht mehr möglich bei Systemen von vier Stoffen, welche doppelte Umsetzung zeigen. Die einfachsten Komponenten, z. B. eines Systems, worin die Umsetzung



stattfindet, wären H, O, Sb, Cl. Diese würden aber wieder ein System von vier Stoffen bilden. Demnach müssen die vier Körper der Umsetzungsgleichung, gleich wie im vorigen Fall, im heterogenen Gleichgewicht als nur drei Stoffe aufgefasst werden. Einerseits weil, wie zuvor, alle ihre Mischungsverhältnisse entstehen können durch Kombination der Stoffe je drei und drei, wenn nur hinlängliche Umsetzung stattfindet. Andererseits kann dieses auch graphisch eingesehen werden, wodurch aber zugleich ein Unterschied zu Tage tritt“

3. „Ebenso giebt es nun Systeme mit scheinbar fünf Komponenten, welche auf vier zurückzubringen sind, Es lassen sich hierbei noch drei Fälle unterscheiden:

a) Wenn vier von den fünf Stoffen je zwei und zwei aus einander durch Substitution hervorgehen können“

b) Wenn zwischen vier der fünf Stoffe doppelte Umsetzung möglich

ist; vergl. hierzu das von R. Löwenherz¹⁾ behandelte Beispiel der Umsetzung von MgCl_2 und K_2SO_4 in Gegenwart von Wasser.

c) Wenn alle fünf Stoffe sich untereinander umsetzen.

3. Geschwindigkeit von Zustandsänderungen.

Die Messung der Geschwindigkeit von Zustandsänderungen ist keine leichte Aufgabe, da es einestheils häufig an den geeigneten Messmethoden fehlen wird, dann aber bei den durch die Messungen erforderlichen Eingriffen leicht auch wieder Aenderungen der Zustandsbedingungen und damit der betreffenden Zustände selbst eintreten können. Im allgemeinen sind hier nicht sehr viele Arbeiten vorhanden, die sich mit dem Problem der Messung der Geschwindigkeit von Zustandsänderungen befassen. Man hat sich vielmehr meist nur mit dem Bestimmen der bei eingetretenem Gleichgewicht vorhandenen Verhältnisse befasst. Nachstehend seien einige Arbeiten wiedergegeben, die sich speciell mit der Messung der Geschwindigkeit von Zustandsänderungen beschäftigen.

Ueber die Auflösungs geschwindigkeit von festen Stoffen in ihren eigenen Lösungen haben A. A. Noyes und W. R. Whitney²⁾ gearbeitet und gefunden, dass die Auflösungs geschwindigkeit eines festen Stoffes in seiner eigenen Lösung proportional ist der Differenz zwischen der Konzentration derselben und derjenigen seiner ungesättigten Lösung.

Ueber die Diffusionsgeschwindigkeit von atmosphärischer Luft in Wasser hat F. Hoppe-Seyler³⁾ Versuche angestellt.

Gernez und G. Tammann⁴⁾ stellten Versuche an über die Erstarrungs geschwindigkeit und über die Krystallisations geschwindigkeit.

4. Reaktionsgeschwindigkeit.

Allgemeines. Einer der ersten, der die Reaktionsgeschwindigkeit aus den erhaltenen Daten berechnen lehrte, war Ludwig Wilhelmy⁵⁾, der in seiner Untersuchung „Ueber das Gesetz, nach welchem die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet“, diesen Begriff entwickelte. Den Bemühungen von Ostwald⁶⁾ ist es zu verdanken, dass diese Arbeit der vollen Beachtung wieder näher gerückt ist, nachdem dieselbe Jahrzehnte lang unberücksichtigt geblieben war.

1) R. Löwenherz, Zeitschr. physik. Ch. **13**, 459, 1894.

2) A. A. Noyes u. W. R. Whitney, Zeitschr. physik. Ch. **23**, 689, 1897.

3) F. Hoppe-Seyler, Zeitschr. physiol. Ch. **17**.

4) G. Tammann, Zeitschr. physik. Ch. **23**, 326, 1897.

5) L. Wilhelmy, Pogg. Ann. **81**, 413 u. 499, 1850; Ostwald's Klassiker Nr. 29.

6) W. Ostwald, Journ. pr. Ch. **29**, 385, 1884; Lehrb. allg. Ch. II, 616.

Unter Reaktionsgeschwindigkeit verstehen wir das Verhältniss der reagirenden Menge der Stoffe zur Zeiteinheit, und man unterscheidet je nach der Anzahl der reagirenden Stoffe Reaktionen erster Ordnung, wenn die Umwandlung einen Stoff betrifft u. s. w. Je nachdem die eine oder andere Art vorliegt, ist die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit auch entsprechend vorzunehmen. In der nachstehenden Ausführung folge ich den von Ostwald im Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Bd. II, Theil 2 wiedergegebenen Darstellungen.

Ein Versuch, eine Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit zu geben, wurde von Sv. Arrhenius¹⁾ gemacht. Er setzte an die Stelle des Massenwirkungsgesetzes ein Druckwirkungsgesetz.

a) Reaktionen erster Ordnung.

Für die Reaktionen erster Ordnung gilt die Gleichung:

$$\frac{dx}{d\mathcal{J}} = k(A - x),$$

in welcher $A - x$ der noch nicht veränderte Theil, x der verwandelte und \mathcal{J} die Zeit ist. Integriren wir diese Gleichung, so ergibt sich:

$$-\ln(A - x) = k\mathcal{J} + \text{konst.}$$

Beginnt man mit $x = 0$ und $\mathcal{J} = 0$, d. h. mit dem Beginn der der Reaktion, so wird

$$-\ln A = \text{konst.}$$

Wir erhalten dann:

$$-\ln(A - x) = k\mathcal{J} - \ln A,$$

$$\ln A - \ln(A - x) = k\mathcal{J},$$

oder

$$x = A(1 - e^{-k\mathcal{J}}). \quad (1)$$

Setzt man dagegen die Zeit der ersten Messung = \mathcal{J}_0 und die umgewandelte Menge = x_0 , so ergibt sich:

$$\ln(A - x_0) - \ln(A - x) = k(\mathcal{J} - \mathcal{J}_0).$$

Bei der Umwandlung des natürlichen Logarithmus e in den dekadischen durch Multiplikation mit 0,4343, findet man

$$\log(A - x_0) - \log(A - x) = 0,4343 k(\mathcal{J} - \mathcal{J}_0),$$

oder wenn $x_0 = 0$ und $\mathcal{J}_0 = 0$

$$0,4343 k = \frac{1}{\mathcal{J}} \log \frac{A}{A - x}.$$

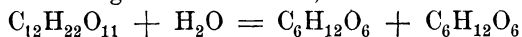
Dies ist die für monomolekulare Reaktionen gültige Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit. Die danach aus den einzelnen Daten berechneten Werthe müssen bei monomolekularen Reaktionen konstant sein, d. h. annähernd übereinstimmen.

1) Sv. Arrhenius, Zeitschr. physik. Ch. 28, 312, 1899.

Beispiel: Die Bestimmung der Inversionsgeschwindigkeit nach Wilhelmy. Die nachstehend wiedergegebenen Daten wurden erhalten bei der Inversion einer Zuckerlösung, die vorher eine Drehung von 46° , 8r zeigte und von der 10 g mit 2 g Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2042 gemischt und in einem Polarisationsapparate untersucht wurde. Die Röhrenlänge betrug 150 mm, der Inhalt der Röhre 13850 mg destillirten Wassers bei 15° . Der Verlauf der Einwirkung wurde während eines Tages beobachtet. Die Berechnung der beiden letzten Reihen der Tabelle ist von Ostwald ausgeführt worden:

ϑ .	Drehungswinkel.	$\log \frac{A}{A-x}$.	$\frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$.
0	46,75	—	—
15	43,75	0,0204	0,001360
30	41,00	0,0399	0,001330
45	38,25	0,0605	0,001344
60	35,75	0,0799	0,001332
75	33,25	0,1003	0,001352
90	30,75	0,1217	0,001371
105	28,25	0,1441	0,001379
120	26,00	0,1655	0,001321
150	22,00	0,1981	0,001378
180	18,25	0,2480	0,001371
210	15,00	0,2880	0,001399
240	11,50	0,3358	0,001425
270	8,25	0,3851	0,001465
330	2,75	0,4843	0,001499
390	— 1,75	0,5842	0,001471
450	— 4,50	0,6611	0,001463
510	— 7,00	0,7447	0,001431
570	— 8,75	0,8142	0,001386
630	— 10,80	0,8735	—
∞	— 18,70	—	—

Bei der Umsetzung des Rohrzuckers, die nach der Gleichung:



Rohrzucker Dextrose Lävulose

erfolgt, erleidet nur der Rohrzucker selbst eine Veränderung. Die zuge setzte Säure wirkt nur katalytisch. Die Konstanz der Werthe in der vierten Reihe entspricht der Theorie und ist eine durchaus befriedigende.

Die von Fleury¹⁾ und Ostwald²⁾ über den gleichen Vorgang ausgeführten Untersuchungen ergaben das gleiche Resultat.

¹⁾ Fleury, Ann. chim. phys. (2), 7, 381, 1876.

²⁾ W. Ostwald, Journ. pr. Ch. (2), 29, 385, 1884.

Von Reaktionen erster Ordnung giebt Ostwald (l. c.) noch folgende Beispiele:

1. Reduktion von Kaliumpermanganat durch einen grossen Ueberschuss von Oxalsäure nach den Versuchen von Harcourt und Esson¹⁾.

2. Wechselwirkung zwischen Wasserstoffsperoxyd und Jodwasserstoff von denselben Forschern.²⁾

3. Katalyse des Methylacetats nach den Untersuchungen von W. Ostwald³⁾.

4. Umwandlung der aus Fumarsäure und Brom entstehenden Dibrombernsteinsäure in Brommaleinsäure und Bromwasserstoffsäure beim Kochen mit Wasser nach den Untersuchungen von van't Hoff⁴⁾.

5. Umwandlung der Monochloressigsäure in Glykolsäure von demselben Forscher⁴⁾.

Bei allen diesen Reaktionen, auch bei der Inversion des Rohrzuckers, sind es in Wirklichkeit zwei Stoffe, die in Wirksamkeit treten, z. B. bei der Inversion des Rohrzuckers der Rohrzucker selbst und das Wasser, wobei wir von der Wirkung der Säure ganz absehen. Diese verändert ja ihre Masse nicht, und von dem Wasser ist eine so grosse Menge da gegenüber dem sich umsetzenden Rohrzucker, dass wir annehmen können, nur der Rohrzucker selbst ändert sich.

Das Gleiche gilt für die andern oben angeführten Reaktionen, wo wir theilweise wiederum Wasser oder im andern Falle den zweiten Bestandtheil in so grossen Mengen zusetzen, dass der verschwindende Antheil desselben vernachlässigt werden kann.

b) Reaktionen zweiter Ordnung.

Bei den Reaktionen zweiter Ordnung sind es also zwei Bestandtheile, die in Wechselwirkung mit einander treten. Für diese gilt die Gleichung:

$$\frac{d x}{d t} = k (A - x) (B - x),$$

wo A und B die entsprechenden Konzentrationen der beiden reagirenden Stoffe bedeuten. x ist als für beide gültig nach Äquivalenten zu messen. Sind A und B in gleicher Menge vorhanden, so ergibt sich

$$\frac{d x}{d t} = k (A - x)^2.$$

1) Harcourt u. Esson, Phil. Trans. **1866**, 193.

2) Harcourt u. Esson, ibid. **1867**, 117.

3) W. Ostwald, Journ. pr. Ch. **28**, 449, 1883.

4) J. H. van't Hoff, Études de dynamique chimique, Amsterdam 1884, S. 14.

Hieraus erhält man durch Integration

$$\frac{1}{A-x} = k \mathcal{G} + \text{konst.}$$

Wird die Konstante wieder so bestimmt, dass x und \mathcal{G} gleichzeitig 0 werden, so folgt

$$\frac{1}{A-x} - \frac{1}{A} = k \mathcal{G} \quad \text{oder} \quad \frac{x}{A-x} = A k \mathcal{G},$$

$$A k = \frac{1}{\mathcal{G}} \frac{x}{A-x}.$$

Diese Formel ist in dieser Form zuerst von Harcourt und Esson¹⁾ benutzt worden, nachdem Berthelot²⁾ bereits eine ähnliche entwickelt hatte. Auch Guldberg und Waage³⁾ haben dieselbe selbständig gefunden.

Beispiel. Verseifung der Ester mit Alkali nach den Untersuchungen von A. Warder⁴⁾.

Angewendet wurde Aethylacetat und eine entsprechende Menge Natron, die bei jedem Versuche 16,00 ccm Säure verbraucht haben würde. Durch die Abspaltung von Essigsäure wurde sie theilweise gesättigt, und wurden die unter s angegebenen Werthe erhalten, während $x = 16,00 - s$ ist.

\mathcal{G}	s	x	$\frac{x}{A-x}$	$A k$
5'	10,24	5,76	0,563	0,113
15	6,13	9,87	1,601	0,107
25	4,32	11,68	2,705	0,108
35	3,41	12,59	3,69	0,106
55	2,31	13,69	5,94	0,108
120	1,10	14,90	13,55	0,113.

Die Grösse Ak zeigt eine hinreichende Konstanz.

Weitere Beispiele sind:

1. Die Umwandlung des Acetamids durch Säuren, von W. Ostwald⁵⁾ untersucht.

2. Die Umwandlung von monochloressigsaurem Natron in glykolsaures Natron durch eine äquivalente Menge Natron nach den Untersuchungen von Schwab und van't Hoff⁶⁾.

1) Harcourt u. Esson, Phil. Trans. **1866**, 216.

2) Berthelot, Ann. chim. phys. (3), **66**, 110, 1862; Ostwalds Allgem. Ch. I. c.

3) Guldberg u. Waage, Études sur les affinités chimiques Christiania 1867, Ostwald's Klassiker.

4) A. Warder, Ber. **14**, 1361, 1881.

5) W. Ostwald, Journ. pr. Ch. **27**, 1, 1883.

6) van't Hoff, Études de dyn. chim. 20.

Sind A und B verschieden, so wird aus der Gleichung

$$\frac{dx}{d\mathcal{G}} = k(A - x)(B - x)$$

beim Integriren

$$\ln \frac{B(A - x)}{A(B - x)} = (A - B)k\mathcal{G}$$

oder

$$\ln \frac{A - x}{B - x} - \ln \frac{A - x_0}{B - x_0} = (A - B)k(\mathcal{G} - \mathcal{G}_0).$$

Ersetzt man den natürlichen Logarithmus \ln wieder durch den dekadischen, so ergibt sich

$$\log(A - x) - \log(B - x) - (\log A - \log B) = 0,4343(A - B)k\mathcal{G},$$

$$0,4343k = \frac{1}{\mathcal{G}(A - B)} \left(\log \frac{A - x}{B - x} - \log \frac{A}{B} \right).$$

Beispiel. Versuche von Reicher¹⁾ über die Verseifung von Essigester durch Natron.

In der Tabelle ist \mathcal{G} die Zeit, $A - x$ die unverbrauchte Menge Alkali, $B - x$ die unverseifte Menge des Esters und k die nach obiger Gleichung berechnete Menge.

\mathcal{G}	$A - x$	$B - x$	k
0	0,6209	0,2903	—
374	0,5433	0,2127	0,0347
628	0,5060	0,1754	0,0348
1048	0,4628	0,1327	0,0343
1359	0,4387	0,1081	0,0344
∞	0,3306	0,000	—

Auch hier zeigt k eine befriedigende Konstanz. Dasselbe ist berechnet nach der Formel

$$k = \frac{1}{0,4343(A - B)N\mathcal{G}} \log \cdot \frac{B(A - x)}{A(B - x)},$$

in der N den Titer der Lauge = $\frac{N}{24,07}$ normal angiebt.

Reaktionen höherer Ordnung. Für Reaktionen höherer Ordnung werden die Verhältnisse entsprechend complicirter; doch ist es dann meist wohl möglich, die Gesamtreaktionen in einzelne zu zerlegen und diese getrennt zu untersuchen.

Für Reaktionen dritter Ordnung gilt die Gleichung:

$$c = \frac{dx}{d\mathcal{G}} = k(A - x)(B - x)(C - x).$$

1) Reicher, Liebig's Ann. 228, 258, 1885.

Sind A, B und C in äquimolekularen Mengen vorhanden, so ergibt sich

$$c = \frac{dx}{dt} = k(A - x)^3,$$

und wir erhalten durch Integration

$$\frac{1}{2(A - x)^2} = k t + \text{konst.}$$

Gehen wir vom Anfangszustande x_0 und t_0 aus, so ergibt sich:

$$\frac{1}{2(A - x)^2} - \frac{1}{2(A - x_0)^2} = k(t - t_0),$$

$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(A - x)^2} - \frac{1}{A^2} \right).$$

Hat man verschieden grosse Mengen von A, B und C, so erhält man complicirtere Gleichungen, deren mathematische Behandlung von A. Fuhrmann ¹⁾ durchgeführt worden ist.

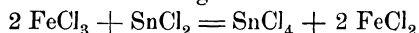
Ist $C = B$, so ergibt sich für k:

$$k = \frac{1}{t(A - B)^2} \left[\frac{(A - B)x}{B(B - x)} + \ln \frac{A(B - x)}{B(A - x)} \right].$$

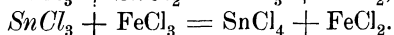
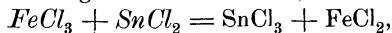
Sind A, B und C von einander verschieden, so erhalten wir:

$$k = \frac{1}{t(B - A)(C - B)(A - C)} \left[(B - C) \ln \frac{A}{A - x} + (C - A) \ln \frac{B}{B - x} + (A - B) \ln \frac{C}{C - x} \right].$$

Beispiele für Reaktionen dritter Ordnung hat A. A. Noyes ²⁾ zunächst in der Einwirkung von Zinnchlorür auf Ferrichlorid gegeben, welche nach der Gleichung



auf einander reagiren. An Stelle dieser Gleichung können wir auch zwei andere setzen, die folgendermassen lauten:



Es reagiren also in Wirklichkeit folgende drei Körper auf einander: FeCl_3 , SnCl_2 und das nicht isolirbare SnCl_3 . Noyes giebt eine etwas andere Ableitung, bei der SnCl_2 und zweimal FeCl_3 auf einander wirken. Mir erscheint jedoch diese Ableitung, welche ich hier gegeben habe, plausibler.

Die Bestimmung geschah durch Zusatz von Quecksilberchlorid, durch welches sämmtliches Stannochlorid in Stannichlorid übergeführt, Ferro-

1) A. Fuhrmann, Zeitschr. physik. Ch. 4, 89, 1889; vgl. auch Naturwissenschaftliche Anwendungen der Differential- und Integralrechnung, Berlin 1888 u. 1890.

2) A. A. Noyes, Zeitschr. physik. Ch. 16, 546, 1895.

chlorid dagegen nicht verändert wurde. Die Quantität des letztern wurde alsdann mit Kaliumdichromat titrimetrisch bestimmt.

In den nachfolgenden Tabellen ist k_2 nach der vorher gegebenen Formel, k_3 nach der für Reaktionen dritter Ordnung berechnet. Es zeigt sich die Konstanz nur für k_3 , ein Beweis, dass wir es thatsächlich mit einer Reaktion dritter Ordnung zu thun haben.

a) $\text{SnCl}_2 = \text{FeCl}_3 = 0,0625$ Mol.

ϑ	x .	$A - x$	k_2	k_3
1	0,01434	0,04816	4,8	88
1,75	0,01998	0,04252	4,3	85
3	0,02586	0,03664	3,8	81
4,5	0,03076	0,03174	3,4	82
7	0,03612	0,02638	3,1	84
11	0,04102	0,02148	2,8	87
17	0,04502	0,01748	2,4	89
25	0,04792	0,01458	2,1	89
40	0,05058	0,01192	1,7	85

b) $\text{SnCl}_2 = \text{FeCl}_3 = 0,025$.

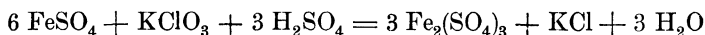
2,5	0,00351	0,02149	2,6	113
3	0,00388	0,02112	2,5	107
6	0,00663	0,01837	2,4	114
11	0,00946	0,01554	2,2	116
15	0,01106	0,01394	2,1	118
18	0,01187	0,01313	2,0	117
30	0,01440	0,01060	1,8	122
60	0,01716	0,00784	1,5	122

c) $\text{SnCl}_2 = 0,05$; $\text{FeCl}_3 = 0,025$.

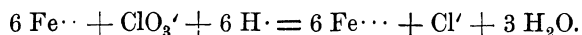
1	0,00434	0,04566	4,0	176
2	0,00621	0,04379	3,1	142
3	0,00727	0,04233	2,7	130
5	0,00978	0,04022	2,2	116
8	0,01177	0,03823	1,8	104
10	0,01264	0,03736	1,7	98
13	0,01431	0,03569	1,6	102
20	0,01638	0,03362	1,3	99
26	0,01786	0,03214	1,2	104
30	0,01877	0,03123	1,2	112
43	0,02054	0,02946	1,1	127

Bei c zeigt sich infolge der nichtäquivalenten Mengen eine nicht völlig befriedigende Konstanz der Werthe von k_3 . Vielmehr tritt hier ein Minimum ein.

Eine weitere Reaktion dritter Ordnung ist bereits von J. J. Hood¹⁾ untersucht worden. Dieselbe betrifft die Oxydation von Ferrosulfat durch Kaliumchlorat in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure. Würde man die Reaktion nach dem Schema



schreiben, so würden die drei Bestandtheile die linksstehenden sein. Doch kann man dieselben auch folgendermassen nach Art einer Ionenreaktion wiedergeben



Die Untersuchungen sind von A. A. Noyes und R. S. Wason²⁾ wiederholt und als trimolekular gedeutet worden, während Hood dieselbe als Reaktion zweiter Ordnung ansah, jedoch mit Unrecht, wie die Konstanz von k_3 erweist. Ausführliches ist bei Ostwald, Allg. Ch. I. c. zu finden.

Reaktionsgeschwindigkeit und Zahl der beteiligten Stoffe. Wie gerade vorstehendes Beispiel kundgibt, kann man aus der Konstanz oder Inkonstanz des Geschwindigkeitskoeffizienten k ersehen, ob die betreffende Reaktion eine monomolekulare, bimolekulare oder trimolekulare u. s. w. ist. Man hat also zu dem Zwecke nur nöthig, k_1 , k_2 , k_3 für einige Werthe zu berechnen und sich in betreff der Konstanz zu informiren.

5. Unvollständig und vollständig verlaufende Reaktionen.

Gleichgewicht bei vollständig verlaufenden Reaktionen. Wie aus den Tabellen der Reaktionsgeschwindigkeiten sich ergibt, kann theoretisch die Reaktion eigentlich erst nach unendlicher langer Zeit als abgeschlossen gelten. Praktisch ist sie es jedoch, sobald wir eine Veränderung nicht mehr mit unseren Hilfsmitteln nachweisen können. Wir sagen dann, die Reaktion ist beendet.

Nun giebt es eine grosse Reihe von Reaktionen, die bei den gegebenen Verhältnissen von Druck, Temperatur und Konzentration nur bis zu einem gewissen Punkte, d. h. unvollständig verlaufen, die ausserdem auch die Eigenschaft besitzen, reversibel zu sein, d. h. in der umgekehrten Richtung verlaufen können, sobald wir die Verhältnisse entsprechend ändern. Bei solchen Reaktionen ist Gleichgewicht eingetreten, sobald sich soviel Moleküle bilden, wie an andern Stellen wieder zerfallen. Es ist das derselbe Vorgang, den wir auch bei Zustandsänderungen annehmen, bei denen Gleichgewicht eingetreten ist, z. B.

1) J. J. Hood, Phil. Mag. (5), **6**, 371, 1878; **8**, 121, 1879; **20**, 323, 1885.

2) A. A. Noyes u. R. S. Wason, Zeitschr. physik. Ch. **22**, 210, 1897.

bei einem Gase, das sich über einer Flüssigkeit befindet, bei dem ebenso viele Gastheilchen in die Flüssigkeit eindringen werden, wie herausgewandert sind, oder bei allen Gleichgewichten zwischen flüssig und gasförmig, fest und gasförmig, bei denen dieselbe Erscheinung eintritt, bei Vertheilung eines Körpers zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten u. s. w. Ein principieller Unterschied ist hier zwischen Zustandsänderungen und chemischen Umsetzungen nicht vorhanden.

Je nachdem man es mit den Veränderungen der Stoffe mit denselben für sich oder mit verschiedenen Lösungsmitteln zu thun hat, unterscheidet man nach Ostwald hylotrope Formen von nichthylotropen, wobei unter erstere z. B. die Veränderungen des Stoffes Wasser, des Stoffes Schwefel, des Stoffes Zinn zu rechnen sind. Bd. I, S. 616, 619, 622.

Dann unterscheidet man ferner homogene Systeme, wenn die reagirenden Stoffe nur in dem gasförmigen oder nur in dem flüssigen oder nur in dem festen Zustande vorkommen; während bei heterogenen Systemen alle drei oder nur zwei vorhanden sind. Bei kondensirten Systemen sind nach van't Hoff nur feste und flüssige Bestandtheile vorhanden.

Die eigentlichen Zustandsänderungen sind dadurch etwas verschieden von den chemischen Umsetzungen, dass sie immer reversibel sind, d. h. bestimmte Aenderungen von Druck und Temperatur bewirken auch das Zurückgehen auf den Anfangszustand. Bei chemischen Umsetzungen ist nur ein Theil reversibel, wie z. B. die Zerlegung von N_2O_4 in $2NO_2$, die von $CaCO_3$ in CO_2 und CaO , die Bildung der Ester unter dem Einflusse einer anorganischen Säure u. s. w. Andere, und das sind gerade die vollständig verlaufenden Reaktionen sind nicht reversibel, wie z. B. die Inversion von Rohrzucker, die Zersetzung von Oxalsäure durch Kaliumpermanganat. Nur diejenigen, welche thatsächlich reversibel sind, können mit Erfolg einem thermodynamischen Kreisprocess unterzogen werden.

Man kann als häufig zutreffend den Grundsatz aussprechen, dass die reversiblen Vorgänge auch zugleich die unvollständig verlaufenden sind.

Zwischen zwei Systemen lassen sich in der Praxis drei nicht streng geschiedene Stadien unterscheiden: 1. Das falsche Gleichgewicht nach Duhem¹⁾, wo beide Systeme sich nebeneinander befinden, ohne merkbare Umsetzung in endlicher Zeit. Dies wurde auch mit labilem Gleichgewicht bezeichnet. 2. Die einseitige Reaktion und 3. das wahre Gleichgewicht zwischen beiden Reaktionen. Diese Gebiete können bei gleichgerichteter Aenderung der Umstände allmähig in einander übergehen.

Der Wirklichkeit scheinen diese Verhältnisse nicht völlig zu entsprechen²⁾.

1) P. Duhem, Zeitschr. physik. Ch. **29**, 711, 1899.

2) Vgl. hierzu M. Bodenstein, *ibid.* **29**, 147, 295, 315, 429, 665. 1899; **30**, 113, 567, 1899; D. Konowalow, Journ. russ. physik. chem. Gesell. **30**, 371, 1898; Chem. Ctrbl. 1898, II, 657.

Gleichgewichte bei vollständig verlaufenden Reaktionen.

Unter vollständig verlaufenden Reaktionen versteht man solche, bei denen die Reaktion so weit vor sich geht, dass falls äquimolekulare Mengen vorhanden sind, diese vollständig innerhalb einer endlichen messbaren Zeit aufgebraucht werden, und falls der eine Bestandtheil überwiegt, die Reaktion bis zum vollständigen Verbrauch des in geringerer Menge vorhandenen Bestandtheils weitergeht. Selbstverständlich spielen auch hier die Zustandsvariablen, Druck und Temperatur, sowie auch unter Umständen mechanische Einflüsse eine Rolle. So wissen wir, dass Knallgas sich bei gewöhnlicher Temperatur nur äusserst langsam in Wasser umsetzt, dass aber nach den Untersuchungen van't Hoff's die Beschaffenheit der Wandoberfläche eine bedeutende Rolle spielt. Bei erhöhter Temperatur geht die Vereinigung rasch, ja unter Umständen explosionsartig vor sich.

Also auch bei den vollständig verlaufenden Reaktionen können wir durch geeignete Umstände die Reaktionsgeschwindigkeit so verringern, dass dieselbe als praktisch = 0 angesehen werden kann, und die betreffenden Bestandtheile sich in einem labilen Gleichgewicht befinden.

Während die unvollständig verlaufenden Reaktionen in Bezug auf die Entwicklung der Gleichgewichtslehre, auf die thermodynamische Betrachtung von hervorragendem Interesse sind, lässt sich die Frage der Reaktionsgeschwindigkeit, der Beziehungen der Affinitätskoeffizienten zu den mono-, tri- u. s. w. molekularen Reaktionen bei beiden in gleicher Weise behandeln.

Dagegen haben die vollständig verlaufenden Reaktionen zwei Vorzüge, die beide geeignet waren, für sie das grösste Interesse und speciell auch vom praktischen Standpunkte aus zu erwecken. Das ist einmal die Möglichkeit einer quantitativen Bestimmung der reagirenden Bestandtheile. Nur dadurch, dass wir im stande sind, quantitativ und vollständig zugleich verlaufende Reaktionen zu benützen, ist überhaupt die chemische Wissenschaft vorwärts gekommen, indem durch diese Art der Reaktionen eine quantitative Analyse anwendbar geworden ist.

Ein zweiter Vorzug der vollständig und quantitativ verlaufenden Reaktionen ist der, dass es leicht möglich ist, dieselben thermisch zu messen, d. h. die Umsetzungs- und Bildungswärmen zu bestimmen. Solche Messungen lassen sich auch bei unvollständig verlaufenden Reaktionen ausführen, aber wie viel Schwierigkeiten sind dabei nicht nebenbei in der analytischen Bestimmung und eventuell doch stattfindenden Veränderung des labilen Gleichgewichtes eines reversiblen Vorgangs zu überwinden.

Bei den nicht reversiblen Vorgängen, die also vollständig oder unvollständig verlaufen, muss noch eines wichtigen Umstandes Erwähnung gethan werden, der vielfach zu Störungen im Verlauf der eigentlichen

oder Hauptreaktion führt; es sind dies die Nebenreaktionen, die allerdings auch bei den reversiblen Vorgängen eintreten können.

Im allgemeinen lässt sich also theoretisch keine scharfe Grenze zwischen unvollständig und vollständig verlaufenden, reversibeln oder nicht reversibeln Vorgängen ziehen. Für Praxis und Theorie sind es vor allem die Grenzfälle, die von hervorragender Wichtigkeit für die quantitative Analyse, für die thermochemische Beobachtung und die weitgehenden theoretischen Betrachtungen sind. Dagegen sind es besonders die vollständig oder unvollständig, aber mit Nebenreaktionen verlaufenden Prozesse, welche der Technik die verschiedenartigsten Probleme stellen und besondere Anforderungen an den Scharfsinn der Chemiker machen. Die Fragen nach den Procenten der Ausbeute und dem billigsten Weg zur Darstellung sind hier die wichtigsten.

6. Die Phasenregel von Willard Gibbs.

Einleitung.

Nachdem bereits von A. Horstmann¹⁾ sowie Peslin²⁾ und Moutier³⁾ mit Erfolg versucht worden war, die chemischen Reaktionen auf thermodynamische Grundlage zu stellen, war es W. Gibbs⁴⁾, der durch die Aufstellung der Phasenregel eine allgemeinere Betrachtung ermöglichte. Die von ihm gegebene Anschauungsweise ist unter dem Namen Phasenregel bekannt, weil er den Begriff der Phasen einführte, d. h. die auf die drei Aggregatzustände bezogenen vorhandenen Zustände der reagirenden und sonstigen vorhandenen Stoffe summirte.

Von Lemoine⁵⁾ ist eine Unterscheidung zwischen homogenen und heterogenen Systemen getroffen worden, wobei unter homogenen Systemen solche verstanden werden, bei denen nur eine Phase wie gasförmig oder flüssig oder vielleicht auch fest vorhanden ist. Die Reaktion verläuft also in einem gleichmässig gemischten Gas oder einer ebensolchen Flüssigkeit. Vollständig homogen, d. h. nur von einer einheitlichen Masse erfüllt sind diese ja auch nicht, da verschiedenartige Bestandtheile vor-

1) A. Horstmann, Ber. **2**, 137, 1869; **4**, 635, 1871, Liebig's Ann. Suppl. **8**, 112, 1871.

2) Peslin, Ann. chim. phys. (4), **24**, 208 1871.

3) Moutier, Compt. rend. **72**, 859, 1871.

4) W. Gibbs, Trans. Connect. Acad. III, 1874–1878. Ueber von Ostwald; vgl. hierzu Ostwald, Allg. Ch. Bd. II, 1886; Meyerhoffer, „Die Phasenregel und ihre Anwendungen“ 1893; Bancroft, The Phase Rule 1897; H. W. Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenregel 1901.

5) Lemoine, Études sur les équilibres chimiques 1881, Encyclopédie von Fremy.

handen sind. Der Begriff homogen ist also nur ein relativer, zumal da selbst bei nur aus einem Stoff bestehenden Substanzen, wie flüssiges Wasser, Molekularassoziationen neben einfachen Dampfmolekülen vorkommen können.

Unter heterogenen Systemen versteht man dementsprechend solche, bei denen mehrere Phasen zugleich auftreten können, und sie sind es besonders, die durch die Phasenregel ihre Formulierung finden.

Ueber den Werth der Phasenregel¹⁾ sind die Meinungen etwas getheilt. Doch kommt es vor allem darauf an, was man mit ihrer Hilfe zu leisten im Stande ist. Wenn man selbst auf dem Standpunkte steht, dass man sich keinen übertriebenen Hoffnungen hinzugeben braucht, indem bei complicirteren Vorgängen dieselbe öfter versagen dürfte, so muss doch anerkannt werden, dass sie gestattet, viele Verhältnisse klarer zu entwickeln und zu bestimmen. Es darf jedoch nicht verhehlt werden, dass selbst Forscher, die in hervorragender Weise auf dem Gebiete der theoretischen Chemie thätig sind, keinen Gebrauch von der Phasenregel machen.

Komponenten, Phasen und Zustandsvariablen.

Bereits Horstmann legte seinen Betrachtungen das von Clausius eingeführte Entropieprincip zu Grunde, nachdem er die für die Verdampfung flüchtiger Stoffe geltende Beziehung durch die Formel

$$T \frac{d p}{d t} = \frac{Q}{d V}$$

ausgedrückt hatte, in der Q die Verdampfungswärme, $d V$ die Volumvermehrung, p den Dampfdruck und T die absolute Temperatur bedeuten.

Ebenfalls von dem Entropiesatze ging Gibbs aus, welcher besagt, dass nur solche Aenderungen stattfinden, bei denen Entropievermehrung eintritt. Der hieraus sich ableitende Grundsatz lässt sich nach C. H. Wind²⁾ folgendermassen formuliren, wobei von einer näheren Erläuterung der Beziehungen ganz abgesehen ist:

„In einem im Gleichgewicht befindlichen System beliebiger homogener zusammengesetzter Körper oder Phasen muss für jede Reaktion, welche als bei etwas abgeändertem Zustande in dem einen oder andern Sinne möglich anzunehmen ist, zwischen den Zustandsvariablen, d. h. Temperatur, Druck und den Bestimmungsstücken (Komponenten) der Zusammenstellung der einzelnen Phasen eine bestimmte (thermodynamische) Beziehung bestehen.“

¹⁾ Vgl. W. Bakhuis Roozeboom, (l. c.)

²⁾ C. H. Wind, Zeitschr. physik. Ch. **31**, 392, 1899.

Man unterscheidet also:

Phasen, d. s. die durch Aggregatzustand, Zusammensetzung oder Energieinhalt verschiedenen Erscheinungsformen einer und derselben oder mehrerer Substanzen.

Eis, Wasser und Wasserdampf sind die drei Phasen des Stoffes Wasser. Schwefel existirt infolge der verschiedenartigen allotropen Modifikationen in acht verschiedenen Phasen.

Komponenten oder unabhängige Bestandtheile sind die einzelnen, unter sich verschiedenen Arten von Stoffen oder Beziehungen, welche bei der Reaktion auftreten. Die Zahl derselben wird mit n bezeichnet.

Bezeichnen wir die Summe der Phasen mit n_1 , die Anzahl der möglichen Reaktionen mit n_2 , so ist

$$n_1 - n_2 = n$$

die Gesamtzahl der unter sich verschiedenen unabhängigen Bestandtheile des Systems.

Man erhält also n , indem man die unter sich verschiedenen Bestandtheile (Komponenten, Molekül-, Atomen- oder Ionengattungen der sämtlichen Phasen des Systems, zählt und von der so erhaltenen Zahl die Zahl der unabhängigen Reaktionen, welche zwischen verschiedenen Bestandtheilen einer Phase oder verschiedener Phasen denkbar sind, abzählt.

Die Schwierigkeit liegt in der Abschätzung der Zahl der sämtlichen Komponenten sowie auch der möglichen unabhängigen Reaktionen. Bakhuis Roozeboom giebt hierfür folgende Anleitung (l. c.):

„Die richtige Auffassung des Begriffes der Komponenten ist von grösster Bedeutung. In vielen Fällen ist die Angabe der Komponenten eines Phasensystems ganz einfach. So stellen Eis, Wasser und Wasserdampf drei Phasen eines Komponenten dar, so können Lösungen und feste Hydrate eines Salzes aufgebaut werden aus anhydrischem Salz und Wasser als Komponenten. In andern Fällen würde die Angabe ihrer Zahl und Art weniger einfach sein. Es ist demnach hervorzuheben, dass Gibbs mit diesem Namen die unabhängig veränderlichen Bestandtheile eines Phasensystems hat andeuten wollen.“

„Ihre Wahl hat also derart zu geschehen, dass 1. durch Variation ihrer Quantität jede mögliche Aenderung in der Zusammensetzung der Phasen des betrachteten Systems stattfinden kann; 2. diese Aenderungen unabhängig von einander sind, also die kleinste mögliche Anzahl Komponenten gewählt wird.“

Für die Frage, ob und wann verbundene Moleküle als Komponenten in Rechnung gezogen werden müssen, ist folgendes zu bemerken:

a) „Eine chemische Verbindung ist als eine einzelne Komponente zu

betrachten, wenn sie unter den Versuchsbedingungen sich in keiner einzigen Phase des Systems in andere Bestandtheile zersetzt.“

„Ebenso ist als eine einzelne Komponente zu betrachten eine Verbindung, die sich in mehrere gleichartige Theilchen zersetzt, wie N_2O_4 und viele Stoffe, die im flüssigen Zustande theilweise associirt sind, weil es unmöglich ist, einfache und doppelte Moleküle gesondert in das System einzutragen und die richtige Beziehung zwischen beiden sich in jeder Phase von selbst herstellt. Auch bleibt es dann gleichgiltig, ob man die einfachen oder doppelten Moleküle als Komponenten ansieht.“

„Drittens kann auch noch eine Verbindung, die sich in ungleichartige Theile zersetzt, bisweilen für eine Komponente gelten. So wird ein Elektrolyt wie $NaCl$, wiewohl er in wässriger Lösung sich theilweise in zwei ungleichartige Ionen trennt, dennoch als eine Komponente betrachtet werden müssen, weil, soviel wir wissen, diese Ionen in irgend eine andere Phase, womit die Lösung in Berührung gebracht wird, entweder nicht übergehen (Dampfphase) oder nur im selben Verhältniss, worin sie auch in der Lösung vorkommen; wie z. B. der Fall ist, wenn festes $NaCl$ sich abscheidet, oder die Lösung mit einer zweiten nicht vollkommen mischbaren Flüssigkeit zusammengebracht wird. Wohl kann durch Hinzufügung eines zweiten Elektrolyten eines der Ionen beigebracht und dadurch das Ionenverhältniss bis zu einem gewissen Grade und damit natürlich auch ein eventuelles Gleichgewicht mit andern Phasen abgeändert werden, aber dann ist auch nothwendiger Weise wegen des fremden Ions die Anzahl der Komponenten vermehrt worden.“

b) „In andern Fällen dagegen muss nicht, sondern kann die Verbindung als eine Komponente betrachtet werden. Es sind solche, die in zwei oder mehr ungleichartige Theile sich zersetzen können, die sich wohl gesondert in das System einführen lassen, aber deren Gleichgewichte nur bei einem bestimmten Verhältniss dieser Bestandtheile zur Untersuchung gelangen.“

„Ein Beispiel haben wir hierfür im Gleichgewichte zwischen festem Salmiak und seinem Dampf. Dieser Dampf besteht nur zu einem sehr kleinen Theil aus NH_4Cl , grösstentheils aus den Theilmolekülen NH_3 und HCl . Dennoch kann, solange nicht absichtlich einer dieser Körper hinzugefügt wird, das System als aus einer Komponente bestehend betrachtet werden. Ebenso kann man bei einer Untersuchung über die Löslichkeit eines Doppelsalzes das Wasser als die eine und das Doppelsalz als die zweite Komponente betrachten, wiewohl letzteres in der Lösung theilweise oder ganz in seine beiden Salze (und eventuell ihre Ionen) zerfallen kann.“

„In diesen beiden und andern analogen Fällen kann man aber auch die Zersetzungsprodukte gesondert in willkürlichen Verhältnissen einführen und bekommt dann Systeme einer höheren Ordnung. Daher waren die

erstgenannten Gleichgewichte eigentlich nur wegen der Beschränktheit der untersuchten Mischungsverhältnisse scheinbar einfachere Systeme. In vielen Fällen wird dieser Thatbestand auch darin zum Vorschein kommen, dass bei Fortsetzung der Untersuchung über weitere Gebiete von p und t eine neue Phase auftritt, deren Zusammensetzung nur durch Annahme der Theilmoleküle als Komponenten ausgedrückt werden kann, so wenn z. B. aus einer Doppelsalzlösung sich das eine oder andere der zusammensetzenden Salze auszuschcheiden anfängt.“

c) „Die ungleichartigen Bestandtheile einer Verbindung müssen als die Komponenten betrachtet werden, sobald in dem untersuchten System diese Bestandtheile in irgend einer Phase in wechselnden Verhältnissen auftreten. Daneben muss dann die Verbindung selbst nicht als besondere Komponente gezählt werden. So ist das Gleichgewicht zwischen HJ , H_2 und J_2 , und ebenso das Gleichgewicht zwischen einem Salz und Wasser als System zweier Komponenten zu betrachten. Dabei brauchen weder HJ noch die eventuell auftretenden Salzhydrate als besondere Komponenten herangezogen zu werden, weil diese alle unter den geeigneten Bedingungen von selbst aus den einfacheren Komponenten des Systems entstehen.“

d) „Jedoch kann der Fall auch vorkommen, dass sowohl eine Verbindung wie ihre näheren Bestandtheile als Komponenten gerechnet werden müssen. Dieser Fall tritt auf, wenn unter den Versuchsbedingungen kein Gleichgewicht zu stande kommt zwischen der Verbindung und ihren Bestandtheilen. Fügte man z. B. bei gewöhnlicher Temperatur H_2 , O_2 und H_2O zusammen, so würden diese ein System dreier Komponenten bilden, weil bei dieser Temperatur kein Gleichgewicht zwischen Wasser und seinen Elementen auftritt und also die drei Komponenten unabhängig von einander in das System eingeführt werden können.“

„Aus diesen Betrachtungen lässt sich folgern, dass die Anzahl der Komponenten eines Systems von den Versuchsbedingungen abhängig ist. Einschränkung dieser Zahl kann eintreten, wenn ein System vorliegt, worin eine Verbindung und ihre Zersetzungsprodukte auftreten, zwischen welchen bei niedriger Temperatur durch passive Widerstände kein Gleichgewicht auftritt. Bei genügender Temperaturerhöhung kann diese Passivität verschwinden, und dadurch die Verbindung als Komponente ausfallen. So würde es beim obigen Beispiele des Wassers stehen.“

„Umgekehrt kann Vermehrung der Komponentenzahl stattfinden, sobald eine Verbindung, die als Komponente vorkam, in merkbarer Weise anfängt, in ihre näheren Bestandtheile zersetzt zu werden, die zuvor nicht im System anwesend waren. So wird das System der zwei Komponenten $H_2O + Cl$ bei erhöhter Temperatur in ein solches dreier Komponenten übergehen, sobald die Umsetzung $2H_2O + 2Cl_2 = 4HCl + O_2$ anfängt.“

„Bei Gleichgewichten, in denen die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den Molekülkategorien sehr klein ist, kann die Anzahl der Komponenten sich beim raschen Arbeiten grösser zeigen als bei Anwendung grösserer Zeiträume. Bei organischen Isomeren sind die Folgen solcher Unterschiede für Schmelzerscheinungen bereits Gegenstand der Untersuchung geworden.“

„Ebenso wie die Anzahl kann die Art der Komponenten bisweilen je nach den Umständen verschieden gewählt werden. Am meisten tritt hier der Umfang des untersuchten Gebietes massgebend auf. So lassen sich die Schmelz- und Lösungserscheinungen der Schwefelsäure und ihrer Hydrate alle ganz gut ausdrücken, wenn man als Komponenten H_2SO_4 und H_2O annimmt. Doch wird es bei dieser Wahl unmöglich sein, die weniger als ein Molekül H_2O enthaltenden Hydrate zu gleicher Zeit zu umfassen, und wird es daher zur Wiedergabe der Verhältnisse für das ganze Gebiet der möglichen Gleichgewichte besser sein, SO_3 und H_2O als Komponenten zu wählen.“

„Ebenso wird man bei vielen praktischen Untersuchungen über Lösungserscheinungen bei Salzen ein hydratisches Salz und Wasser als Komponente annehmen können, weil das Temperaturgebiet, wo das wasserfreie Salz auftritt, unerreichbar ist. So kann man basische Salze entweder als Verbindungen zweier Oxyde mit Wasser oder als Verbindungen des basischen Oxyds mit normalem Salz und Wasser betrachten, ohne mit dieser Annahme etwas über die Konstitution dieser Verbindungen aussprechen zu wollen.“

Die Phasenregel.

Dieselbe besagt, dass die Anzahl der Freiheitsgrade F , d. h. die Anzahl der möglichen Verschiebungen des Gleichgewichtes durch Aenderung des Drucks oder der Temperatur gleich ist der Anzahl der unabhängigen Komponenten n vermehrt um 2 minus der Anzahl der genannten vorhandenen Phasen r .

$$F = n + 2 - r.$$

Man unterscheidet je nach dem Verhältniss von $n + 2 : r$ verschiedenartige Gleichgewichte. Für den Fall, dass

$$\begin{array}{llll} n + 2 - r = 0, & \text{ist das Gleichgewicht nonvariant,} \\ n + 2 - r = 1, & \text{„ „ „ monovariant,} \\ n + 2 - r = 2, & \text{„ „ „ divariant.} \end{array}$$

u. s. w.

Diese Eintheilung ist von Bancroft zuerst in seinem Buche „The Phase Rule“ angewandt worden, nachdem sie bereits früher von Trevor vorgeschlagen worden war, und soll dieselbe auch hier zu Grunde gelegt werden. Da eine absolute Unterscheidung zwischen homogenen und hetero-

genen Gleichgewichten, wie schon vorher erwähnt wurde, eine auf die Dauer unhaltbare werden wird, soll dieselbe hier nicht näher berücksichtigt werden.

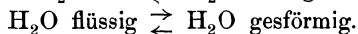
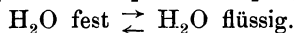
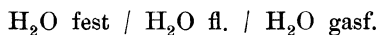
Bei den nonvarianten Systemen ist $n + 2 = r$, d. h. also die Anzahl der Freiheitsgrade $= 0$. Man kann bei diesen Fällen die Temperatur oder den Druck nicht verändern, ohne dass eine Phase verschwindet. Das Gleichgewicht ist nur bei einer bestimmten Temperatur und bei einem bestimmten Drucke vorhanden. Diese bestimmten Punkte ergeben sich in einem Diagramm, wenn man die einzelnen Phasen durch p-t-Kurven darstellt. Da, wo dieselben sich in einem Punkte treffen, der als Tripelpunkt u. s. w. bezeichnet wird, sind die Bedingungen für die gleichzeitige Existenz der verschiedenen Phasen gegeben.

Bei den monovarianten Systemen können sich Temperatur oder Druck in gewissen Grenzen bewegen, ohne dass dadurch eine Phase zum Verschwinden gebracht würde. Bei ihnen ist $n + 2 - r = 1$.

Komplicirter liegen die Verhältnisse bei di- und plurivarianten Systemen. Da dieselben noch wenig untersucht sind, können wir hier von einer eingehenderen Betrachtung absehen.

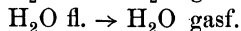
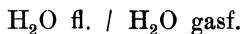
Nachstehend seien zur vorläufigen näheren Erläuterung einige Beispiele gegeben:

1. Eis, Wasser und Dampf. Dieselben bestehen bei $0,0076^{\circ}$ und $4,6$ mm neben einander. Aendert man eine dieser Zustandsvariablen, so verschwindet eine Phase. Unter dem angegebenen Druck und der betreffenden Temperatur z. B. haben wir also:



$$\left. \begin{array}{l} n = 3 - 2 = 1 \\ r = 3 \end{array} \right\} F = n + 2 - r = 1 + 2 - 3 = 0.$$

Das System ist unter diesen Umständen nonvariant, wird aber unter Verschwinden einer Phase monovariant bei Veränderung von Druck oder Temperatur bei 10° C.



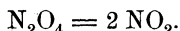
$$\left. \begin{array}{l} n = 2 - 1 = 1 \\ r = 2 \end{array} \right\} F = n + 2 - r = 3 - 2 = 1.$$

Folgendes Diagramm (Fig. 7) stellte den in der ersten Ableitung gegebenen Zustand dar. Erwähnt sei noch, dass F. Tammann¹⁾ bei

1) F. Tammann, *Drude's Ann.* (4), 2, 1, 1900; vgl. auch Bakhuis Roozeboom, „Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenregel“ Braunschweig 1901 S. 193 u. f.

Fortsetzung seiner Untersuchungen über das Verhalten des Eises bei niederen Temperaturen und sehr hohen Drucken auf drei neue Eisarten gestossen ist.

2. Stickstofftetroxyd und Stickstoffdioxyd. Das Stickstofftetroxyd, eine helle Flüssigkeit und entsprechend gefärbtes Gas, wandelt sich bei Erhöhung der Temperatur um in das dunkel gelbroth gefärbte Stickstoffdioxyd nach der Gleichung:



Die hier obwaltenden Verhältnisse sind von Playfair und Wanklyn¹⁾, von Troost²⁾, Naumann³⁾, Guldberg und Waage⁴⁾ bereits früher untersucht worden. Späterhin haben E. und L. Natanson⁵⁾ eine ausführliche Bearbeitung dieses Gegenstandes vorgenommen, und aus dem Jahre 1891 liegt eine Arbeit von A. J. Swart⁶⁾ vor. Auch die in Lösungen vor sich gehenden Dissociationen des Stickstofftetroxyds haben zu einer Bearbeitung geführt, die von J. T. Cundall⁷⁾ angestellt wurde.

Berthelot und Ogier⁸⁾ hatten als Dissociationswärme des Stickstofftetroxyds die Zahl 129 K ($K = 100 \text{ cal.}$) bestimmt, während Boltzmann⁹⁾ die Zahl 139,2 auf Grundlage der Dissociationstheorie berechnete. Aus den Beobachtungen von Deville und Troost und den Berechnungen des Procentgehaltes von A. Naumann ergibt sich eine Dissociationswärme von 129 K. A. J. Swart berechnete dieselbe zu 131,7 und 130,5 K.

Der Siedepunkt des Stickstofftetroxyds liegt bei ca. 26° . Bei $26,7^\circ$ sind etwa 80% N_2O_4 noch vorhanden (Naumann), und bei 150° ist die Dampfdichte derjenigen von Stickstoffdioxyd entsprechend (Troost und Deville), also die Zersetzung vollständig. Es bestehen somit oberhalb 26° und unterhalb 150° folgende Zustände, welche durch diese Temperatur bestimmt, aber auch in entsprechender Weise vom Drucke abhängig

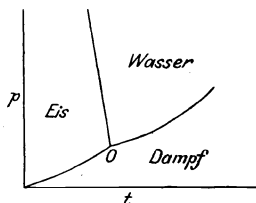
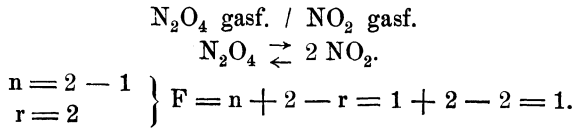


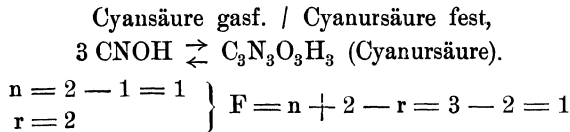
Fig. 7.

- 1) Playfair u. Wanklyn, Proc. Roy. Soc. Edinb. **4**, 395, 1862.
- 2) Troost, Compt. rend. **86**, 1395, 1878; vgl. auch Deville u. Troost, *ibid.* **64**, 237, 1867.
- 3) A. Naumann, Ber. **11** 2045 1878.
- 4) Guldberg u. Waage, s. nachher S. 37 u. f.
- 5) E. u. L. Natanson, Wied. Ann. **24**, 454, 1884; **27**, 606, 1886.
- 6) A. J. Swart, Zeitschr. physik. Ch. **7**, 120, 1891.
- 7) J. T. Cundall, Journ. Chem. Soc. 1891, 1606; vgl. hierzu W. Ostwald, *ibid.* 1892, 242.
- 8) Berthelot u. Ogier, Ann. chim. phys. (5), **30**, 382, 1883.
- 9) Boltzmann, Wied. Ann. **22**, 68, 1884; vgl. auch Boltzmann, Kinetische Gastheorie.

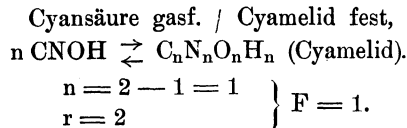
sind, so dass durch Aenderung einer dieser Zustandsvariablen das ganze System eine Aenderung erfährt. Wir haben also zwischen 26 und 150°



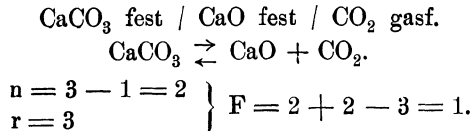
3. Cyansäure, Cyanursäure und Cyamelid. Die Umwandlung dieser drei Substanzen, die sich durch verschiedene Molekulargrösse von einander unterscheiden, also polymer sind, ist von Troost und Hautefeuille¹⁾ näher untersucht worden. Dieselben stellten fest, dass sich Cyansäure oberhalb 150° zu Cyanursäure condensirt, unterhalb 150° zu Cyamelid. Kühlt man sehr rasch ab auf 0°, so erhält man flüssige Cyansäure. Das Gleichgewicht ist durch eine bestimmte Tension der gasförmigen Cyansäure festgelegt. Wir haben also oberhalb 150°:



und unterhalb 150°:



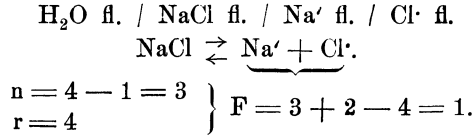
4. Calciumkarbonat, Kohlendioxyd und Calciumoxyd. Beim Erhitzen zerfällt Calciumkarbonat in Kohlendioxyd und Calciumoxyd. Wir haben also innerhalb weiterer Temperaturgrenzen folgendes System.



Auch hier ist das System unter den betreffenden Umständen monovariant, d. h. die Menge des CaCO₃ wechselt mit Druck und Temperatur.

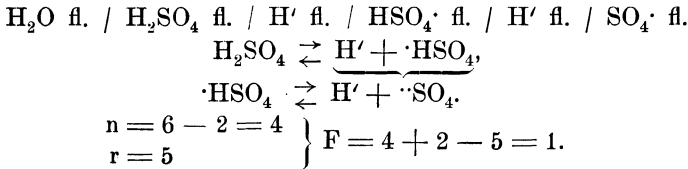
5. Lösung von Kochsalz in Wasser. Der Zerfall des Kochsalzmoleküls in Ionen erfolgt unter dem Einflusse des Wassers. Wir haben:

¹⁾ Troost u. Hautefeuille, Compt. rend. **67**, 1345, vgl. ferner van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik 1896, S. 178.



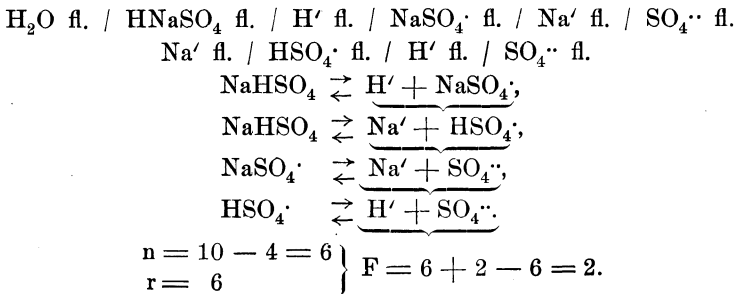
Das System ist also ebenfalls eindeutig bestimmt.

6. Lösung von Schwefelsäure in Wasser. Schwefelsäure zerfällt unter dem Einflusse des Wassers in die Ionen H und HSO_4 , sowie H_2 und SO_4 . Wir haben also:



Man muss hierbei das Ion H' zweimal zählen, da es ja das eine Mal von HSO_4 , das andere Mal von SO_4 abhängig ist. Als Phase kommt es nur einmal in Betracht. Eine Aenderung des Drucks oder der Temperatur bewirkt eine Aenderung der Konzentration von HSO_4 und dementsprechend der übrigen Bestandtheile.

7. Lösung von Natriumhydrosulfat in Wasser. Wir können dieses System als folgendes betrachten:



Auch wenn wir das System als aus Na_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ bestehend ansehen, würden wir dasselbe Resultat erhalten. Wir haben es also hier mit einem divarianten System zu thun, d. h. es kann Na neben SO_4 , oder H neben SO_4 vorhanden sein und durch Aenderung einer der Zustandsvariablen ändert sich auch die Menge des vorhandenen NaSO_4 sowie HSO_4 .

Eingehendere Betrachtungen dieser Verhältnisse werden je nach den Beziehungen unter den einzelnen Abtheilungen gebracht werden.

Einen Beweis für die Phasenregel nur mittels der thermodynamischen Beziehungen zu erbringen, ist schwierig und soll deshalb hier unterbleiben. Da es sich aber im allgemeinen nur um bestimmte Zahlenverhältnisse

handelt, die durch die Versuchsbedingungen gegeben sind, so ist eine einfache Ableitung der Phasenregel leicht möglich.

Nehmen wir an, wir haben einen Stoff, der in drei verschiedenen Aggregatzuständen existiren kann, so ist die Anzahl der Bestandtheile unter bestimmten Temperatur- und Druckverhältnissen (vergl. Beispiel 1) = drei. Nun sind entsprechend der Regel, dass zwischen n -Körpern $n - 1$ Relationen statthaben können, zwei Reaktionen möglich, nämlich Uebergang von fest in flüssig, und von flüssig in gasförmig. Der Uebergang fest in gasförmig wird nicht direkt erfolgen, sondern da der flüssige Zustand existenzfähig ist, durch den flüssigen Zustand hindurch. Wir haben also nur zwei verschiedene Zustandsänderungen, d. h. als unabhängige Bestandtheile sind vorhanden drei minus zwei = 1. Die Zahl der Phasen, d. h. der vorhandenen Aggregatzustände ist gleich 3. Wir haben also

$$n = 1, r = 3.$$

Wenn hier Gleichgewicht, wie es für diesen Zustand erforderlich ist, eintreten soll, müssen wir zu n zwei hinzuzählen.

Die Zahl 2 bedeutet die Zustandsvariablen, d. h. Druck und Temperatur. Wir haben also

$$A = \text{Anzahl der unabhängigen Bestandtheile} = n + 2,$$

$$B = \text{„ „ vorhandene Phasen} = r.$$

$$A - B = F = n + 2 - r.$$

F , die Anzahl der Freiheitsgrade, ist also gleich der Anzahl der unabhängigen Bestandtheile $n + 2$, vermindert um die Anzahl der vorhandenen Phasen.

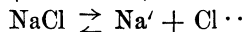
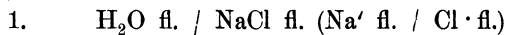
Bei vielen Reaktionen haben wir als dritten unabhängigen Bestandtheil die Konzentration, d. h. die Masse, einzuführen. Thun wir dies, so erhalten wir für

$$A \text{ die Anzahl der unabhängigen Bestandtheile } n + 3,$$

$$B \text{ die Anzahl der abhängigen Bestandtheile } r,$$

$$A - B = F = n + 3 - r.$$

Beispiele:

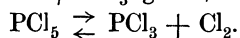
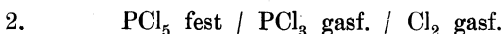


$$F = 3 + 3 - 4 = 2.$$

Hierbei ist der Einfluss der Konzentration nur gering, so dass wir auch

$$F = 3 + 2 - 4 = 1$$

setzen können, da die elektrolytische Dissociation selbst bei höheren Konzentrationen schon fast vollständig ist.



Für die Dissociation, bei welcher allein die erhaltenen Mengen der Komponenten in Frage kommen, gilt

$$F = 2 + 2 - 3 = 1$$

Setzen wir jedoch den Dissociationsgliedern noch Chlor oder Phosphortrichlorid zu, so übt die Konzentration einen wesentlichen Einfluss aus. Wir erhalten alsdann

$$F = 2 + 3 - 3 = 2,$$

d. h. um einen bestimmten Dissociationsgrad zu erhalten, müssen wir im ersten Falle eine Zustandsvariable entsprechend verändern, bei dem andern Falle dagegen zwei.

Der Einfluss der Konzentration speciell bei homogenen Systemen ist durch das nachstehend besprochene Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage wiedergegeben.

7. Das Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage.

1. Bedingungen des Gleichgewichtes.

Die ersten Untersuchungen über die Wirkung der vorhandenen Massen der reagirenden Bestandtheile sind von Wenzel 1777 und späterhin von Berthollet 1799 angestellt worden; den ersten allgemein giltigen Ausdruck haben Guldberg und Waage gefunden. In einer zusammenfassenden Abhandlung „über die chemische Affinität“ geben Guldberg und Waage¹⁾ die Resultate ihrer diesbezüglichen Untersuchungen wieder. Ich glaube dem Charakter des Buches am zweckentsprechendsten zu handeln, wenn ich diese Arbeit zum Theile wörtlich hier anführe mit den von den Verfassern gegebenen Beispielen, soweit dieselben nicht infolge der elektrolytischen Dissociation der Elektrolyte in wässriger Lösung speciell bei höheren Konzentrationen als unrichtig erkannt worden sind.

„Im Jahre 1867 haben Guldberg und Waage unter dem Titel „Études sur les affinités chimiques“ eine Arbeit über die chemische Affinität veröffentlicht, in welcher sie sich vorzüglich mit der chemischen Massenwirkung beschäftigten. Sie sprechen es als ihre Anschauung aus, dass das Resultat eines chemischen Processes nicht allein von denjenigen Stoffen abhängt, welche in die neue chemische Verbindung eingehen, sondern auch von allen andern bei dem Prozesse gegenwärtigen Stoffen, welche letztere sie mit einem gemeinschaftlichen Namen als fremde Stoffe bezeichneten, insofern dieselben einen merkbaren Einfluss ausüben, obschon sie selbst keine chemische Veränderung während des Processes erleiden. Zu diesen fremden Stoffen rechneten sie namentlich auch die Auflösungsmittel.“

¹⁾ C. M. Guldberg u. Waage, Journ. pr. Ch. (127), NF. 19, 69—114, 1879; Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 104.

„Die chemischen Kräfte, welche zwischen den Stoffen in Wirksamkeit treten, sind abhängig von der Temperatur, dem Drucke, dem Aggregatzustande und dem Mengenverhältniss, und unterscheidet man zwei Hauptgruppen von chemischen Kräften: die eigentlichen Affinitätskräfte, welche die Bildung neuer chemischen Verbindungen zu stande bringen, und die sekundären Kräfte, deren Wirkung auf die fremden Stoffe zurückzuführen ist.“

„Solche chemischen Prozesse, welche sich am besten dazu eignen, um an ihnen die chemischen Kräfte zu studiren, sind nach unserer Anschauung diejenigen, in welchen ein Gleichgewichtszustand zwischen den Kräften eintritt, oder mit andern Worten: Prozesse, in welchen die chemische Reaktion gleichzeitig in zwei entgegengesetzten Richtungen vor sich geht. Als Beispiele wollen wir anführen:

1. Ein Metall wird mittels Wasserdampf oxydirt und das Metall-oxyd unter denselben Umständen mittels Wasserstoffs reducirt.

2. Dissociation eines Körpers A B, bei welcher gleichzeitig die beiden Bestandtheile A und B und der ursprüngliche Stoff A B vorhanden sind.

3. Zwei auflöslische Stoffe geben Veranlassung zu einer doppelten Substitution; so werden Alkohol und Essigsäure theilweise in Ester und in Wasser übergehen, und umgekehrt werden Ester und Wasser auch theilweise in Alkohol und Essigsäure übergehen¹⁾.

4. Ein auflösliches und ein unauflösliches Salz tauschen theilweise die Säuren; so werden schwefelsaures Kali und kohlenaurer Baryt theilweise in kohlen-saures Kali und schwefelsauren Baryt übergehen; und umgekehrt werden ebenfalls kohlen-saures Kali und schwefelsaurer Baryt theilweise in schwefelsaures Kali und kohlen-sauren Baryt sich umsetzen.“

„Aus diesen Experimentaluntersuchungen in Verbindung mit dem sonst bereits bekannten Material leiteten Guldberg und Waage das Gesetz für die chemische Massenwirkung ab, welches sie folgendermassen aussprechen:

Wenn zwei Stoffe A und B sich in zwei neue Stoffe A' und B' umsetzen, so wird die chemische Kraft, mit welcher A und B gegenseitig aufeinander einwirken, gemessen durch die in der Zeiteinheit gebildete Menge der neuen Stoffe A' und B'.“

„Die Menge, mit welcher ein bestimmter Stoff in der Volumeinheit des Körpers auftritt, in welchem der chemische Process vorgeht, wird die aktive Masse des Stoffes genannt. Es ergibt sich dann folgende Gesetzmässigkeit:

„Die chemische Kraft, mit welcher zwei Stoffe A und B

1) Berthelot u. Saint-Giles, Ann. chim. phys. 1862.

auf einander einwirken, ist gleich dem Produkte ihrer aktiven Massen, multiplicirt mit dem Affinitätskoeffizienten.“

„Unter dem Affinitätskoeffizienten wird ein Koeffizient verstanden, der von der chemischen Natur der beiden Stoffe und von der Temperatur abhängt. Werden die aktiven Massen von A und B mit p und q bezeichnet, und bezeichnet k den Affinitätskoeffizienten, so wird die zwischen A und B wirkende Kraft durch kpq ausgedrückt; dieser Ausdruck repräsentirt demgemäss die Mengen von A und B, welche in der Zeiteinheit in A' und B' umgesetzt werden.“

„Wenn in einem chemischen Prozesse A und B in A' und B' umgesetzt werden, und umgekehrt A' und B' in A und B sich umsetzen lassen, so tritt Gleichgewicht ein, wenn die zwischen A und B wirkende chemische Kraft der zwischen A' und B' wirkenden chemischen Kraft gleich ist.“

„Bezeichnet man die aktiven Massen von A' und B' mit p' und q' und ihren Affinitätskoeffizienten mit k' , so wird die chemische Kraft, welche zwischen A' und B' wirksam ist, durch $k'p'q'$ ausgedrückt. Dieser Ausdruck repräsentirt wie oben die Mengen von A' und B', welche in der Zeiteinheit in A und B umgesetzt werden.“

„Die Bedingung des Gleichgewichts wird also durch die Gleichung:

$$kpq = k'p'q'$$

ausgesprochen.“

Von historischen Daten in betreff dieses Gesetzes seien noch folgende erwähnt: Die ersten Mittheilungen sind von Guldberg und Waage im Jahre 1864 und dann 1869 in einem Universitätsprogramm gemacht worden. Dieselben enthalten schon vollständig die Ausführung dieser Gedankenreihe, wie sie hier vorliegt. „Im Jahre 1869 veröffentlichte Julius Thomsen¹⁾ in Kopenhagen thermochemische Untersuchungen über die Affinitätsverhältnisse zwischen Säuren und Basen in wässriger Auflösung, und das Resultat dieser Untersuchungen bestätigt ebenfalls das Gesetz der Massenwirkung.“

„Ebenso hat W. Ostwald²⁾ in Dorpat 1876 die Affinitätsverhältnisse zwischen Säuren und Basen mit Hilfe der Volumveränderungen zu bestimmen versucht und dadurch eine weitere Bestätigung der Thomsen'schen Resultate geliefert. Gleichzeitig hat Ostwald aus seinen Versuchen eine Eigenschaft des Affinitätskoeffizienten abgeleitet, welche durch folgenden Satz ausgesprochen werden kann:

Der Affinitätskoeffizient ist das Produkt zweier Koeffizienten, von denen der eine dem Stoffe A und der andere dem Stoffe B angehört.“

1) J. Thomsen, Pogg. Ann. **138**, 1869.

2) W. Ostwald, Journ. pr. Ch. (2), **16**, 385, 1876.

„Im Jahre 1877 hat Horstmann¹⁾ eine Theorie über die Verbrennung von Mischungen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff aufgestellt. Diese Theorie ist aber in Wirklichkeit nichts anders als Guldberg und Waage's Gesetz der Massenwirkung. Lässt man in obiger Gleichung p die Wasserstoffmenge, q die Kohlensäuremenge, p' die Wasserdampfmenge und q' die Kohlenoxydmenge vorstellen, alles nach Abschluss der Verbrennung, so findet Horstmann aus seinen Versuchen, dass das Verhältniss $k:k'$ von der Temperatur abhängig ist. In demselben Jahre hat ferner van't Hoff²⁾ die Esterbildung nach einer Formel berechnet, welche vollständig mit der von Guldberg und Waage im Jahre 1867 ausgeführten übereinstimmt.“

„Da in solcher Art das Gesetz über die Massenwirkungen für unauflöslliche, auflöslliche, und gasförmige Stoffe zu gelten schien, so wird man zu der Annahme getrieben, dasselbe als ein allgemeines Gesetz zu betrachten, welches bei allen chemischen Processen Geltung hat. Im nachfolgenden soll versucht werden, die Annahme noch näher zu begründen, theils dadurch, dass die physikalische Bedeutung dieses Gesetzes noch weiter entwickelt wird, theils dadurch, dass seine Anwendbarkeit auf eine Reihe verschiedenartiger chemischen Prozesse nachgewiesen wird.“

„Guldberg und Waage haben sich zum Studium der chemischen Affinität vorzugsweise an diejenigen chemischen Prozesse gehalten, in welchen die chemische Reaktion gleichzeitig in zwei entgegengesetzten Richtungen vor sich gehen kann. Dergleichen Prozesse sind freilich bisher in der Chemie als einzelne Phänomene angesehen worden. Wir glauben indessen Grund zu haben, die Auffassung geltend zu machen, dass gerade diese Prozesse, in welchen gleichzeitig zwei entgegengesetzte Reaktionen zum Vorschein kommen, als die eigentlichen oder vollkommenen chemischen Prozesse zu betrachten sind, und dass im Gegensatz dazu die Fälle, in welchen nur die eine Seite der Reaktion zu Tage tritt, als unvollkommene chemische Prozesse anzusehen sind, welche sich jedoch ohne Schwierigkeit unter erstere einordnen lassen. Die verschiedenartigsten Umstände können Veranlassung dazu geben, dass ein chemischer Process sich als unvollkommener Process darstellen muss. Die entgegengesetzte Reaktion kann so schon dann nicht zur Erscheinung kommen, wenn einer oder mehrere der neugebildeten Stoffe sich der chemischen Reaktion entziehen, sei es nun dadurch, dass sie einfach aus dem Prozesse austreten, oder sei es dadurch, dass die neugebildeten Stoffe zu anderweitigen chemischen Reaktionen Veranlassung geben, in welchem Falle das entsteht, was man einen zusammengesetzten chemischen Process nennt.“

1) Horstmann, Liebig's Ann. **190**, 1877.

2) J. H. van't Hoff, Ber. **10**, 1877.

„Wenn z. B. Salzsäure auf Zink einwirkt, so erhält man Chlorzink, und der Wasserstoff entweicht in Gasform. Schliesst man aber die Flüssigkeit hermetisch in einem Gefässe ein und hindert dadurch den Wasserstoff am Entweichen, so kommt auch die entgegengesetzte Reaktion zum Vorschein, insofern nämlich die Wasserstoffentwicklung nach einiger Zeit aufhört. Hier bestehen nun alle vier Stoffe nebeneinander, und es ist somit Gleichgewicht eingetreten.“¹⁾

„Als Beispiel einer zusammengesetzten chemischen Reaktion kann gelten das Verhalten der Flusssäure zu Kieselsäure und die Bildung von Kieselfluorwasserstoff aus Fluorkiesel (SiF_4) und Wasser“.

„Die entgegengesetzte chemische Reaktion kommt ferner nicht zur Erscheinung, wenn die Temperatur der gebildeten Stoffe einen Werth annimmt, der innerhalb gewisser Grenzen liegt. Dies tritt z. B. ein, wenn die entgegengesetzte Reaktion aus einer Dissociation besteht, und die Temperatur unter die Dissociationsgrenze sinkt. So wird Wasserstoff und Sauerstoff unter Verbrennung Wasserdampf bilden, aber die Temperatur des letzteren sinkt unter den gewöhnlichen Verhältnissen rasch unter die Dissociationsgrenze. Ist dagegen die Temperatur hinreichend hoch, so wird die Dissociation des Wasserdampfes gleichzeitig vor sich gehen, und ein Gleichgewichtszustand sich etabliren“.

„Die entgegengesetzte Reaktion kommt endlich auch dann scheinbar nicht zu stande, wenn die Affinitätskoeffizienten solche Werthe annehmen, dass das Gleichgewicht schon durch die Gegenwart so kleiner Mengen der betreffenden Stoffe zu Wege gebracht wird, dass man dieselben durch gewöhnliche Reaktionen häufig nicht nachweisen kann. Wenn man beispielsweise salpetersauren Baryt mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure zusammenbringt, so wird die Reaktion anscheinend vollständig vor sich gehen, und man wird kaum die Gegenwart von freier Schwefelsäure und salpetersaurem Baryt nachweisen können. Wenn man dagegen statt Schwefelsäure Oxalsäure anwendet, wird nur ein Theil des Baryts gefällt werden, und alle vier Stoffe sind nachweisbar. Zwischen diesen beiden Fällen besteht aber nur ein quantitativer Unterschied, insofern die Gleichgewichtsgleichungen die gleiche Form, die Koeffizienten dagegen verschiedene Zahlenwerthe haben“.

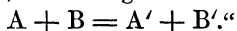
2. Theorie der chemischen Massenwirkung, wenn die sekundären Kräfte ausser Betracht gelassen werden.

„Betrachtet man einen chemischen Process, der unter solchen Umständen vorgeht, dass zwei Stoffe A und B in zwei neue Stoffe A' und B' umgesetzt werden können, während gleichzeitig auch eine Umsetzung

1) Vgl. hierzu Tammann u. Nernst, Zeitschr. physik. Ch. **9**, 1, 1892.

der beiden Stoffe A' und B' in die ursprünglichen A und B stattfinden kann, so reicht zur Erklärung der beiden Reaktionen, welche hier vor sich gehen, die einfache Annahme von Attraktionskräften, welche zwischen den Stoffen oder ihren Bestandtheilen auftreten, nicht aus, sondern man muss für diesen Zweck auch auf die Bewegung der Atome und Moleküle Rücksicht nehmen“.

„Der Gleichgewichtszustand, welcher bei derartigen chemischen Processen eintritt, ist ein Zustand des beweglichen Gleichgewichts, da gleichzeitig zwei entgegengesetzte chemische Reaktionen statthaben, insofern nicht nur eine Neubildung von A' und B', sondern auch eine Rückbildung in A und B vor sich gehen. Wenn in der Zeiteinheit gleichviel von jedem dieser beiden Paare gebildet wird, so ist Gleichgewicht vorhanden. Die chemische Reaktion, durch welche A und B in A' und B' umgesetzt wird, wird ausgedrückt durch die Gleichung:



„Besteht die Molekel A aus den Atomen oder Molekeln α und γ , so werden α und γ innerhalb der zusammengesetzten Molekel A ihre eigenthümlichen Bewegungen ausführen. Infolge dieser Sonderbewegungen werden α und γ bald sich nähern, bald von einander sich entfernen, und unter gewissen Umständen werden diese Bewegungen eine solche Ausdehnung erlangen, dass die Molekel A sich in ihre beiden Bestandtheile α und γ spaltet. In derselben Weise verhält es sich mit den beiden Bestandtheilen β und δ , aus welchen man sich die Molekel B zusammengesetzt denkt. Da nun aber auch von den zusammengesetzten Molekeln A und B jede wieder ihre Eigenbewegung hat, so wird von Zeit zu Zeit eine Molekel A mit einer Molekel B zusammentreffen. Geschieht nun aber dieses Zusammentreffen von A und B unter solchen Umständen, dass entweder sowohl α und γ , als auch β und δ ganz von einander getrennt sind, oder doch wenigstens der Abstand zwischen α und γ auf der einen, und β und δ auf der andern Seite beinahe die Grenze der Aktionssphäre erreicht hat, so werden die chemischen Attraktionskräfte zwischen β und γ und zwischen α und δ nur bewirken können, dass die Bildung zweier neuen Molekeln A' und B' eintritt, wo $A' = \alpha + \delta$ und $B' = \beta + \gamma$ ist. In derselben Weise wird aber auch das Zusammentreffen von zwei Molekeln A' und B' zur Bildung der Molekeln A und B Veranlassung geben können, so oft bei demselben die Bestandtheile α und δ einerseits und β und γ andererseits entweder ganz von einander sind oder doch so weit von einander sich entfernt haben, dass die Attraktionskräfte zwischen α und γ und zwischen β und δ in den Stand gesetzt werden, die Bildung der neuen Molekeln $A = \alpha + \gamma$ und $B = \beta + \delta$ zu bewirken.“

„Eine ähnliche Betrachtungsweise ist geltend zu machen, wenn statt der doppelten Substitution eine Addition vorliegt. Eine zusammengesetzte Molekel ABC kann unter gewissen Bedingungen

sich in ihre drei Bestandtheile A und B und C spalten, während gleichzeitig durch das Zusammentreffen der Molekeln A, B und C neue Molekeln von der Form ABC sich bilden können“.

„Die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung der neuen Stoffe vor sich geht, lässt sich nun in folgender Weise bestimmen. Bezeichnet p und q die Anzahl der Molekeln A und B in der Volumeinheit, so wird die Häufigkeit des Zusammentreffens der Molekeln von A und B durch das Produkt p q repräsentirt. Wäre nun jede Begegnung der verschiedenartigen Molekeln gleich günstig für die Bildung neuer Stoffe, so würde die Geschwindigkeit, mit welcher der chemische Process fortschreitet, oder mit andern Worten die Menge, welche in der Zeiteinheit sich umsetzt, gleich $\varphi p q$ gesetzt werden können, wo der Geschwindigkeitskoeffizient φ von der Temperatur abhängig zu denken ist.“

„Diese Betrachtungsweise, die bereits aus der Dissociationstheorie der Gasarten bekannt ist, lässt sich nun aber in folgender Weise so erweitern, dass sie im allgemeinen für alle Aggregatzustände anwendbar wird.“

„Unter den p-Molekeln von A, welche sich in der Volumeinheit befinden, wird im allgemeinen bloss ein Bruchtheil a sich in dem Zustande befinden, dass sie beim Zusammentreffen mit Molekeln von B zu einer Umsetzung Veranlassung geben können. Ebenso wird unter den q-Molekeln von B, welche die Volumeinheit enthält, auch bloss ein Bruchtheil b in dem Zustande sich befinden, dass ihr Zusammentreffen mit A die Veranlassung zu einer Umsetzung wird. In der Volumeinheit giebt es also a p-Molekeln des Stoffes A und b q-Molekeln des Stoffes B, welche bei ihrem gegenseitigen Zusammentreffen in neue Stoffe umgesetzt werden können. Folglich wird die Häufigkeit des Zusammentreffens umsetzbarer Molekeln durch das Produkt a p . b q dargestellt werden, und die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung der neuen Stoffe von statten geht, ist somit auszudrücken durch:

$$\varphi a p b q = k p q,$$

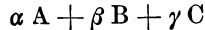
wenn man der Kürze wegen $\varphi a b = k$ setzt.“

„Diese Betrachtungsweise ist aber noch weiterer Ausdehnung fähig, so dass sie auf jede Reaktion Anwendung finden kann, ganz abgesehen von der Anzahl der dabei in Betracht kommenden Stoffe. Wird z. B. die Bildung neuer Verbindungen dadurch bedingt, dass drei verschiedene Stoffe A, B und C zusammentreffen müssen, und wird die Anzahl der in der Volumeinheit enthaltenen Molekeln dieser Stoffe bezw. durch p, q und r dargestellt, und bezeichnen endlich a, b und c den Stoffen eigenthümliche Koeffizienten, so ist der Ausdruck für die Geschwindigkeit:

$$\varphi . a p b q c r = k p q r,$$

indem man wieder der Kürze wegen das Produkt der Koeffizienten durch k ersetzt.“

„Hat man aber beispielsweise eine Additionsverbindung



vor sich, welche aus α -Molekeln von A, β -Molekeln von B und γ -Molekeln von C besteht, so wird die Geschwindigkeit ausgedrückt durch:

$$\begin{aligned} \varphi a^{\alpha} p^{\alpha} b^{\beta} q^{\beta} c^{\gamma} r^{\gamma} \\ = \varphi \cdot a^{\alpha} p^{\alpha} b^{\beta} q^{\beta} c^{\gamma} r^{\gamma} \\ = k p^{\alpha} q^{\beta} r^{\gamma}, \end{aligned}$$

wo k das Produkt aller Koeffizienten bedeutet.“

„Sowohl der Geschwindigkeitskoeffizient, als auch die Koeffizienten a , b , c , welche nach der Natur der Stoffe sich richten, müssen als von der Temperatur abhängig gedacht werden. Welcher Art indessen diese Abhängigkeit sein mag, kann allein durch Versuche ermittelt werden.“

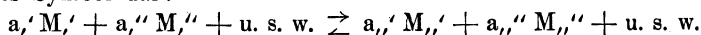
„Ist aber die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung der neuen Stoffe vor sich geht, in solcher Weise bestimmt, so braucht man um die Bedingungen für den Gleichgewichtszustand zu erhalten, nichts Weiteres zu thun, als die Geschwindigkeiten der beiden entgegengesetzten Reaktionen einander gleich zu setzen.“

„Wünscht man die absolute Geschwindigkeit, mit welcher der chemische Process fortschreitet, kennen zu lernen, so ist leicht zu ersehen, dass diese der Differenz zwischen den Geschwindigkeiten gleich ist, mit welchen die beiden entgegengesetzten Reaktionen vor sich gehen. Aus der absoluten Geschwindigkeit ergibt sich die Zeit für das Fortschreiten des chemischen Processes.“

„Obige Entwicklung ruht auf der Voraussetzung, dass die sekundären Wirkungen nicht in Betracht genommen zu werden brauchen. Ein solches Absehen von doch thatsächlich vorhandenen Kräften scheint indessen bei sehr verdünnten Auflösungen statthaft zu sein. Ein charakteristisches Kennzeichen derartiger Lösungen bietet uns die Thermochemie darin, dass ein weiterer Zusatz von Wasser keine merkbare Wärmeentwicklung hervorruft. Wir wollen nun zur Betrachtung verschiedener Systeme chemischer Reaktionen übergehen und die Theorie der Massenwirkung auf dieselbe anwenden.“

Nach J. H. van't Hoff¹⁾ lässt sich das Guldberg-Waage'sche Gesetz als eine Schlussfolgerung aus den für verdünnte Lösungen aufgestellten Gesetzen entwickeln. „Es handelt sich dabei nur um Ausführung eines reversiblen Kreisprocesses bei konstanter Temperatur, der sich vermittelt halbdurchlässiger Wände ebenso gut bei Lösungen als bei Gasen ausführen lässt (Fig. 8):

„Wir denken uns zwei im Gleichgewicht befindliche Systeme gasförmiger oder gelöster Körper und stellen dieselben allgemein durch folgendes Symbol dar:



¹⁾ J. H. van't Hoff, Zeitschr. physik. Ch. 1. 498, 1887.

worin a die Molekülzahl, M die Formel vorstellt. Dieses Gleichgewicht ist in zwei verschiedenen Gefässen A und B bei derselben Temperatur, jedoch bei verschiedener Konzentration vorhanden, die wir durch den Partialdruck resp. osmotischen Druck, den ein jeder der betreffenden Körper ausübt, bezeichnen. Derselbe sei im Gefäss A resp. $P_1', P_2', \dots, P_n', P_1'', \dots, P_n''$ u. s. w. in B grösser und zwar um resp. $d P_1', d P_2', \dots, d P_n', d P_1'', \dots, d P_n''$ u. s. w.“

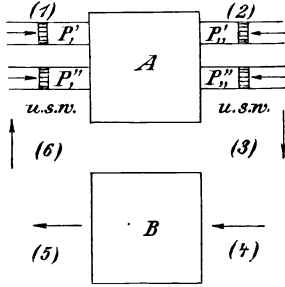


Fig. 8.

„Der durchzuführende Kreisprozess besteht nun darin, dass in A die Menge des ersten Systems durch obiges Symbol ausgedrückt, in Kilogrammen ausgeführt wird, während das zweite in entsprechender Menge austritt; beide haben dabei die Konzentrationen, welche in A bestehen. Diese Verwandlung wird derart vollführt, dass jeder der betreffenden Körper mittelst eines eigenen Kolbens und Cylinders ein- und austritt, der vom Gefässe A durch eine Wand getrennt ist, durchlässig für diesen Körper allein. Handelt es sich um Lösung, so sind die Cylinder selbst aus halbdurchlässiger Wand angefertigt und vom Lösungsmittel umgeben.“

„Ist dies vollführt, so erhält jeder Bestandtheil des zweiten Systems die gehörige Konzentrationsänderung, um der, welche in B besteht, gleich zu kommen; dabei wird pro Kilogrammmolekül eine Arbeit von $2 \mathcal{A} T$ geleistet, worin \mathcal{A} die Fraktion der Druckvermehrung also hier $\frac{dP}{P}$ ist; für die in Rede stehende Menge handelt es sich also um $2 a T \frac{dP}{P}$.“

„Jetzt wird mittelst des Gefässes B ganz wie oben das erhaltene zweite System in das erstere übergeführt zu den in B vorwaltenden Konzentrationen, und diese werden schliesslich durch geeignete Volumänderung in die ursprünglichen, in A bestehenden, verwandelt.“

„Wo es sich um einen bei konstanter Temperatur ausgeführten Kreisprozess handelt, ist die Summe der betreffenden Arbeitsleistungen gleich Null, was durch folgende, wohl ohne Umschreibung fassliche Gleichung angedeutet werden kann:

$$(1) + (2) + (3) + (4) + (5) + (6) = 0.$$

Bemerken wir, dass (1) und (5) Verwandlungen im umgekehrten Sinne derselben Bestandtheile zur selben Menge bei derselben Temperatur sind, so folgt:

$$(1) + (5) = 0$$

und aus denselben Gründen

$$(2) + (4) = 0,$$

wodurch als Schlussresultat erhalten wird:

$$(3) + (6) = 0.$$

Dies führt aber sofort zu Guldberg und Waage's Gesetz.“

„Die Arbeitsmenge (3) ist nach obigem $\Sigma 2 a_{,,} \frac{T d P_{,,}}{P_{,,}}$ und ebenso

ist (6) gleich $\Sigma 2 a, \frac{T d P,}{P,}$ woraus folgt:

$$\Sigma \left(2 a_{,,} \frac{T d P_{,,}}{P_{,,}} - 2 a, \frac{T d P,}{P,} \right) = 0 \quad \text{oder}$$

$$\Sigma \left(a_{,,} \frac{d P_{,,}}{P_{,,}} - a, \frac{d P,}{P,} \right) = 0.$$

Nach Integration wird dann erhalten:

$$\Sigma (a_{,,} l. P_{,,} - a, l. P,) = \text{konst.},$$

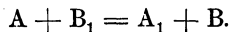
darin ist aber P der Konzentration oder aktiven Masse C proportional, und kann also letztere statt ersterer eingeführt werden, ohne die Konstanz des ganzen Ausdrucks zu heben; demnach ist:

$$\Sigma (a_{,,} l. C_{,,} - a, l. C,) = \text{konst.},$$

was nicht anders ist als die unter Logarithmen gebrachte Guldberg-Waage'sche Formel.“

3. System, aus vier auflöselichen Stoffen bestehend.

„Wir wollen eine Auflösung betrachten, in welcher vier auflöseliche Stoffe A, A₁, B und B₁ enthalten sind, und dabei annehmen, dass das eine Paar A und B₁ in das andere Paar A₁ und B sich umsetzen lässt nach der Gleichung:



„Als weitere Voraussetzung möge gelten, dass die Paare A und A₁, B und B₁, A und B sowie auch A₁ und B₁ keine Veranlassung zu irgend welcher chemischen Reaktion bieten dürfen.“

„Bezeichnet man die im Gleichgewichtszustande vorhandenen Mengen der einzelnen Stoffe mit p, p₁, q und q₁, indem man sich im Interesse der Einfachheit diese Mengen in Aequivalentenheiten ausgedrückt denkt, und stellt V das Volum der ganzen Auflösung vor, so werden:

die aktiven Massen durch $\frac{p}{V}$, $\frac{p_1}{V}$, $\frac{q}{V}$ und $\frac{q_1}{V}$,

die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung von A₁ und B

vor sich geht, durch $\varphi \cdot a \frac{p}{V} \cdot b_1 \frac{q_1}{V}$, und

die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung von A und B₁

vor sich geht, durch $\varphi \frac{a_1 p_1}{V} \cdot \frac{b q}{V}$.

dargestellt werden, wobei angenommen ist, dass der Geschwindigkeitskoeffizient φ für beide Reaktionen gleichen Werth hat. Die Bedingung des Gleichgewichts lässt sich dann so schreiben:

$$(1) \quad \varphi \frac{a p}{V} \frac{b_1 q_1}{V} = \varphi \frac{a_1 l_1}{V} \frac{l q}{V},$$

$$(2) \quad \frac{a}{b} \cdot \frac{p}{q} = \frac{a_1}{b_1} \cdot \frac{p_1}{q_1}.$$

Wird hier $\frac{a}{b} = k$ und $\frac{a_1}{b_1} = k_1$, so erhält man:

$$(3) \quad \frac{k p}{q} = \frac{k_1 p_1}{q_1}.$$

„Geht man davon aus, dass die ursprünglichen Mengen P, P_1, Q und Q_1 betragen haben, und dass der Gleichgewichtszustand eingetreten ist, nachdem von den Stoffen A und B_1 eine Menge ξ umgesetzt war, so ist:

$$\begin{aligned} p &= P - \xi, & p_1 &= P_1 + \xi, \\ q &= Q + \xi, & q_1 &= Q_1 - \xi. \end{aligned}$$

„Werden diese Werthe in die Gleichung (3) eingesetzt, so bekommt man eine Gleichung, die in Bezug auf ξ vom zweiten Grade ist; und wird diese aufgelöst, indem man der Kürze wegen

$$\frac{k}{k_1} = \alpha$$

setzt, so erhält man

$$(4) \quad \xi = \frac{\alpha(P + Q) + P_1 + Q}{2(\alpha - 1)} \pm \sqrt{\left\{ \frac{\alpha(P + Q) + P_1 + Q}{2(\alpha - 1)} \right\}^2 + \frac{P_1 Q - \alpha P Q_1}{\alpha - 1}}.$$

„Hier gilt das obere Zeichen, wenn $\alpha > 1$, und das untere Zeichen, wenn $\alpha < 1$. Der Werth von ξ in dieser Gleichung wird positiv, wenn

$$\alpha \frac{P}{Q} > \frac{P_1}{Q_1}.$$

„Dagegen wird ξ negativ, was so viel sagen will, als dass von den Stoffen A_1 und B die Menge ξ in A und B_1 umgesetzt wird, wenn

$$\alpha \frac{P}{Q} < \frac{P_1}{Q_1}.$$

„Will man das Fortschreiten der Reaktion mit der Zeit studiren, so wird man die absolute Geschwindigkeit einführen müssen. Bezeichnet x die Menge von A und B_1 , welche in der Zeit t in A_1 und B umgesetzt wurde, so wird in der unendlich kurzen Zeit dt eine Menge dx umgesetzt werden, und die Geschwindigkeit ist somit $\frac{dx}{dt}$. Zur Zeit t sind

aber die aktiven Mengen

$$\frac{P-x}{V}, \quad \frac{P_1+x}{V}, \quad \frac{Q+x}{V}, \quad \frac{Q_1-x}{V},$$

und da nun die absolute Geschwindigkeit der Differenz zwischen den Geschwindigkeiten der beiden entgegengesetzten Reaktionen entspricht, so erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \varphi \left\{ a \frac{P-x}{V} \cdot b_1 \frac{Q_1-x}{V} - a_1 \frac{P_1+x}{V} \cdot b \frac{Q+x}{V} \right\} \quad (5) \\ &= \varphi \frac{a_1 b}{V^2} \left\{ \frac{k}{k_1} (P-x)(Q_1-x) - (P_1+x)(Q+x) \right\}. \end{aligned}$$

„Setzt man in dieser Gleichung $x = \xi$, so wird die Geschwindigkeit der Null gleich, und man erhält wieder die Gleichung (1). Setzt man der Kürze wegen:

$$h = \frac{x(P+Q_1) + P_1 + Q}{x-1} - \xi, \quad (6)$$

so kann die Gleichung (5) nach den nothwendigen Reduktionen auf folgende Form gebracht werden:

$$\frac{dx}{dt} = \varphi \frac{a_1 b}{V^2} (x-1) (\xi-x) (h-x). \quad (7)$$

„Aus dieser Gleichung ergibt sich durch Integration:

$$\log \operatorname{nat} \left(\frac{\xi}{\xi-x} \cdot \frac{h-x}{h} \right) = \varphi \frac{a_1 b}{V^2} (x-1) (h-\xi) t. \quad (8)$$

„Aus dieser Gleichung scheint zu folgen, dass x erst nach unendlich langer Zeit den Grenzwert ξ erreicht, der dem Gleichgewichtszustande entspricht. Die in der Gleichung (8) enthaltene Funktion ist indessen von solcher Beschaffenheit, dass der Unterschied zwischen ξ und x bereits nach verhältnissmässig kurzer Zeit so klein wird, dass er für den Beobachter verschwindet. Ein analoges Beispiel liefert uns die Hydraulik in dem Falle, wo man Wasser aus einem Gefässe ausströmen lässt. Die Geschwindigkeit beginnt hier mit Null und nähert sich schnell einem Grenzwert, der mathematisch gesprochen, erst nach unendlich langer Zeit eintreten sollte, während in der Praxis dieser Grenzwert schon wenige Augenblicke nach Eröffnung der Mündung als erreicht angesehen werden darf.“

Erstes Beispiel.

$$\begin{array}{ll} A = \text{Essigsäure,} & A' = \text{Ester} \\ B = \text{Wasser,} & B' = \text{Alkohol.} \end{array}$$

Versuche über die Esterbildung sind, wie oben erwähnt wurde, von Berthelot und Saint-Giles angestellt. Aus diesen Versuchen

ergibt sich das Verhältniss: $\frac{k}{k'} = 4$.

Im Gleichgewichtszustande hat man also:

$$1 \frac{\text{Menge der Essigsäure}}{\text{Menge des Wassers}} = \frac{\text{Menge des Esters}}{\text{Menge des Alkohols}}$$

wenn die Mengen dieser vier Stoffe in Aequivalenten ausgedrückt sind.“

„Mit Hilfe der Gleichung (4) sind in nachfolgender Tabelle die Mengen von Essigsäure und Alkohol, welche in Ester und Wasser umgesetzt worden sind, berechnet und mit den Resultaten der Beobachtungen zusammengestellt. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass eine vollständige Berechnung sämtlicher Versuche darauf hindeutet, dass die sekundären Wirkungen in diesem Process eine nicht unbedeutende Rolle spielen. Dies schreibt sich besonders daher, dass Ester und Wasser sich nur mit Schwierigkeit zu einer homogenen Lösung vereinigen lassen.

Ursprüngliche Mengen von				Umgesetzte Mengen von Essigsäure	
Essigsäure	Alkohol	Ester	Wasser	beobachtet	berechnet
P.	Q.	P ₁ .	Q.	ξ.	ξ.
1	1	0	0	0,665	0,667
1	2	0	0	0,828	0,845
1	4	0	0	0,902	0,930
2	1	0	0	0,858	0,845
1	1	1,6	0	0,521	0,492
1	1	0	3	0,407	0,409
1	1	0	23	0,116	0,131
1	2	0	98	0,073	0,073

„Um die Anwendung der Gleichung (8) zu erläutern, sind eine Reihe von Versuchen berechnet, welche das Fortschreiten der Reaktion nachweisen, wenn 1 Molekel Essigsäure und 1 Molekel Alkohol unter gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken. Aus der Gleichung (6) finden wir $h = 2$, wenn $\xi = \frac{2}{3}$ ist, und die Gleichung (8) nimmt dann folgende Gestalt an:

$$\log \left(\frac{2-x}{2-3x} \right) = \psi t,$$

wenn die Zeit in Tagen ausgedrückt wird, und ψ das Produkt aus den verschiedenen Koeffizienten mit Einschluss des Moduls der Brigg'schen Logarithmen vorstellt. Aus den Versuchen ergibt sich $\psi = 0,0025$.

1 Mol. Essigsäure + 1 Mol. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur.

Tage.	x beobachtet.	x berechnet.
10	0,087	0,054
19	0,121	0,098

Tage.	x berechnet.	x berechnet.
41	0,200	0,190
64	0,250	0,267
103	0,345	0,365
137	0,421	0,429
167	0,474	0,472
190	0,496	0,499.

Zweites Beispiel.

A = Salpetersäure, A₁ = Schwefelsäure,
 B = Salpetersaures Natron, B₁ = Schwefelsaures Natron.

„Versuche über die Theilung einer Phase zwischen zwei Säuren sind, wie vorher erwähnt wurde, von J. Thomsen angestellt worden. Diese Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass man einem Aequivalent schwefelsauren Natrons verschiedene Mengen Salpetersäure zusetzte und die dabei eingetretene Wärmeabsorption mass. Durch zahlreiche Versuche über die Wärmeerscheinungen, welche bei der Mischung oben genannter Säuren und Salze in den verschiedensten Verhältnissen beobachtet werden, war man in den Stand gesetzt, berechnen zu können, ein wie grosser Theil des schwefelsauren Natrons in salpetersaures Natron und freie Schwefelsäure umgesetzt war. Da diese Berechnung indes etwas weitläufig ausfällt, ist es bequemer, die Wärmeabsorption zu berechnen, welche eintreten würde, wenn bestimmte Mengen schwefelsaures Natron in salpetersaures Natron umgesetzt worden wären, und mit diesen berechneten Mengen die beobachtete Wärmeabsorption zu vergleichen. Die von Thomsen in solcher Weise ermittelten Zahlen sind in der unten stehenden Tabelle zusammengestellt, und es gewähren dieselben einen klaren Beweis für die Uebereinstimmung der Theorie mit den Versuchen. Bezüglich der Berechnung der Wärmeabsorption sei verwiesen auf Thomsen's citirte Abhandlung.“

„Aus den Versuchen findet man das Verhältniss

$$\frac{k}{k_1} = 4,$$

weshalb man für den Gleichgewichtszustand:

4 $\frac{\text{Menge der Salpetersäure}}{\text{Menge des salpetersauren Natrons}} = \frac{\text{Menge der Schwefelsäure}}{\text{Menge d. schwefelsauren Natrons}}$
 annehmen muss.“

„In nachfolgender Tabelle ist P₁ = 0, Q = 0, Q₁ = 1 und der Werth von ξ nach der Gleichung (4) berechnet.“

P-Aequivalente Salpetersäure + 1 Aequivalent schwefelsaures Natron.

P	ξ	Wärmeabsorption	
		beobachtet.	berechnet.
1/8	0,121	452	462
1/4	0,232	808	828
1/2	0,423	1292	1331
1	0,667	1752	1773
2	0,845	2024	1974
3	0,903	2050	2019

„Betrachten wir die Gleichung:

$$k \frac{P}{q} = k_1 \frac{P_1}{q_1},$$

so ist ersichtlich, dass man aus den Versuchen allein das Verhältniss $k_1 : k$ bestimmen kann. Unternimmt man Versuche mit einem neuen System von Stoffen A_1, B_1, A_2 und B_2 , so kann man das neue Verhältniss $k_2 : k$ feststellen, und in dieser Weise mit weiteren Systemen von Stoffen verfahren. Setzt man $k = 1$, so erhält man die relativen Werthe von k_1, k_2 u. s. w. in Bezug auf das Paar A B. Vereinigt man alle diese relativen Werthe in einer Tabelle, so kann man mit Hilfe dieser Tabelle alle Systeme berechnen, welche zwei beliebige, in der Tabelle vorkommende Paare von Stoffen enthalten.“

„Will man z. B. den Gleichgewichtszustand des Systems A_1, A_2, B_1, B_2 berechnen, so hat man die Gleichung:

$$k_1 \frac{P_1}{q_1} = k_2 \frac{P_2}{q_2},$$

wo die Werthe von k_1 und k_2 aus der Tabelle zu entnehmen sind.“

„Mit Hilfe der Thomsen'schen Versuche lassen sich folgende drei Tabellen aufstellen:

Relative Werthe von k.

Tabelle I.

Name.	A. Aequivalent.	B.	k.
Salzsäure,	HCl,	NaCl,	1,
Salpetersäure,	HNO ₃ ,	NaNO ₃ ,	1,
Schwefelsäure,	1/2 H ₂ SO ₄ ,	1/2 Na ₂ SO ₄ ,	0,25,
Oxalsäure,	1/2 H ₂ C ₂ O ₄ ,	1/2 Na ₂ C ₂ O ₄ ,	0,0676,
Phosphorsäure,	H ₃ PO ₄ ,	NaH ₂ PO ₄ ,	0,0625,
Weinsäure,	1/2 C ₄ H ₆ O ₆ ,	1/2 C ₄ H ₄ Na ₂ O ₆ ,	0,0025,
Citronensäure,	1/3 C ₆ H ₈ O ₇ ,	1/3 C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ,	0,0025,
Essigsäure,	C ₂ H ₄ O ₂ ,	C ₂ H ₃ O ₂ Na,	0,0009,
Borsäure,	HBO ₂ ,	NaBO ₂ ,	0,0001.

Tabelle II.

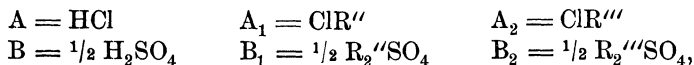
A.	B.	k.
Salzsäure	Chlormetall	1
Schwefelsäure	Schwefelsaures Salz	0,25
Das Metall kann sein: Kalium, Natrium, Ammonium.		

Tabelle III.

A.	B.	k.
Salzsäure	Chlormetall	1
Schwefelsäure	Schwefelsaures Salz	0,5.

Das Metall kann sein: Mg, Mn, Fe, Zn, Co, Ni, Cu.

„Bezeichnet R'' eines der Metalle, die der Tabelle II angehören, und R''' eines der Metalle, die der Tabelle III angehören, und setzt man:



so erhält man folgende Gleichgewichtsgleichungen, in welchen p, q, p₁, q₁, p₂, q₂ die respektiven Massen ausdrücken:

$$1 \frac{p}{p_1} = \frac{1}{4} \cdot \frac{q}{q_1}; \quad 1 \frac{p}{p_2} = \frac{1}{2} \frac{q}{q_2}.$$

Durch Division ergibt sich dann:

$$\frac{p_1}{p_2} = 2 \frac{q_1}{q_2} \quad \text{oder} \quad \frac{p_1}{q_1} = 2 \frac{p_2}{q_2}.$$

Tabelle IV.

A.	B.	k.
ClR''	$\frac{1}{2} \text{R}''_2\text{SO}_4$	1
ClR'''	$\frac{1}{2} \text{R}'''_2\text{SO}_4$	2.

4. Betheiligung fester Körper am chemischen Gleichgewicht.

„Die Erfahrung hat gelehrt, dass die relative Menge fester Körper allgemein keinen Einfluss auf das chemische Gleichgewicht ausübt, oder, wie man sich auch auszudrücken pflegt, dass die wirksame Masse fester Körper konstant erscheint. Es ist nun von Horstmann¹⁾ und andern wiederholt darauf hingewiesen worden, dass dieses Resultat im Widerspruch steht mit der kinetischen Hypothese, durch welche man alle sonstigen Erscheinungen des chemischen Gleichgewichts nach Pfaundler in sehr anschaulicher Weise erklären kann. Wenn z. B. Kohlendioxyd mit

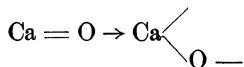
1) A. Horstmann, Ber. 9, 749, 1876; Zeitschr. physik. Ch. 6, 1, 1890.

einem Gemisch von Calciumcarbonat und Calciumoxyd in Berührung steht, so sollte man annehmen, dass mehr CO_2 -Molekeln von der Mischung aufgefangen und festgehalten werden, wenn die relative Menge des Calciumoxyds zunimmt, und dass gleichzeitig weniger ausgesandt werden, wenn die Menge des Karbonats abnimmt. Es scheint danach, als müsste die Gleichgewichtsspannung des Kohlendioxyds mit fortschreitender Zersetzung des Karbonats kleiner werden. Eine solche Abnahme wird aber thatsächlich nicht beobachtet, in Uebereinstimmung mit dem angeführten allgemeinen Satz. Die Gleichgewichtsspannung erweist sich merklich unabhängig von dem Mengenverhältniss der beiden festen Körper. Horstmann (l. c.) konnte dies namentlich in dem analogen Falle des Chlorsilberammoniaks in weitem Umfange mit aller Sicherheit konstatiren.“

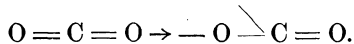
„Ein Ausweg eröffnet sich durch die Bemerkung van't Hoff's, dass die gegenseitige Löslichkeit fester Körper voraussichtlich, im Gegensatz zu der vollkommenen Mischbarkeit gasförmiger Stoffe, im allgemeinen eng begrenzt sein wird. Zwei feste Körper A und B werden in der Regel zwei gesättigte Lösungen mit einander bilden, die eine mit wenig B in viel A, die anderere mit wenig A in viel B gelöst. Unter diesen Umständen muss aber das Gleichgewicht, wie leicht einzusehen ist, in weiten Grenzen unabhängig von dem Mengenverhältnis der festen Körper erscheinen.“

„Bleiben wir bei dem Beispiel der Zersetzung des Calciumcarbonats und nehmen an, dass aus CaCO_3 und CaO zwei Lösungen I und II entstehen: I mit a Proc. CaO in 100 CaCO_3 , und II mit b Proc. CaCO_3 in 100 CaO , wo a und b klein sein sollen, so muss über diesen beiden Lösungen, die neben einander bestehen können, nach einem bekannten Satze der Thermodynamik die Spannung des Kohlendioxyds gleich gross sein. Diese gemeinsame Spannung nun ist es, die wir messen, und es ist klar, dass dieselbe konstant bleiben muss, so lange die beiden festen Lösungen zugleich vorhanden sind, wie auch sonst das Mengenverhältniss der festen Körper wechseln möge. Denn, wenn Kohlendioxyd hinweggenommen oder zugeführt wird, so kann nur die relative Menge der beiden Lösungen sich ändern; die Zusammensetzung derselben aber bleibt konstant, und darum auch die gemeinsame Gleichgewichtsspannung.“

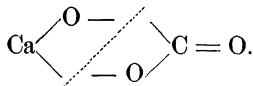
Dieser Erklärungsversuch Horstmann's befriedigt auch noch nicht vollkommen. Ich glaube eine andere Annahme mit etwas grösserer Be-
rechtigung vorführen zu dürfen. Nehmen wir wieder das Beispiel des Calciumoxyds und Kohlendioxyds. Wenn sich CaO mit CO_2 verbinden soll, so müssen in beiden Molekülen entsprechende Bindungs- und Lagerungsveränderungen vor sich gehen, ehe die Vereinigung stattfinden kann. Bei dem CaO wird diese Umwandlung in folgender Weise stattfinden:



In gleicher Weise verhält sich CO_2 .



Die Vereinigung findet dann in folgender Weise statt:



Die Fähigkeit einzelner Kohlendioxydmoleküle, eine solche Lagerung einzunehmen, hängt von Druck und Temperatur ab, desgleichen aber auch die der Calciumoxydmoleküle, wobei wir noch annehmen können, dass die durch ihre Umlagerung verbindungsfähig gewordenen Kohlendioxydmoleküle erst anregend auf das Calciumoxyd wirken. Beide einander entsprechenden Verhältnisse sind durch denselben Umstand bedingt.

Es ist also das gegenseitige Verhalten von Kohlendioxyd und Calciumoxyd auf denselben Umstand zurückgeführt, und dadurch die gegenseitige Abhängigkeit erwiesen. Im allgemeinen wird also die Menge des sonst noch vorhandenen Calciumoxyds keinen Einfluss ausüben, wofern nur den lebhaft bewegten Kohlendioxydmolekülen die Möglichkeit des Herankommens gewährt wird. Haben wir dagegen etwa eine grössere Menge Kohlendioxyd nur durch eine Kapillare mit dem über dem Calciumoxyd befindlichen engen Raum in Verbindung stehen, so werden sich sicherlich Differenzen geltend machen; ebenso wenn wir die Menge bzw. die Oberfläche des Calciumoxyds sehr klein machen gegenüber dem Volum des Kohlendioxyds.

Im allgemeinen findet man häufiger Verstösse gegen diesen Satz, dass die relative Menge des vorhandenen festen Körpers ohne Einfluss auf die Reaktion ist. Es mag deshalb noch speciell auf die Wichtigkeit desselben hingewiesen werden.

Als Beispiel, wie die Reaktionsfähigkeit eines festen Körpers durch die erregende Kraft des reagirenden gasförmigen, flüssigen oder gelösten Körpers bedingt ist, mögen die Versuche von A. Schükarew¹⁾ erwähnt sein. Derselbe stellte Beobachtungen an über die Löslichkeit von Metallen in Jodlösungen. Nach dem Guldberg-Waage'schen Gesetz sollte $k = \frac{\log \text{Co} - \log \text{Cn}}{\text{T}}$ sein, wobei Co den Anfangstiter, Cn den Endtiter bedeutet; T die Zeit ist gleich 15 Minuten, $k = \text{konst.}$ Ein Beispiel genügt, um zu zeigen, dass k nicht konstant bleibt.

¹⁾ A. Schükarew, Zeitschr. physik. Ch., 38, 77, 1901.

$$\text{Zn} + \text{J}_2; \text{Vol.} = 300 \text{ ccm, } t = 17^\circ.$$

Co.	Cn.	k.
13,2	10,6	0,0063
11,05	9,1	0,0056
8,8	7,4	0,0051
6,6	5,6	0,0050
4,4	3,8	0,0045.

Dasselbe gilt für die Einwirkung von Chlor und Brom. Giebt man von Beginn des Versuchs bereits Zinkjodid zu, so tritt hierdurch schon Verminderung von k ein.

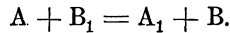
Im übrigen sind die Mengen der in einem gegebenen Zeitraume reagirenden Haloide bei gleichen oder äquivalenten Konzentrationen mit gleichen Oberflächen der meisten (wahrscheinlich aller) Metalle gleich oder äquivalent.

5. System aus zwei auflösliehen und zwei unauflösliehen Stoffen bestehend.

„In dem Falle, wo ein Stoff in unauflöslicher Form in einer Flüssigkeit zugegen ist, kann man nicht annehmen, dass seine aktive Masse oder die Anzahl der Molekeln, welche an der Reaktion theilnehmen, in demselben Verhältniss zunimmt wie die anwesende Menge desselben. Man kann deshalb die aktive Masse eines unauflöslichen Stoffes nicht durch Vergleich mit den aktiven Massen eines auflösliehen Stoffes bestimmen. Wendet man unauflösliche Stoffe an, so muss man die Versuche so einrichten, dass die Masse der unauflöslichen Stoffe unter der ganzen Versuchsreihe konstant verbleibt. Dies zu bewerkstelligen, bietet indes keine Schwierigkeiten dar, da man einfach nur die unauflöslichen Stoffe in solcher Quantität anzuwenden braucht, dass eine hinreichende Menge von jedem zugegen ist, und ausserdem dafür sorgt, dass das Totalvolum der Auflösung bei allen Versuchen dasselbe ist. Durch direkt zu diesem Zwecke angestellte Versuche haben Guldberg und Waage konstatirt, dass eine Vermehrung der absoluten Menge eines unauflöslichen Stoffes nicht in irgend merkbarem Grade die aktive Masse desselben vermehrt. Beispielsweise mag angeführt werden, dass 1 g und 2 g eines unauflöslichen Stoffes in 100 ccm einer Auflösung dasselbe Resultat lieferten.“

„Geht man von der Voraussetzung aus, dass die unauflöslichen Stoffe mit konstanten Massen auftreten, so kann man diese Massen in den Gleichungen als unbekannt konstante Grössen einführen, und dieselben aus den Versuchen, entweder für sich allein oder in Verbindung mit andern unbekannt konstanten Werthen bestimmen.“

„Wir wollen dieselben Bezeichnungen wie vorher benutzen und ein System von vier Stoffen betrachten, deren Reaktion durch folgende Gleichung dargestellt wird:



Die Gleichgewichtsbestimmungen lassen sich nach Gleichung (3) so schreiben:

$$k \frac{P}{q} = k_1 \frac{P_1}{q_1}.$$

Nehmen wir nun an, dass die Stoffe unauflöslich sind, und dass ihre Massen p und q demgemäss konstant bleiben, so können wir setzen:

$$\frac{P}{q} = c$$

und erhalten: $\frac{k_1 P_1}{q_1} = c k.$ (9)

Setzen wir zur Abkürzung: $\frac{c k}{k_1} = c_1$, so ist

$$\frac{P_1}{q_1} = c_1, \quad (10)$$

d. h. das Verhältniss zwischen den Mengen der beiden auflöslichen Stoffe ist im Gleichgewichtszustand immer dasselbe.“

„Nehmen wir an, dass die unauflöslichen Stoffe gleich grosse Massen haben, was in manchen Fällen zutrifft, so ist das Verhältniss $c_1 = \frac{k}{k_1}$.“

„Sind die ursprünglichen Mengen der auflöslichen Stoffe P_1 und Q_1 , und nehmen wir an, dass von A_1 die Menge ξ in B_1 umgesetzt wird, so ist:

$$p_1 = P_1 - \xi \quad \text{und} \quad q_1 = Q_1 + \xi,$$

und diese Werthe geben, in die Gleichung (10) eingesetzt, eine Gleichung, aus welcher man findet:

$$\xi = \frac{P_1 - c_1 Q_1}{1 + c_1}. \quad (11)$$

„Das Fortschreiten der Reaktion mit der Zeit kann man in ähnlicher Weise wie vorher berechnen. Ist nach der Zeit t eine Menge x des Stoffes A_1 in B_1 umgesetzt, so ist die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen A_1 und B ausgedrückt durch:

$$\varphi a_1 \frac{P_1 - x}{V} \cdot b \cdot \frac{q}{V}$$

und die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen A und B_1 durch

$$\varphi a \frac{P}{V} \cdot b_1 \frac{Q_1 + x}{V}.$$

„Die absolute Geschwindigkeit entspricht der Differenz dieser beiden Ausdrücke, und es ist somit:

$$\frac{dx}{dt} = \varphi \frac{a_1 b q}{V^2} \left\{ P_1 - x - c_1 (Q_1 + x) \right\}.$$

„Führt man in diese Gleichung den Werth von ξ ein, so erhält man

$$\frac{dx}{dt} = \varphi \frac{a_1 b q (1 + c_1)}{V^2} (\xi - x), \quad (12)$$

und aus dieser Gleichung findet man durch Integration:

$$\log \text{nat} \left(\frac{\xi}{\xi - x} \right) = \varphi \frac{a_1 b q (1 + c_1)}{V^2} \cdot t. \quad (13)$$

Ueber diese Funktion gelten dieselben Bemerkungen, die schon im Anlase von Gleichung (8) gemacht wurden.

Erstes Beispiel.

A = Schwefelsaurer Baryt, B = Kohlensaurer Baryt,
A₁ = Schwefelsaures Kali, B₁ = Kohlensaures Kali.

Aus den Versuchen über die Einwirkung der Alkalisalze auf die Barytsalze¹⁾ ergibt sich:

$$c_1 = 1/4,$$

und also kann man für den Zustand des Gleichgewichts schreiben:

$$\frac{\text{Menge des schwefelsauren Kali}}{\text{Menge des kohlensauren Kali}} = 1/4$$

oder mit andern Worten: Die ganze Kalimenge vertheilt sich so, dass $4/5$ derselben als kohlensaures Kali und $1/5$ als schwefelsaures Kali auftreten.

„Mit Hilfe dieser Regel kann man leicht berechnen, wie viel von dem einen Salz sich in das andere umsetzt. Benutzt man die Gleichung (11), so ist zu bemerken, dass der positive Werth von ξ die Bedeutung hat, dass von dem ursprünglichen schwefelsauren Kali die Menge ξ in kohlensaures Kali umgesetzt worden ist; wird ξ dagegen negativ, so besagt dies, dass von dem ursprünglichen kohlensauren Kali die Menge ξ in schwefelsaures Kali übergeführt ist.“

Ursprüngliche Menge von		Verwandelte Menge	
schwefels. Kali.	kohlens. Kali.	beobachtet	berechnet
P ₁	Q ₁	ξ	ξ
0	3,5	0,719	0,700
0	2,5	0,500	0,500
0	2	0,395	0,400
0	1	0,176	0,200

1) Die Versuche finden sich beschrieben in *Études sur les affinités chimiques*; vgl. Ostwald's Klassiker **104**, 40, 47.

Ursprüngliche Menge von		Verwandelte Menge	
schwefels. Kali.	kohlens. Kali.	beobachtet.	berechnet.
P_1	Q_1	ξ	ξ
0,25	2	0,200	0,200
0,25	2,5	0,300	0,300
0,25	3	0,408	0,400
0,25	3,8	0,593	0,560
0,50	2	Spur	0,000.

Zweites Beispiel.

A = Schwefelsaurer Baryt, B = Kohlensaurer Baryt,
 A₁ = Schwefelsaures Natron, B₁ = Kohlensaures Natron.

„Aus den Versuchen findet man:

$$c = 1/5$$

und kann demgemäss für den Gleichgewichtszustand schreiben:

$$\frac{\text{Menge des schwefelsauren Natrons}}{\text{Menge des kohlensauren Natrons}} = 1/5,$$

woraus sich ergibt, dass die ganze Natronmasse sich so vertheilt, dass im Gleichgewichtszustande $1/6$ schwefelsaures Natron und $5/6$ kohlensaures Natron vorhanden sind.“

Ursprüngliche Menge von		Umgewandelt	
schwefels. Natron.	kohlens. Natron	beobachtet.	berechnet.
P_1	Q_1	ξ	ξ
0	5	0,837	0,833
0	3,5	0,605	0,583
0	2	0,337	0,333
0	1	0,157	0,167
0,2956	3	0,234	0,254
0,2956	3,86	0,438	0,397
0,2956	4,10	0,440	0,437
0,2956	4,73	0,558	0,543

„Wenn wir folgende Bezeichnungen einführen:

A = Schwefelsaurer Baryt, B = Kohlensaurer Baryt,
 A₁ = Schwefelsaures Kali, B₁ = Kohlensaures Kali,
 A₂ = Schwefelsaures Natron, B₂ = Kohlensaures Natron,

so haben wir:

$$c_1 = c \frac{k}{k_1} = 1/4; \quad c_2 = c \frac{k}{k_2} = 1/5.$$

Hieraus folgt durch Division

$$\frac{k_1}{k_2} = 5/4,$$

was wieder nach § 2 als Gleichgewichtsbedingung ergibt:

$$\frac{\text{Schwefelsaures Kali}}{\text{Kohlensaures Kali}} = 5/4 \frac{\text{Schwefelsaures Natron}}{\text{Kohlensaures Natron.}}$$

„Auf diesem indirekten Wege haben wir also das Verhältniss zwischen dem Affinitätskoeffizienten dieser vier auflösliehen Stoffe gefunden und sehen uns dadurch in den Stand gesetzt, die Umsetzung zu berechnen, welche stattfindet, wenn schwefelsaures Kali und kohlensaures Natron in beliebigem Verhältniss gemischt werden. Guldberg und Waage haben versucht, dieses Resultat dadurch zu verificiren, dass sie die beim Zusammenbringen der genannten Salze eintretenden Volumänderungen bestimmten. Dieselben waren indes so unbedeutend, dass ihre Fehler derselben Ordnung zugehören, wie die Observationsfehler, und folglich ein gesichertes Resultat auf diesem Wege nicht zu erreichen war.“

6. System, aus drei auflösliehen und einem unauflösliehen Stoffe bestehend.

Benützen wir wieder dieselbe Bezeichnung wie in 2, so wird die Gleichgewichtsbestimmung für ein System aus vier Stoffen ausgedrückt durch:

$$k \frac{p}{q} = k_1 \frac{p_1}{q_1}.$$

Nehmen wir nun an, der Stoff B_1 sei unlöslieh, so werden wir seine Masse q_1 als konstant anzusehen haben, und erhalten, nachdem wir zur Abkürzung

$$c = \frac{k}{k_1} q_1$$

gesetzt haben, für den Gleichgewichtszustand die Gleichung:

$$\frac{cp}{q} = p_1. \quad (14)$$

Nehmen wir ferner an, dass von den Stoffen A_1 und B die Menge ξ in A und B_1 umgesetzt ist, so wird:

$$p = P + \xi, \quad q = Q - \xi, \quad p_1 = P_1 - \xi.$$

Setzt man diese Werthe in (14) ein und bestimmt ξ , so wird schliesslich

$$\xi = 1/2 (P_1 + Q + c) - \sqrt{1/4 (P + Q + c)^2 + cP - P_1Q}. \quad (15)$$

Beispiel.

$$\begin{array}{ll} A = \text{Salzsäure,} & A_1 = \text{Chlorcalcium,} \\ B = \text{Oxalsäure,} & B_1 = \text{Oxalsaurer Kalk.} \end{array}$$

„Versuche hierüber sind zuerst von Ostwald ausgeführt und in seiner oben citirten Arbeit beschrieben worden. Da indessen Ostwald's Versuchsreihe zu andern Zwecken angestellt wurde, bietet dieselbe kein Material zur Verificirung der Gleichung (15). Die unten folgende Versuchsreihe ist von Herrn S. Wleügel ausgeführt. Dieselbe schliesst sich an einen der Ostwald'schen Versuche an und wurde bei gewöhnlicher Temperatur in der Weise ausgeführt, dass bei jedem Versuch 50 ccm einer Chlorcalciumlösung, welche 0,563 g Kalk enthielt, in Anwendung kam, und man dieser die Oxalsäurelösung in verschiedenen Mengen zusetzte. Das Gesamtvolum der Mischung war in allen Versuchen 1100 ccm. Nachdem die Mischung drei Tage ruhig gestanden hatte, wurde die Menge des gefällten oxalsaurer Kalks bestimmt.“

$$\frac{1 \text{ Mol. Chlorcalcium} + Q \text{-Mol. Oxalsäure.}}{c = 0,0215, P_1 = 1, P = 0.}$$

Oxalsäure.	Gefällter oxalsaurer Kalk.	
	beobachtet.	berechnet.
Q.	ξ	ξ
0,398	0,385	0,385
0,596	0,569	0,568
0,795	0,744	0,736
0,994	0,873	0,863
1,491	0,957	0,961
1,988	0,973	0,979
1,000	0,863	0,864.

„Der letzte Versuch in dieser Reihe ist von Ostwald ausgeführt.“

7. System, aus einer willkürlichen Anzahl auflöslicher Stoffe bestehend.

„Wenn mehrere chemische Reaktionen gleichzeitig neben einander in ein und derselben Auflösung vor sich gehen, so werden wir den Satz aufstellen dürfen, dass die Geschwindigkeit jeder einzelnen chemischen Reaktion von den übrigen Reaktionen unabhängig ist.“

„Dieser Satz ist eine einfache Folgerung aus den Grundsätzen der Mechanik über die gegenseitige Unabhängigkeit der Kräfte und Bewegungen.“

„Wir betrachten ein System aus $(n + 1)$ Paaren:



und setzen voraus, dass eine gegenseitige Umsetzung zwischen sämtlichen Stoffen stattfinden kann nach folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned}
 A + B_1 &= A_1 + B; & A_1 + B_2 &= A_2 + B_1; & A_2 + B_3 &= A_3 + B_2 \text{ etc.} \\
 A + B_2 &= A_2 + B; & A_1 + B_3 &= A_3 + B_1 & \dots & \dots \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 A + B_n &= A_n + B; & A_1 + B_n &= A_n + B_1.
 \end{aligned}$$

„Bezeichnen wir die zugegen seienden Massen der Stoffe im Gleichgewichtszustande mit

so werden die Gleichgewichtsbedingungen sich so schreiben lassen:

$$k \frac{P}{q} = k_1 \frac{P_1}{q_1} = k_2 \frac{P_2}{q_2} = \dots = k_n \frac{P_n}{q_n}. \tag{16}$$

Diese Gleichungen genügen nämlich der Gleichgewichtsbedingung für jedes Doppelpaar in der Auflösung in Uebereinstimmung mit Gleichung (3) in § 2.

Werden nun die ursprünglichen Mengen der Stoffe durch

$$T \quad Q \quad P_1 \quad Q_1 \quad \dots \quad P_n \quad Q_n$$

vorgestellt, so hat man:

$$\begin{aligned}
 p + q &= P + Q \\
 p_1 + q_1 &= P_1 + Q_1 \\
 \dots & \dots \\
 p_n + q_n &= P_n + Q_n. \\
 p + p_1 + p_2 \dots p_n &= P + P_1 + P_2 \dots P_n, \\
 q + q_1 + q_2 \dots q_n &= Q + Q_1 + Q_2 \dots Q_n.
 \end{aligned}$$

Setzt man nun ausserdem:

$$\frac{P}{q} = z,$$

so hat man infolge der Gleichung (16)

$$\begin{aligned}
 \frac{p_1}{q_1} &= \frac{k}{k_1} z, \\
 \frac{p_2}{q_2} &= \frac{k}{k_2} z, \\
 \dots & \dots \\
 \frac{p_n}{q_n} &= \frac{k}{k_n} z.
 \end{aligned}$$

Ferner ist: $p + q = q(z + 1) = P + Q,$

woraus

$$q = \frac{P + Q}{1 + z}.$$

Ebenso

$$p_1 + q_1 = q_1 \left(\frac{k}{k_1} z + 1 \right) = P_1 + Q_1.$$

woraus:

$$q_1 = \frac{P_1 + Q}{1 + \frac{k}{k_1} z},$$

und in entsprechender Weise $q_2, q_3 \dots q_n$.

Hieraus folgt:

$$\frac{P + Q}{1 + z} + \frac{P_1 + Q_1}{1 + \frac{k}{k_1} z} + \dots + \frac{P_n + Q_n}{1 + \frac{k}{k_n} z} = Q + Q_1 + \dots + Q_n. \quad (17)$$

„Aus dieser Gleichung, die in Bezug auf z vom $(n + 1)$ sten Grade ist, findet man das unbekannte Verhältniss z . Mit Hilfe von z lassen sich $q, q_1 \dots q_n$ und daraus endlich $p, p_1, \dots p_n$ berechnen.“

„Obwohl keine Versuche vorliegen, an welchen man die Haltbarkeit dieser Theorie prüfen könnte, sollen doch, um die Anwendung derselben zu erläutern, mit Hilfe der Tabellen in § 2 einige Beispiele berechnet werden.“

Erstes Beispiel.

Wie vertheilt sich ein Aequivalent Natron zwischen einem Aequivalent Salzsäure, einem Aequivalent Schwefelsäure und einem Aequivalent Oxalsäure?

Wir wollen annehmen, dass das ursprüngliche System, von welchem wir ausgehen, bestanden habe aus:

1 Salzsäure + 1 Schwefelsäure + 1 Oxalsaures Natron.

Setzen wir nun:

A = Salzsäure,	B = Chlornatrium,
A ₁ = Schwefelsäure,	B ₁ = Schwefelsaures Natron,
A ₂ = Oxalsäure,	B ₂ = Oxalsaures Natron,

so ist

$$\begin{array}{lll} P = 1, & P_1 = 1, & P_2 = 0, \\ Q = 0, & Q_1 = 0, & Q_2 = 1. \end{array}$$

Aus Tab. I in § 2 ist zu entnehmen:

$$k = 1, \quad k_1 = 0,25, \quad k_2 = 0,0676.$$

Die Gleichung (17) ergibt dann:

$$\frac{1}{1 + z} + \frac{1}{1 + 4z} + \frac{1}{1 + 14,8z} = 1.$$

Die Gleichung des dritten Grades wird am leichtesten durch Versuche mit verschiedenen Werthen von z aufgelöst. Annähernd findet man $z = 0,62$; und daraus folgt, dass im Gleichgewichtszustande das Aequivalentverhältniss der Stoffe sich so gestaltet:

	Chlornatrium,	$q = 0,62,$	}	1,01 Aequiv.
1 Aequivalent	Schwefelsaures Natron,	$q_1 = 0,29,$		
	Oxalsaures Natron,	$q_2 = 0,10,$	}	1,99 Aequiv.
1 Aequivalent	Salzsäure,	$p = 0,38,$		
1 Aequivalent	Schwefelsäure,	$p_1 = 0,71,$	}	
	Oxalsäure,	$p_2 = 0,90.$		

Zweites Beispiel.

Wie vertheilt sich 1 Aequivalent Salzsäure und 1 Aequivalent Schwefelsäure zwischen $\frac{1}{2}$ Aequivalent Natron und $\frac{1}{2}$ Aequivalent Magnesia?

Als ursprüngliches System möge hier gelten:

$\frac{1}{2}$ Salzsäure + $\frac{1}{2}$ Chlornatrium + $\frac{1}{2}$ Schwefelsäure + $\frac{1}{2}$ schwefelsaure Magnesia.

Sei nun:

A = Salzsäure,	B = Schwefelsäure,
A ₁ = Chlornatrium,	B ₁ = Schwefelsaures Natron,
A ₂ = Chlormagnesium,	B ₂ = Schwefelsaure Magnesia,

so ist:

$$\begin{array}{lll}
 P = \frac{1}{2}, & P_1 = \frac{1}{2}, & P_2 = 0, \\
 Q = \frac{1}{2}, & Q_1 = 0, & Q_2 = \frac{1}{2}.
 \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l}
 \text{Nach Tab. I in § 2 ist } \frac{k}{k_1} = 4 \\
 \text{Nach Tab. IV in § 2 ist } \frac{k_1}{k_2} = \frac{1}{2}
 \end{array} \right\} \frac{k}{k_2} = 2,$$

Die Gleichung (17) giebt also:

$$\frac{1}{1+z} + \frac{\frac{1}{2}}{1+4z} + \frac{\frac{1}{2}}{1+2z} = 1.$$

Hieraus findet man annäherungsweise $z = 0,6$, und danach folgende Aequivalentverhältnisse für den Gleichgewichtszustand:

	Schwefelsäure,	$q = 0,63,$	}	1,1 Aequiv.
0,5 Aequival.	Schwefelsaures Natron,	$q_1 = 0,15,$		
	Schwefelsaure Magnesia,	$q_2 = 0,23,$	}	0,99 Aequiv.
0,5 Aequival.	Salzsäure,	$p = 0,37,$		
	Chlornatrium,	$p_1 = 0,35,$	}	
	Chlormagnesium,	$p_2 = 0,27.$		

8. System, bestehend aus zwei unauflöslichen Stoffen und einer willkürlichen Anzahl auflöslicher Stoffe.

„Benutzen wir dieselben Bezeichnungen wie in 5, so erhalten wir dieselbe Gleichgewichtsbedingung:

$$k \frac{p}{q} = k_1 \frac{p_1}{q_1} = k_2 \frac{p_2}{q_2} = \dots k \frac{p_n}{q_n}.$$

Seien A und B die beiden unauflöslichen Stoffe, so sind ihre Massen p und q konstant zu setzen. Das Verhältniss zwischen diesen beiden Massen nennen wir c, so dass also

$$\frac{p}{q} = c.$$

Setzen wir nun ausserdem noch zur Abkürzung:

$$c \frac{k}{k_1} = c_1; c \frac{k}{k_2} = c_2; \dots c \frac{k}{k_n} = c_n,$$

so erhalten wir die Gleichgewichtsgleichungen:

$$\frac{p_1}{q_1} = c_1; \frac{p_2}{q_2} = c_2 \dots \frac{p_n}{q_n} = c_n. \quad (18)$$

Alle diese Gleichungen entsprechen durchaus der Gleichung (10) des § 3, und wir ziehen daraus den Schluss, dass jedes Paar der auflöslichen Stoffe sich mit dem unauflöslichen Paare umsetzt, unabhängig davon, welche Stoffe sonst noch in der Auflösung zugegen sein mögen“.

Beispiel.

A = Schwefelsaurer Baryt,	B = Kohlensaurer Baryt,
A ₁ = Schwefelsaures Kali,	B ₁ = Kohlensaures Kali,
A ₂ = Schwefelsaures Natron,	B ₂ = Kohlensaures Natron.

„Die Umsetzungen, welche in einem derartigen System stattfinden, können nach den im Beispiele zu § 3 angegebenen Regeln berechnet werden. Man vertheilt die Kalimenge so, dass im Gleichgewichtszustande $\frac{4}{5}$ kohlen-saures Kali und $\frac{1}{5}$ schwefelsaures Kali vorhanden ist, und ebenso die Natronmenge so, dass $\frac{5}{6}$ derselben als kohlen-saures und $\frac{1}{6}$ derselben als schwefelsaures Natron auftritt“.

„Man kann aber auch die Gleichung (11) anwenden. Bezeichnet x die Menge schwefelsauren Kalis, die in kohlen-saures Kali umgesetzt wird, und y die Menge von schwefelsaurem Natron, die in kohlen-saures Natron umgesetzt wird, so hat man:

$$x = \frac{P_1 - c_1 Q_1}{1 + c_1}; \quad y = \frac{P_1 - c_2 Q_2}{1 + c_2}.$$

„Die Summe x + y vergegenwärtigt dann die Menge kohlen-sauren Baryts, die in schwefelsauren Baryt umgesetzt wird. Wird dieser Werth

von $x + y$ negativ, so hat das zu bedeuten, dass die entsprechende Menge schwefelsauren Baryts in kohlen-sauren umgewandelt ist.

$$c_1 = 1/4; \quad c_2 = 1/5.$$

Ursprüngliche Menge des				Schwefels. Baryt umges. in kohlen-s. Baryt.	
schwefels. Kalis.	kohlens. Kalis.	schwefels. Natrons.	kohlens. Natrons.	beobacht.	berechn.
P_1	Q_1	P_2	Q_2	$x + y$	$x + y$
0	0,5	0	0,5	0,164	0,183
0	1	0	1	0,367	0,367
0	0,5	0	3,5	0,735	0,683
0	1,5	0	2,5	0,702	0,717
0	2	0,25	0	0,187	0,192.

9. System, bestehend aus auflöslichen und gasförmigen Stoffen, welch letztere in der Auflösung absorbirt sind.

„Wenn ein gasförmiger Stoff absorbirt in einer Flüssigkeit enthalten ist, kann man annehmen, dass seine aktive Masse der ganzen, in der Flüssigkeit gegenwärtigen Masse desselben proportional ist, und dass demgemäss auch dieselben Formeln hier in Anwendung gebracht werden dürfen, welche für auflösliche Stoffe gelten:

Beispiel.



Guldberg und Waage haben einige Versuche angestellt, in welchen sie in Wasser absorbirtes Chlorgas der Einwirkung des Lichtes aussetzten und die gebildete Salzsäure bestimmten. Da indessen die Auflösung eine gewisse Menge Sauerstoff enthielt, welche sich nicht genügend ermitteln liess, haben die Versuche nicht so genaue Resultate ergeben. Doch scheint auch in diesem Falle die Theorie der Massenwirkung Geltung zu haben.“

„Von der ursprünglichen Chlormenge P seien x Theile umgesetzt, so dass also im Gleichgewichtszustande

$$\text{die Chlormenge } p = (1 - x)P.$$

Betrag die ursprüngliche Salzsäuremenge nP , so ist

$$\text{die Salzsäuremenge } p_1 = (n + x)P.$$

„Da die Wassermenge bedeutend ist, kann die Masse Q während der Dauer der Reaktion als konstant angesehen werden, und wir haben also

$$\text{die Wassermenge } q_1 = Q_1.$$

Ist endlich die ursprüngliche Sauerstoffmenge $m Q_1$, so ist im Gleichgewichtszustande

die Sauerstoffmenge $q = m Q_1 + x P$.

Die Gleichgewichtsbestimmung wird also nach § 2:

$$\frac{k(1-x)P}{m Q_1 + x P} = \frac{k_1(n+x)P}{Q_1}.$$

Bezeichnen wir nun das Verhältniss zwischen dem ursprünglichen Chlorgehalt und der Wassermenge $\frac{P}{Q_1}$ mit α , so ist:

$$\frac{1-x}{n+x} = \frac{k_1}{k}(m + \alpha x).$$

Erlaubt man sich ferner die Voraussetzung, dass αx klein ist im Verhältniss zu m , so kann man die rechte Seite der Gleichung als konstant ansehen und schreiben:

$$\frac{1-x}{n+x} = c,$$

woraus man findet:

$$x = \frac{1 - cn}{1 + c}.$$

„Aus dieser Formel ergeben sich folgende Folgerungen:

1. Ist die ursprüngliche Salzsäuremenge Null, so wird die umgesetzte Chlormenge x unabhängig sein von dem absoluten Chlorgehalt. Das bestätigen die Versuche.

2. Ist die ursprüngliche Salzsäuremenge gross, so kann x verschwinden oder sogar negativ werden, welches letztere hier eine Vermehrung des Chlorgehaltes bedeutet. Auch hierfür liefern die Versuche die Bestätigung.

Die Konstante c hatte in den betreffenden Versuchen ungefähr den Werth $1/60$. Hieraus lässt sich schliessen, dass keine Umsetzung stattfindet, wenn die Salzsäuremenge das 60fache der Chlormenge beträgt.“

10. System bestehend aus gasförmigen Stoffen, die durch Dissociation eines festen Stoffes entstanden.

„Wir wollen einen festen Stoff ins Auge fassen, der sich als eine Additionsverbindung von der Form $\alpha A + \beta B + \gamma C$ ansehen lässt, so dass sich derselbe bei der Dissociation in α -Molekeln A, in β -Molekeln B und γ -Molekeln C zerspaltet.

Sei nun

$$a + \beta + \gamma = n,$$

so spaltet sich der Stoff in n -Molekeln.“

„Ist die Menge der verschiedenen Bestandtheile p , q und r , so wird die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung des festen Stoffes vor sich geht, ausgedrückt durch:

$$\varphi (a p)^\alpha (b q)^\beta (c r)^\gamma,$$

oder wenn alle Koeffizienten unter einem gemeinsamen Koeffizienten k zusammengefasst werden, durch

$$k p^\alpha q^\beta r^\gamma.$$

„Die Geschwindigkeit ψ , mit welcher die Dissociation von statten geht, ist bei gleicher Temperatur immer dieselbe, da die aktive Masse des festen Körpers als konstant angesehen werden kann. Im Gleichgewichtszustande muss die Geschwindigkeit, mit welcher die Dissociation fortschreitet, der Geschwindigkeit gleich sein, mit welcher die Bildung des festen Körpers vor sich geht, und man wird mithin setzen dürfen:

$$k p^\alpha q^\beta r^\gamma = \psi.$$

„Wird hier k auf die andere Seite hinübergebracht und berücksichtigt, dass sowohl k als ψ Funktionen der Temperatur t vorstellen, so kann man schreiben:

$$p^\alpha q^\beta r^\gamma = f(t). \quad (19)$$

„Wenn man nun voraussetzt, dass die Gase den Boyle-Mariotte und Charles-GayLussac-Dalton'schen Gesetzen folgen, und bedenkt, dass die Molekeln der verschiedenen Stoffe im gleichen Raume gleichen Druck ausüben, so kann man den erzielten Gasdruck π der Summe aller Molekeln proportional setzen und hat also

$$\pi = h(p + q + r),$$

wo h eine Grösse bezeichnet, die von der Natur abhängig ist.

Infolge der Zusammensetzung der Stoffe hat man:

$$\frac{p}{\alpha} = \frac{q}{\beta} = \frac{r}{\gamma} = \frac{p + q + r}{n}.$$

Hieraus findet man:

$$\begin{aligned} p &= \frac{\alpha \pi}{n h}, \\ q &= \frac{\beta \pi}{n h}, \\ r &= \frac{\gamma \pi}{n h}. \end{aligned} \quad (20)$$

„Setzt man diese Werthe in die Gleichung (19) ein und bringt alle Koeffizienten auf die rechte Seite hinüber, so kann man schreiben:

$$\pi^n = F(t). \quad (21)$$

Hiernach ist also der Schluss berechtigt, dass der Druck der gasförmigen Bestandtheile eine Funktion der Temperatur ist.“

„Geht die Dissociation in einem Raume vor sich, in welchem in-differente Gasarten, die auf den chemischen Process keinen Einfluss üben, zugegen sind, so bleiben doch die oben stehenden Formeln gültig, nur dass π in diesem Falle den Partialdruck bezeichnen wird, der durch die aus der Dissociation herrührenden gasförmigen Bestandtheile hervor-

gebracht wird. Der Totaldruck ist gleich der Summe dieses Partialdruckes und des durch die indifferenten Gasarten ausgeübten Partialdruckes. Die Gleichung (21) zeigt also, dass die Dissociation eines festen Stoffes, wie dies die Versuche längst nachgewiesen haben, in Analogie mit der Verdampfung einer Flüssigkeit vor sich geht, indem π dem Maximum der Dampfspannung entspricht.“

„Wir haben oben vorausgesetzt, dass der feste Stoff aus drei Bestandtheilen A, B und C bestehe; es lassen sich indes die gefundenen Formeln mit leichter Mühe so erweitern, dass dieselben für jede beliebige Anzahl von Bestandtheilen gelten. Ferner wurde oben davon ausgegangen, dass der feste Stoff sich bei der Dissociation nur in gasförmige Bestandtheile spaltete. Die Gleichungen behalten ihre Giltigkeit jedoch auch für den Fall, dass die Dissociation des festen Stoffes nicht nur die gasförmigen A, B und C, sondern auch anderweitige feste Bestandtheile ergiebt. Diese festen Bestandtheile werden nämlich mit konstanten Massen auftreten, deren Grösse freilich unbekannt ist, die man aber als in den Koeffizienten k eingehend sich denken kann.“

„Wir wollen nun den allgemeinsten Fall betrachten, wo die Dissociation des festen Stoffes in einem Raume vor sich geht, in welchem bereits gegebene Mengen der gasförmigen Bestandtheile A, B und C vorhanden sind. Im Gleichgewichtszustand werden die wirksamen Mengen der gasförmigen Stoffe den Summen aus den ursprünglich vorhandenen Mengen und aus den durch die Dissociation gebildeten Mengen gleich zu setzen sein. Bezeichnet man im Gleichgewichtszustande die Massen durch $p'q'$ und r' , so wird infolge der Gleichung (19):

$$p'^{\alpha} q'^{\beta} r'^{\gamma} = f(t).$$

Durch Division mittels der Gleichung (19) ergiebt sich daraus:

$$\left(\frac{p'}{p}\right)^{\alpha} \left(\frac{q'}{q}\right)^{\beta} \left(\frac{r'}{r}\right)^{\gamma} = 1. \quad (22)$$

„Um diese Gleichung bequemer anwenden zu können, müssen wir statt der Masse den Druck einführen. Wir nehmen dabei noch an, dass von den Stoffen A und B von vornherein die Mengen p_0 und q_0 zugegen sind, während vom Stoffe C vor Beginn der Dissociation nichts vorhanden ist. Der durch p_0 und q_0 ausgeübte Druck betrage π_0 , so ist

$$\pi_0 = h(p_0 + q_0).$$

„Der im Gleichgewichtszustande herrschende Druck, wie derselbe sich aus dem Zusammenwirken sämtlicher gasförmigen Stoffe A, B und C ergiebt, sei dagegen π' , so ist:

$$\pi' = h(p' + q' + r).$$

Nun ist aber:

$$\frac{p' - p_0}{\alpha} = \frac{q' - q_0}{\beta} = \frac{r}{\gamma} = \frac{p' + q' + r - (p_0 + q_0)}{n} = \frac{\pi' - \pi_0}{nh}.$$

Setzt man ferner:

$$\frac{p_0}{q_0} = \varepsilon,$$

so wird:

$$\pi_0 = h q_0 (1 + \varepsilon),$$

$$q_0 = \frac{\pi_0}{(1 + \varepsilon) h}; p_0 = \frac{\varepsilon \pi_0}{(1 + \varepsilon) h}.$$

Folglich erhält man:

$$p' = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} \frac{\pi_0}{h} + \frac{\alpha}{n} \frac{\pi' - \pi_0}{h},$$

$$q' = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} \frac{\pi_0}{h} + \frac{\beta}{n} \frac{\pi' - \pi_0}{h},$$

$$r' = \frac{\gamma}{n} \frac{\pi' - \pi_0}{h}.$$

„Werden diese Grössen in die Gleichung (22) eingesetzt und gleichzeitig die Werthe für p, q und r aus der Gleichung (20) eingeführt, so erhält man:

$$\left(\frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} \frac{n \pi_0}{\alpha \pi} + \frac{\pi' - \pi_0}{\pi} \right)^\alpha \cdot \left(\frac{1}{1 + \varepsilon} \frac{n \pi_0}{\beta \pi} + \frac{\pi' - \pi_0}{\pi} \right)^\beta \cdot \left(\frac{\pi' - \pi_0}{\pi} \right)^\gamma = 1.$$

„Ein Beispiel für die Anwendbarkeit dieser Gleichung liefert das karbaminsäure Ammoniak, welches bei der Dissociation sich in 1 Mol. Kohlensäure und 2 Mol. Ammoniak zerlegt.

Sind die Versuche so eingerichtet, dass Kohlensäure im Ueberschusse vorhanden ist, so ist zu setzen:

$$\begin{array}{lll} A = 0, & B = \text{Kohlensäure}, & C = \text{Ammoniak}, \\ \alpha = 0, & \beta = 1, & \gamma = 2. \end{array}$$

Ferner hat man $\varepsilon = 0$; und da $n = 3$, ergibt sich:

$$\left(3 \frac{\pi_0}{\pi} + \frac{\pi' - \pi_0}{\pi} \right) \left(\frac{\pi' - \pi_0}{\pi} \right)^2 = 1.$$

Ist dagegen Ammoniak im Ueberschuss vorhanden, so wird:

$$\begin{array}{ll} B = \text{Ammoniak}, & C = \text{Kohlensäure}, \\ \beta = 2, & \gamma = 1, \end{array}$$

und man erhält:

$$\left(\frac{2}{3} \frac{\pi_0}{\pi} + \frac{\pi' - \pi_0}{\pi} \right)^2 \left(\frac{\pi' - \pi_0}{\pi} \right) = 1.$$

Diese Gleichungen sind in eben dieser Gestalt von Horstmann¹⁾ aufgestellt und finden in seinen Versuchen ihre Bestätigung.“

1) A. Horstmann, Liebig's Ann. 187, 1877.

11. System, ausschliesslich aus gasförmigen Stoffen bestehend.

„Die hier benutzte Anschauungsweise hat ihr Vorbild in folgendem¹⁾: Ein Cylinder enthält gesättigten Dampf und kochende Flüssigkeit. In jedem Augenblicke kondensirt sich ebenso viel Dampf, wie Flüssigkeit verdampft. Geht man zur Grenze und lässt die Flüssigkeitsmenge Null werden, so dass nur trockener gesättigter Dampf übrig ist, so liegt es nahe sich zu denken, dass Dampf sich kondensirt, der jedoch ebenso schnell wieder verdampft.“

„Betrachten wir ein Gas M, welches sich als eine Additionsverbindung $\alpha A + \beta B + \gamma C$ auffassen lässt, so wird bei der Dissociation eine Molekel von M in α -Molekeln von A, β -Molekeln von B und γ -Molekeln von C zerfallen. Sei nun wieder $\alpha + \beta + \gamma = n$, so spaltet sich also eine Molekel der Verbindung in n-Molekeln der Bestandtheile. Beträgt ferner die Menge der verschiedenen Bestandtheile in der Einheit des Volums p, q und r, so wird in Uebereinstimmung mit § 10 die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung der Verbindung von statten geht, ausgedrückt durch:

$$k p^\alpha q^\beta r^\gamma.$$

„Fassen wir zunächst einen Grenzfall ins Auge, indem wir annehmen, dass nur eben gerade vollständige Dissociation eingetreten ist, wie sich dies für die verschiedenen Temperaturen durch Anwendung genügend niedrigen Druckes erreichen lässt. In diesem Falle ist es gleichgiltig, ob die zusammengesetzte Verbindung M fest oder gasförmig ist, und die Gleichung (19) des § 10 kann also auch hier in Anwendung gebracht werden. Um den Gleichgewichtszustand in diesem Falle, wo also vollständige Dissociation eingetreten, uns genügend erklären zu können, werden wir uns nun vorstellen müssen, dass in jeder Zeiteinheit sich immer eine gewisse Menge der Verbindung aus den Bestandtheilen bildet, die sich aber sofort und in derselben Zeit auf's neue wieder durch Dissociation in die Bestandtheile auflöst. Diese Menge können wir als eine Funktion der Temperatur ansehen, und bezeichnen wir dieselbe durch F (t), so kann die Gleichung (19) des § 10 umgeschrieben werden:

$$k p^\alpha q^\beta r^\gamma = k' F (t).$$

„Betrachten wir nun den allgemeinen Fall, wo sich neben den Mengen p, q und r der dissociirten Bestandtheile noch die Menge P der zusammengesetzten Verbindung vorfindet, so wird dementsprechend die aktive Masse der zusammengesetzten Verbindung im Gleichgewichtszustande gleich

1) Anm. 28 in Ostwald's Klassiker 104.

$P + F(t)$ zu setzen sein. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Dissociation vor sich geht, wird demgemäss durch

$$k'(P + F(t))$$

auszudrücken sein und die Gleichgewichtsgleichung lautet somit:

$$k p^\alpha q^\beta r^\gamma = k'(P + F(t)),$$

oder wenn man das Verhältniss zwischen den Koeffizienten einführt:

$$p^\alpha q^\beta r^\gamma = \varphi(P + F(t)). \quad (23)$$

„Ist die zusammengesetzte Verbindung eine feste, so kann die wirkliche Menge P konstant angesehen werden. In solchen Fällen lässt sich die rechte Seite der Gleichung (23) als eine Funktion der Temperatur allein betrachten, so dass die Gleichung (23) mit der Gleichung (19) identisch wird. Ist dagegen die zusammengesetzte Verbindung eine gasförmige, so bezeichnet P diejenige Menge der Verbindung, die noch nicht dissociirt ist, und P wird alsdann dem Partialdruck dieses Restes proportional.“

„Die Gleichung (23) gilt in ihrer Allgemeinheit für alle Fälle, sowohl wenn einzelne der Bestandtheile im Ueberschuss vorhanden sind, als auch wenn fremde indifferente Gasarten zugegen sind. Im nachfolgenden wollen wir, zur Verifikation der Formeln, nun noch ein paar specielle Fälle, für welche Versuche vorliegen, einer genaueren Behandlung unterwerfen.“

a) Ursprünglich ist allein die zusammengesetzte Verbindung zugegen.

„Wir nehmen an, dass nach Eintritt des Gleichgewichts die Menge der zusammengesetzten Verbindung P und ihr Partialdruck π betrage. Die dissociirten Bestandtheile betrachten wir als eine Gasmischung, deren Menge, in derselben Einheit wie bei der Verbindung ausgedrückt, P' beträgt, während ihr Partialdruck π' ist. Wir haben dann:

$$\frac{p}{\alpha} = \frac{q}{\beta} = \frac{r}{\gamma} = \frac{p + q + r}{n} P'.$$

$$\pi = h P, \quad \pi' = h(p + q + r) = h n P'.$$

„Werden nun diese Grössen p , q , r und P in Gleichung (23), um von den Mengen zu den Partialdrucken überzugehen, durch die hier sich ergebenden Werthe ersetzt, so erhält man:

$$\pi^n = C \varphi(\pi + h F(t)),$$

wo C die verschiedenen Koeffizienten umfasst, die entweder konstant sind oder von der Temperatur abhängen. Der Kürze wegen geben wir dieser Gleichung noch folgende Form:

$$\pi^n = \psi(\pi + l), \quad (24)$$

wo ψ und l demgemäss von der Temperatur abhängig sind. Setzt man in dieser Gleichung $\pi = 0$, so erhält man den Grenzfall, in welchem die Dissociation gerade eben vollständig ist. Die Grösse l bezeichnet also

den Partialdruck, welcher von der in der Zeiteinheit gebildeten Menge der Verbindung ausgeübt wird.“

„Wird der Dissociationsgrad oder die dissociirte Menge in Theilen der ursprünglichen Menge durch z bezeichnet, so ist:

$$z = \frac{P'}{P + P'} = \frac{\pi'}{n\pi + \pi'}$$

Wird ferner der Totaldruck durch S vorgestellt, so ist:

$$\pi + \pi' = S.$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich:

$$z = \frac{\pi'}{nS - (n-1)\pi'}, \quad \pi' = \frac{nz}{1 + (n-1)z} S.$$

„Bezeichnet endlich d die physikalische Dichtigkeit der Verbindung, d' die Dichtigkeit der Mischung der Bestandtheile, und D die Dichtigkeit der gesammten Gasmischung, so hat man:

$$d : \frac{P}{\pi} = d' : \frac{P'}{\pi'} = D : \frac{P + P'}{\pi + \pi'}$$

Hieraus folgt:

$$d = n d' = D \frac{P + n P'}{P + P'} = D (1 + (n-1)z),$$

$$z = \frac{1}{n-1} \left(\frac{d}{D} - 1 \right), \quad \pi' = \frac{n}{n-1} \left(1 - \frac{D}{d} \right) S.$$

„Als Beispiel für die Anwendung obiger Formeln möge die Dissociation des Stickstofftetroxyds, der Untersalpetersäure, dienen. Versuche über dieselbe sind von Deville und Troost¹⁾ sowie von A. Naumann²⁾ angestellt. Ausserdem sind zwei Versuche von Guldberg und Waage in folgender Weise ausgeführt. In einen mit Glashahn versehenen Kolben wurde Untersalpetersäure gefüllt, der Kolben wurde alsdann in einem Wasserbade einer konstanten Temperatur ausgesetzt, während er gleichzeitig mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung gesetzt war. In die Leitung war ein Regulator eingeschaltet, um den Druck im Kolben konstant zu erhalten. Nachdem nun die Untersalpetersäure in Dampfform übergegangen und ein Theil des Dampfes ausgepumpt war, wurde der Hahn geschlossen und der Kolben gewogen.“

„Die Untersalpetersäure spaltet sich bei der Dissociation in zwei Molekeln NO_2 ; es ist also hier $n = 2$. Die Gleichung (24) nimmt demgemäss folgende Gestalt an:

$$\pi'^2 = \psi (\pi + 1).$$

Anm. von Guldberg u. Waage. Wie von anderen Verfassern gezeigt wird, ist $F(t) = 0$ und in dem angeführten Beispiele ist $l = 0$ zu setzen. Jedoch

1) Deville u. Troost, Compt. rend. 1875.

2) A. Naumann, Ber. 10, 2045, 1877.

bei der Grenze ($z=0,99$ in der untersten Tabelle) ist 1 von Bedeutung. Vgl. hierzu Ostwald, Allg. Ch. 2. Aufl. Bd. 2, 2, S. 333 u. Nernst, Theor. Ch. S. 352, wo $l=0$ angenommen bezw. gesetzt wird.

Wird hier $\pi = S - \pi'$ eingesetzt, so findet man:

$$\pi' = -\frac{\psi}{2} + \sqrt{\psi \left(S + 1 + \frac{\psi}{4} \right)}.$$

„Da sowohl ψ als 1 von der Temperatur abhängen, würde eine Reihe von Versuchen bei gleicher Temperatur und mit verschiedenem Druck (S) für die Verifikation der Formeln am bequemsten sein. Es liegen indes nur wenige derartige korrespondirende Versuche vor. Es wurde deshalb der Weg eingeschlagen, dass man zunächst aus sämtlichen Versuchen ψ und 1 bestimmte. Innerhalb der bei den Versuchen in Betracht kommenden Temperaturintervalle kann 1 annähernd gleich 10 mm gesetzt werden. Die gefundenen Werthe von ψ wurden in einer Kurve aufgezeichnet, und daraus durch graphische Interpolation die unten folgenden Werthe ermittelt. So kann man dann nun für eine gegebene Temperatur aus dem Druck S den Partialdruck π' berechnen, und mittels des letzteren den Dissociationsgrad z ermitteln, da infolge der entwickelten Formeln

$$z = \frac{\pi'}{2S - \pi'}.$$

Tabelle über ψ .

Temp.	ψ	Temp.	ψ	Temp.	ψ
— 5 ⁰	1,8	20 ⁰	53	45 ⁰	405
0	5,0	25	100	50	590
5	9,6	30	145	55	850
10	16,0	35	200	60	1200.
15	29,0	40	280		

Berechnung korrespondirender Versuche.

Temp. t	Druck. S	Dissociationsgrad.		Bemerkungen.
		ψ	beob. ber.	
57,0 ⁰	760mm	990	0,49 0,50	Deville u. Troost.
57,0	407	990	0,64 0,63	Guldberg u. Waage.
29,8	760	140	0,22 0,21	Deville u. Troost.
29,8	395	140	0,28 0,29	Guldberg u. Waage.
27,0	760	115	0,20 0,19	Deville u. Troost.
27,0	35	115	0,99 0,98	Troost.
22,5	136,5	73	0,35 0,37	Naumann.
22,5	101	73	0,39 0,43	Naumann.
20,8	153,5	59	0,29 0,31	Naumann.
20,0	301	53	0,18 0,21	Naumann.
18,5	136	44	0,30 0,29	Naumann.
18,0	279	42	0,17 0,19	Naumann.

b) Einer der Bestandtheile ist im Ueberschuss vorhanden.

„Nehmen wir an, der Stoff A sei im Ueberschuss vorhanden, seine Menge betrage p_0 und sein Partialdruck π_0 , so ist;

$$\pi_0 = h p_0.$$

Die Gleichung (23) lässt sich dann schreiben:

$$(p_0 + p)^\alpha q^\beta r^\gamma = \varphi (P + F(t)).$$

„Führen wir nun anstatt der Menge den Druck ein, indem wir für p , q , r und P die Gleichungen des vorigen Falles, für p_0 den eben gefundenen Werth benutzen, so erhalten wir:

$$\left(\frac{n}{\alpha} \pi_0 + \pi'\right)^\alpha \pi'^{\beta+\gamma} = \psi (\pi + 1). \quad (25)$$

Der Totaldruck der Mischung ist:

$$S = \pi_0 + \pi' + \pi.$$

„Als Beispiel für die Anwendung dieser Formeln wollen wir die Dissociation des Jodwasserstoffs betrachten, über welche Versuche von G. Lemoine¹⁾ vorliegen.

Da 2 Volumen Jodwasserstoff bei der Dissociation 1 Vol. Jod und 1 Vol. Wasserstoff bilden, so erleidet die Dichtigkeit keine Veränderung, und folglich muss man in unserer Gleichung setzen:

$$n = 1, \quad \alpha = \beta = 1/2.$$

Da der Jodwasserstoff sich nur in zwei Bestandtheile spaltet, fällt p in den Gleichungen fort.

Ist keiner der Bestandtheile im Ueberschuss vorhanden, so gilt die Gleichung (24), welche dann folgende Gestalt annimmt:

$$\pi' = \psi (\pi + 1).$$

Wird hier der Totaldruck S eingeführt, so erhält man den Dissociationsgrad

$$z = \frac{\pi'}{S} = \frac{\psi}{1 + \psi} \left(1 + \frac{1}{S}\right).$$

Lemoine hat eine Reihe von Versuchen bei 440^0 unter verschiedenem Druck ausgeführt. Aus diesen leiten wir ab:

$$l = 0,05 \text{ Atmosphären,} \\ \psi = 0,316 \text{ Atmosphären.}$$

Hiernach ergibt sich der Dissociationsgrad:

$$z = 0,24 \left(1 + \frac{0,05}{S}\right).$$

1) G. Lemoine, Ann. chim. phys. (5), 12, 145.

Druck S. Atmosphären.	Dissociationsgrad.	
	beob.	berechn.
4,5	0,24	0,242
2,3	0,255	0,246
1,0	0,26	0,252
0,5	0,25	0,264
0,2	0,29	0,300.

„Findet sich Wasserstoff im Ueberschuss, und gehen wir von der Voraussetzung aus, dass ursprünglich bloss Wasserstoff und Jod vorhanden waren, so wird es, weil der Druck in diesem Falle sich während der Dissociation nicht ändert, sofort einleuchtend sein, dass der Druck π_1 , welcher dem Wasserstoff allein zuzuschreiben ist, sich so ergeben muss:

$$\pi_1 = \pi + \frac{1}{2} (\pi' + \pi).$$

Der Druck, welcher von Jod herrührt, wird $\frac{1}{2} (\pi' + \pi)$. Hieraus folgt, dass das Verhältniss zwischen der Jodmenge und der Wasserstoffmenge, welches wir mit ε bezeichnen, sein wird:

$$\varepsilon = \frac{\frac{1}{2} (\pi' + \pi)}{\pi_1} = \frac{\pi_1 - \pi_0}{\pi_1}.$$

Im Gleichgewichtszustande wird der Druck, der von der freien Wasserstoffmenge ausgeübt wird, betragen:

$$\pi_0 + \frac{1}{2} \pi'.$$

Bezeichnen wir das Verhältniss der freien Wasserstoffmenge und der ganzen Wasserstoffmenge mit x , so wird:

$$x = \frac{\pi_0 + \frac{1}{2} \pi'}{\pi_1} = 1 - \frac{1}{2} \frac{\pi}{\pi_1}.$$

Unter der Voraussetzung, dass der vom Wasserstoff allein hervorbrachte Druck π_1 und das Verhältniss ε gegeben sind, kann man die Grösse x berechnen, Wir haben nämlich:

$$\pi_0 = 2 \pi_1 - S,$$

$$\pi' = S - \pi_0 - \pi = 2 (S - \pi_1) - \pi.$$

Werden diese Werthe in die Gleichung (25) eingesetzt, so erhalten wir:

$$(2 \pi_1 - \pi)^{1/2} [2 (S - \pi_1)]^{1/2} = \psi (\pi + 1).$$

Dividirt man die Gleichung durch π_1 und bemerkt, dass

$$\varepsilon = \frac{S - \pi_1}{\pi_1} \quad \text{und} \quad \frac{\pi}{\pi_1} = 2 (1 - x),$$

so erhält man durch Einführung dieser Werthe eine quadratische Gleichung, aus welcher x bestimmt werden kann. Setzt man zur Abkürzung noch:

$$c = \frac{\varepsilon - 1 + \psi^2 \left(2 + \frac{1}{\pi_1} \right)}{2 (1 - \psi^2)}$$

und

$$f = \frac{\psi^2}{4(1 - \psi^2)} \left(2 + \frac{1}{\pi_1} \right)^2,$$

so ist nämlich:

$$x = -c + \sqrt{c^2 + f}.$$

Mit Hilfe dieser Formel ist nachfolgende Reihe berechnet:

π_1	ε	x	x
Atmosph.		beob.	berechn.
2,20	1,000	0,240	0,242
2,33	0,784	0,350	0,345
2,33	0,527	0,547	0,519
2,31	0,258	0,774	0,751.

8. Die dynamischen Methoden.

Allgemeines.

In seinem Buche „Anwendungen der Dynamik auf Physik und Chemie (Leipzig 1890), macht J. J. Thomson den Versuch, die physikalischen und chemischen Veränderungen eines Systems ohne Benutzung des zweiten thermodynamischen Grundsatzes abzuleiten, sondern nur aus dem Princip der Erhaltung der Energie, dem ersten dynamischen Grundsatz unter Benutzung des Hamilton'schen Princips der variirenden Wirkung und der Methode der Lagrange'schen Gleichungen, „die kaum eine eingehendere Kenntniss der Struktur des Systems erfordern, auf welches sie angewandt werden, als das Princip der Erhaltung der Energie selbst, die aber trotzdem genügen, um die Bewegung des Systems vollkommen zu bestimmen.“

„Diese Methode hat vor derjenigen, die sich auf die beiden Gesetze der Thermodynamik stützt, die folgenden Vorzüge:

1. Sie ist eine dynamische Methode und besitzt als solche einen viel fundamentaleren Charakter als diejenige, welche die Anwendung des zweiten Gesetzes der Thermodynamik erfordert.

2. Sie stützt sich nur auf ein Princip statt wie jene auf zwei.

3. Sie ist auf Fragen anwendbar, in denen keine Umwandlungen anderer Energieformen aus oder in Wärme vorkommen (ausgenommen die durch die Reibung verursachten), während für diesen Fall die andere Methode in das Princip der Erhaltung der Energie ausartet, welche oft zur Lösung des Problems nicht genügt.“

„Andererseits hat diese Methode als dynamische Methode den Nachtheil, dass die Resultate derselben dynamische Grössen wie Energie, Moment, Geschwindigkeit sind und daher die Kenntniss anderer Beziehungen erfordern, wenn es sich darum handelt, die physikalischen Grössen,

die wir zu messen wünschen, z. B. Intensität eines Stromes, Temperatur u. s. w. aus jenen Resultaten abzuleiten. Diese Beziehungen sind uns aber nicht in allen Fällen bekannt.“

„Das zweite Gesetz der Thermodynamik dagegen enthält als Erfahrungssatz keine Grösse, die nicht im physikalischen Laboratorium gemessen werden kann. Aus diesem Grunde giebt es einige Fälle, in denen das zweite Gesetz der Thermodynamik zu bestimmteren Resultaten führt als die dynamischen Methoden von Hamilton oder Lagrange. Allein auch in diesem Falle dürften die Resultate der Anwendung der dynamischen Methode von Interesse sein, da sich aus ihnen ergibt, welcher Theil dieser Probleme mit Hilfe der Dynamik gelöst werden kann, und welcher nur durch Betrachtungen, die aus der Erfahrung abgeleitet sind.“

Nachstehend sei ein kurzer Auszug aus dem Werke von J. J. Thomson gegeben, der soweit als möglich dem Wortlaute nach erfolgt, da dies schon im Interesse einer einheitlichen Bezeichnung der mathematischen Grössen nothwendig erscheint. Speciell sollen die den chemischen Theil betreffenden Ausführungen wiedergegeben werden und muss im übrigen zum eingehenden Studium dieses interessanten Werkes aufgefordert werden, da es bisher weniger gekannt und benutzt zu werden scheint.

Es sei noch erwähnt, dass die Durchführung dieser Methode in allgemeiner Weise und mehr für rein physikalische Probleme theilweise bereits von H. Helmholtz¹⁾ in seiner Arbeit über „Die physikalische Bedeutung des Principis der kleinsten Wirkung“ geschehen ist. Helmholtz scheint die Allgemeingiltigkeit des Principes der kleinsten Wirkung so weit gesichert, dass es als heuristisches Princip und als Leitfaden für das Bestreben, die Gesetze neuer Klassen von Erscheinungen zu formuliren, einen hohen Werth in Anspruch nehmen darf. Ausserdem haben wir den Vorzug, die sämtlichen Bedingungen, welche für die untersuchte Klasse von Erscheinungen von Einfluss sind, in den engsten Rahmen einer einzigen Formel zusammenzufassen, und dadurch einen vollständigen Ueberblick über alles Wesentliche zu geben.

Hamilton'sches Princip und Lagrange'sche Funktion.

„Um die Beziehungen zwischen verschiedenen Eigenschaften von Körpern zu ermitteln, können wir nur dynamische Methoden benutzen, welche keine eingehende Kenntniss des Systems erfordern, auf welches sie angewendet werden. Die von Hamilton und Lagrange eingeführten Methoden besitzen diesen Vorzug, und da sie das Verhalten des Systems von den Eigenschaften einer einzigen Funktion abhängig machen, so reduciren sie die Untersuchung auf die Bestimmung dieser Funktion. Im allgemeinen

¹⁾ H. v. Helmholtz, *Wissensch. Abhand.* Bd. III, 203—248, 1886; 248—263, 1887; 476—504, 1892; 596—603, 1894.

besteht das Verfahren, durch welches wir verschiedene physikalische Erscheinungen in Zusammenhang bringen, darin, dass wir aus dem Verhalten des Systems unter gewissen Umständen den Schluss ziehen, dass in dieser Funktion ein Glied von einer bestimmten Art sein muss. Das Vorhandensein dieses Gliedes lässt aber häufig bei Anwendung Lagrange'scher und Hamilton'scher Methoden ausser derjenigen Erscheinung, die zur Entdeckung desselben führte, noch andere Erscheinungen erkennen.“

„Wir wollen zunächst diejenigen dynamischen Gleichungen, die in folgendem am meisten Anwendung finden, hier zusammenstellen, um bequem auf dieselben hinweisen zu können.“

„Die Methode, welche der ausgedehntesten Anwendbarkeit fähig ist, ist das Hamilton'sche Princip, wonach

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} (T - V) dt = \left\{ \sum \frac{dT}{dq} \delta q \right\}_{t_0}^{t_1} \quad (1)$$

T und V sind beziehungsweise die kinetische und potentielle Energie des Systems, t ist die Zeit und q eine Ordinate irgend welcher Art. In diesem Falle wird vorausgesetzt, dass t_0 und t_1 konstant sind.“

„In manchen Fällen empfiehlt es sich, die Gleichung in dieser Form zu gebrauchen, während in andern die Lagrange'schen Gleichungen vorzuziehen sind. Dieselben können aus der Gleichung (1) abgeleitet und in folgender Form geschrieben werden:

$$\frac{d}{dt} \frac{dL}{dq} - \frac{dL}{dq} = Q, \quad (2)$$

L, welches hier an Stelle von T—V geschrieben ist, heisst die Lagrange'sche Funktion, Q ist die äussere Kraft, die auf das System wirkt und q zu vergrössern strebt.“

„Es wird vorausgesetzt, dass in diesen Gleichungen die kinetische Energie durch die Geschwindigkeiten der Koordination ausgedrückt ist. Statt mit sämtlichen, den Koordinaten entsprechenden Geschwindigkeiten operirt man jedoch in manchen Fällen bequemer mit einem Theil der Geschwindigkeiten, die den Koordinaten entsprechen, und den Momenten, die den übrigen Koordinaten entsprechen. Dies ist namentlich dann bequem, wenn einige der Koordinaten nicht selbst in explicirter Form, sondern nur mittelst ihrer Differentialquotienten in der Lagrange'schen Funktion vorkommen. In einer Abhandlung „On some Applications of Dynamical Principles to Physical Phenomena“ hat J. J. Thomson¹⁾ dieselben als kinosthenische bezeichnet. Im folgenden sollen dieselben als „Geschwindigkeitskoordinaten“ bezeichnet werden, sobald jede Zweideutigkeit des Ausdrucks ausgeschlossen ist.“

1) J. J. Thomson, Phil. Trans. 1885, II.

„Die wichtigste Eigenschaft einer solchen Koordinate ist die, dass das ihr entsprechende Moment konstant ist, sobald keine äussere Kraft von derselben Art auf das System wirkt. Wenn nämlich x eine Geschwindigkeitskoordinate ist, so ist:

$$\frac{dL}{dx} = 0,$$

und da keine äussere Kraft auf das System wirkt, so geht die Lagrange'sche Gleichung über in

$$\frac{d}{dt} \frac{dL}{dx} = 0, \quad (3)$$

Da aber das der Koordinate X entsprechende Moment dL/dX ist, so ergibt sich aus dieser Gleichung, dass es konstant ist.“

„Routh (Stability of Motion p. 61) hat eine allgemeine Methode angegeben, die uns in den Stand setzt, die Geschwindigkeiten einiger Koordinaten und die den übrigen entsprechenden Momente zu benutzen, und zwar ist diese Methode anwendbar, einerlei ob diese letzteren Koordinaten Geschwindigkeitskoordinaten sind oder nicht.“

„Diese Methode besteht in dem folgenden Verfahren: Wenn wir z. B. die Geschwindigkeiten der Koordinaten $q_1, q_2 \dots$ und die den Koordinaten φ_1, φ_2 entsprechenden Momente benutzen wollen, so gilt, wie Routh bewiesen hat, der folgende Satz. Wenn wir statt der Funktion L die durch die Gleichung

$$L' = L - \varphi_1 \frac{dT}{dq_1} - \varphi_2 \frac{dT}{dq_2} - \text{u. s. w.} \quad (4)$$

gegebene neue Funktion L' benutzen und $\varphi_1, \varphi_2 \dots$ mittelst der Gleichungen:

$$\varphi_1 = \frac{dT}{dq_1}, \quad \varphi_2 = \frac{dT}{dq_2} - \text{u. s. w.}$$

eliminieren, so können wir für die Koordinaten $q_1, q_2 \dots$ die Lagrange'schen Gleichungen benutzen, wenn wir L durch L' ersetzen. Wir haben daher eine Reihe von Gleichungen von der Form:

$$\frac{d}{dt} \frac{dL'}{dq} - \frac{dL'}{dq} = Q. \quad (5)$$

Wenn wir

$${}^{1/2} \varphi_1 \frac{dT}{dq_1}$$

den der Koordinate φ_1 entsprechenden Theil der kinetischen Energie nennen, so ergibt sich aus (4), dass L' gleich der kinetischen Energie des Systems ist, vermindert um die potentielle Energie, vermindert um die doppelte kinetische Energie, die denjenigen Koordinaten entspricht, deren Geschwindigkeiten eliminiert sind.“

„Wenn wir die Struktur dieses Systems nicht kennen, so können wir durch die Beobachtung seines Verhaltens weiter nichts als die Lagrange'sche Funktion oder die modificirte Form derselben bestimmen, und da diese Funktion die Bewegung des Systems vollkommen bestimmt, so genügt die Kenntniss derselben zur Untersuchung der Eigenschaften desselben. Wenn wir jedoch die „Energie“ berechnen, die irgend einer physikalischen Bedingung entspricht, so kann die Interpretation zweideutig sein, wenn die Energie nicht ausschliesslich potentiell ist. Denn das, was wir in Wirklichkeit berechnen, ist die Lagrange'sche Funktion oder die modificirte Form derselben. Diese ist aber die kinetische Energie, vermindert um die potentielle Energie, vermindert um die doppelte kinetische Energie, die denjenigen Koordinaten entspricht, deren Geschwindigkeiten eliminirt sind. Die Energie, welche wir berechnet haben, kann daher jeder der drei Benennungen zukommen. Man sagt z. B. die Energie eines Stückes weichen Eisens von der Volumeinheit, in welchem die Intensität der Magnetisirung gleichförmig und gleich I ist, sei $-\frac{I^2}{2k}$, wo k den Koëfficienten der Magnetinduktion des Eisens bedeutet. Hiermit ist jedoch weiter nichts gesagt, als dass der Ausdruck $\frac{I^2}{2k}$ in der modificirten oder ursprünglichen Lagrange'schen Funktion des Systems vorkommt, dessen Bewegung oder Konfiguration die Erscheinung der Magnetisirung hervorbringt. Ohne weitere Betrachtungen wissen wir nicht, ob dieser Ausdruck eine Menge kinetischer Energie $\frac{I^2}{2k}$ oder potentieller Energie $-\frac{I^2}{2k}$ oder kinetische Energie bedeutet, die Koordinaten entspricht, deren Geschwindigkeiten eliminirt sind, oder endlich, ob sich nicht die durch ihn ausgedrückte Energie aus allen drei Arten zusammensetzt.“

„Diese Zweideutigkeit ist nicht vorhanden, wenn das System vollständig durch Koordinaten bestimmt ist. In diesem Falle muss nämlich jedes Glied der Lagrange'schen Funktion durch die Koordinaten und deren Geschwindigkeiten oder die entsprechenden Momente ausgedrückt sein, und wir können entscheiden, ob das Glied kinetische oder potentielle Energie ausdrückt. Zwei Untersuchungen im zweiten Bande von Maxwell's Electricity and Magnetism bilden ein gutes Beispiel dafür, wie diese Zweideutigkeit durch eine erhöhte Bestimmtheit unserer Vorstellungen über die Konfiguration des Systems aufgeklärt wird. In dem ersten Theil des Bandes wird bei Betrachtung der mechanischen Kräfte zwischen zwei von elektrischen Strömen durchlaufenen Leitern bewiesen, dass zwei solche Leiter, die von Strömen i und j durchlaufen werden, die Menge $-Mij$ potentieller Energie enthalten, wo M eine Grösse bedeutet,

die von der Gestalt und Grösse sowie der gegenwärtigen Stellung der beiden Stromleiter abhängt. Später dagegen, nachdem Koordinaten eingeführt sind, durch die die elektrische Konfiguration des Systems fixirt werden kann, wird gezeigt, dass das System in Wirklichkeit nicht — M_{ij} Einheiten potentieller, sondern $+ M_{ij}$ kinetischer Energie enthält.“

Erwähnt sei die Unterscheidung in:

- a) Umkehrbare Vektorerscheinungen;
- b) Umkehrbare skalare Erscheinungen;
- c) Nichtumkehrbare Erscheinungen;

wobei skalare Erscheinungen solche sind, die ausser Vektorwirkungen auch skalare wie die Temperatur enthalten.

Die einzelnen Kapitel, die der Eintheilung dienen, sind folgende:

1. Anwendung dieser Principien auf die Physik. Hierin werden speciell die Koordinaten zur Fixirung der geometrischen Konfiguration des Systems, die Koordinaten zur Fixirung der Konfiguration der Deformation, die Koordinaten zur Fixirung der elektrischen Konfiguration des Systems und die zur Fixirung der magnetischen Konfiguration abgehandelt. Hierauf folgt:

2. Diskussion der Glieder der Lagrange'schen Funktion. Dieses Kapitel betrifft unter andern die Deformationen in einem Dielektrikum, die durch das elektrische Feld erzeugt werden, Einfluss der Trägheit auf magnetische Erscheinungen, Torsion eines magnetisirten Eisendrahtes durch einen elektrischen Strom und das Hall'sche Phänomen¹⁾.

3. Reciproke Beziehungen zwischen physikalischen Kräften, wenn die Systeme, welche sie ausüben, sich in einem unveränderlichen Zustande befinden.

4. Einwirkung der Temperatur auf die Eigenschaften der Körper. Unter anderem werden hier besprochen die Beziehungen zwischen Wärme und Deformation, Wärmewirkung der Elektrisirung, Wärmewirkungen der Magnetisirung.

5. Elektromotorische Kräfte, die durch Temperaturunterschiede erzeugt werden. Dieses Kapitel enthält thermoelektrische Wirkungen der Deformation, elektromotorische Kräfte, die durch Ungleichheiten der Temperatur in einem magnetischen Felde erzeugt werden u. s. w.

6. Ueber Rückstandswirkungen.

¹⁾ Hall entdeckte (Phil. Mag. **10**, 301), dass beim Durchfliessen von Strömen durch einen Leiter in einem magnetischen Feld, eine durch das Feld erzeugte elektromotorische Kraft selbst dann vorhanden ist, wenn es konstant bleibt, und dass diese elektromotorische Kraft an jedem beliebigen Punkt parallel und proportional der mechanischen Kraft ist, die auf den Leiter wirkt, in dem sich in dieser Stelle der Strom bewegt.

7. Einleitung in das Studium umkehrbarer skalarer Erscheinungen.

8. Die Berechnung der mittleren Lagrange'schen Funktion. Hier wird der mittlere Werth der Lagrange'schen Funktion für ein vollkommenes Gas, sowie der für einen flüssigen oder festen Körper ermittelt.

9. Verdampfung. Ausser dem Dampfdruck selbst wird hier auch der Einfluss einer Ladung Elektrizität oder eines elektrischen Feldes oder der Einfluss der Deformation, sowie eines Gases, das auf Wasserdampf nicht chemisch einwirkt, behandelt. Auch der Einfluss des gelösten Salzes auf den Dampfdruck findet hier eine Besprechung.

10. Eigenschaften verdünnter Lösungen. Dieses Kapitel betrifft die Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten, den Einfluss gelöster Salze auf die Koëfficienten der Zusammendrückbarkeit verschiedener Lösungen; osmotischer Druck; Oberflächenspannung von Lösungen.

11. Dissociation. Es werden die Formeln von van der Waals und von Clausius besprochen, weiterhin die von Gibbs und Boltzmann, und hieran schliesst sich die Behandlung der Frage vom kinetischen Standpunkte von J. J. Thomson selbst. Ausserdem werden erörtert der Einfluss der Oberflächenspannung auf die Dissociation, der Einfluss der Elektrizität auf die Dissociation, der Einfluss eines neutralen Gases, dann folgt die Dissociation von Salzen in Lösung.

12. Allgemeiner Fall des chemischen Gleichgewichtes. Hier ergibt sich folgender Ausdruck für die Massenwirkung der Bestandtheile, die an einer Reaktion theilnehmen.

$$\frac{(\zeta_0 + \delta_3 p)(\varepsilon_0 + \delta_4 p)}{(\xi_0 - d_1 p)(\eta_0 - \delta_2 p)} = k^2 \frac{\delta_3 \delta_4}{\delta_1 \delta_2}, \quad (\text{A})$$

wobei

$$\xi_0 = \delta_1 t, \quad \eta_0 = \delta_2 t, \quad \zeta_0 = \delta_3 t, \quad \varepsilon_0 = \delta_4 t$$

$$\text{und } k = \frac{t + p}{t - p} \text{ ist.}$$

„Der Ausdruck (A) stimmt mit der Formel überein, die Guldberg und Waage aus ganz andern Principien abgeleitet haben¹⁾. Der aus dem Hamilton'schen Principe abgeleitete Ausdruck stimmt jedoch mit dem von Guldberg und Waage gegebenen nur in dem Falle überein, wenn $a = b = c = d$. Nach der Theorie von Guldberg und Waage, wie sie in den citirten Werken gegeben wird, ist die Gleichung (A) immer richtig, während sie nach unserer Theorie nur richtig ist, wenn $a = b = c = d$. Die Principien, aus denen Guldberg und Waage ihre Gleichungen

¹⁾ Vgl. Muir's Principles of Chemistry 407; L. Meyer, Moderne Theorie der Chemie. Kap. 13.

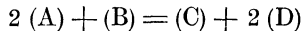
ableiten, führen jedoch, wie es scheint, wenn a, b, c, d nicht sämtlich gleich sind, eher auf die für Gase und verdünnte Lösungen abgeleitete

$$\frac{\zeta^c \varepsilon^d}{\xi^a \eta^b} = \varphi_1(\Theta) v^{c+d-a-b} \frac{a}{\varepsilon R_1 \Theta} \frac{d w}{d \xi} \quad (B)$$

als auf die obige. Ihr Gesichtspunkt scheint nämlich der folgende zu sein. Wenn zunächst $a = b = c = d = 1$, so wird in einer bestimmten Anzahl der Zusammenstöße zwischen den Molekülen von A und B eine chemische Vereinigung von A und B stattfinden. Die Anzahl der Zusammenstöße in der Zeiteinheit ist proportional dem Produkt aus der Anzahl der Moleküle von A und B, also proportional $\xi \eta$. Die Anzahl der Fälle, in denen chemische Vereinigung stattfindet, kann daher gleich $k \xi \eta$ angenommen werden, wenn k eine Grösse bedeutet, die von den gegenwärtigen Mengen von A, B, C, D unabhängig ist. Die Anzahl der Moleküle, mit andern Worten, welche aus den Zuständen von A und B austreten und in diejenigen von C und D eintreten, ist $k \xi \eta$. In ähnlicher Weise können wir sehen, dass die Anzahl der Moleküle von C und D, welche sich in A und B verwandeln, $k' \zeta \varepsilon$ ist. Wenn sich nun das System in einem unveränderlichen System befindet, so muss die Anzahl der entstehenden Moleküle von A und B gleich der Anzahl der verschwindenden Moleküle sein, d. h. es ist

$$k \xi \eta = k' \zeta \varepsilon.$$

„Dies ist die Gleichung von Guldberg und Waage. Es ist aber leicht einzusehen, dass das Gesagte nur dann gilt, wenn eine chemische Vereinigung zwischen einem Molekül von A und einem Molekül von B, sowie zwischen je einem Molekül von C und D stattfindet, mit andern Worten, wenn $a = b = c = d = 1$. Wenn dagegen die chemische Reaktion durch die Gleichung



ausgedrückt wird, so findet eine chemische Vereinigung statt, wenn ein Molekül von B mit zwei Molekülen von A zusammenstösst. Die Anzahl solcher Verbindungen wird $\eta \xi^2$, und nicht $\eta \xi$ proportional sein, und die Anzahl der Moleküle von A, welche infolge ihrer Verbindung mit Molekülen von B verschwinden, wird daher durch $k \eta \xi^2$ dargestellt. In ähnlicher Weise kann die Anzahl der Moleküle von A, welche infolge der Vereinigung von C und D auftreten, durch $k' \zeta \varepsilon^2$ dargestellt werden, und da für den Gleichgewichtszustand die Anzahl der verschwindenden und die der auftretenden Moleküle von A dieselbe sein muss, so ist

$$k \eta \xi^2 = k' \zeta \varepsilon^2.$$

Diese Gleichung stimmt mit der obigen (B), aber nicht mit der Gleichung von Guldberg und Waage überein.“

Weiterhin wird auch der von Horstmann untersuchte Fall betrachtet, in welchem Wasserstoff und Kohlenoxyd verbrennt. Es ergeben

sich hierbei dieselben Werthe, wie sie auch von Horstmann berechnet wurden.

13. Einfluss der Aenderungen in den physikalischen Bedingungen auf den Koëfficienten der chemischen Reaktion. In diesem Kapitel werden die Wirkungen des Drucks, des Magnetismus auf die chemische Reaktion behandelt.

14. Uebergang aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand. Es werden besprochen Lösung und Schmelzung.

15. Der Zusammenhang zwischen elektromotorischer Kraft und chemischem Process.

16. Nichtumkehrbare Wirkungen.

Einige der hier nur angedeuteten Behandlungen verschiedener Probleme werden bei den Einzelbetrachtungen weiter ausgeführt werden. In betreff des übrigen Materials muss ich auf das Studium dieser interessanten Bearbeitung verweisen.

9. Die thermodynamischen Methoden.

Die beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie.

Die Untersuchungen von Carnot, Clapeyron, W. Thomson (1851) und R. Clausius (1850) haben uns die beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie oder Thermodynamik kennen gelehrt.

Der erste Hauptsatz lautet: „In allen Fällen, wo durch Wärme Arbeit entsteht, wird eine der erzeugten Arbeit proportionale Wärmemenge verbraucht und umgekehrt wird durch Verbrauch einer ebenso grossen Arbeit dieselbe Wärmemenge erzeugt werden können.“ (Clausius.)

Das mechanische Wärmeäquivalent ist nach den Untersuchungen von Joule und andern Forschern = 42750 Grammcenimeter für eine Grammkalorie oder = 427,5 Kilogrammter für eine Kilogrammkalorie.

Mathematisch lässt sich der erste Hauptsatz folgendermassen formuliren:

$$dQ = dU + AR \frac{\alpha + t}{v} dv = dU + \frac{ART}{v} dv.$$

Hierbei ist dQ = zugeführte Wärmemenge;

dU = geleistete Arbeit,

A = verbrauchte Wärme durch erzeugte Arbeit;

R = Gaskonstante;

$\alpha + t = T$ = absolute Temperatur;

v = Volum.

Man kann hierfür auch schreiben:

$$dQ = dU + p dv, \quad (1)$$

wo p den der Volumveränderung entsprechenden Druck bedeutet.

Dieser Satz gilt für Gase, bei denen die durch die zugeführte Wärmemenge bewirkte Volumveränderung entsprechend berücksichtigt ist. Für andere Verhältnisse, bei denen keine Gase auftreten, kann häufig der Summand $p dv$ vernachlässigt werden, und wir erhalten dann:

$$dQ = dU.$$

Integriren wir, so ergibt sich:

$$U_1 - U_2 = Q.$$

Hierbei bedeutet: U_1 die Energie im Anfangszustande,

U_2 die Energie im Endzustande.

Der erste Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie lässt sich in anderer Weise auch folgendermassen ausdrücken:

Ein Perpetuum mobile, also eine Maschine, die ohne Wärme- oder entsprechende Zufuhr anderer Energiearten Arbeit leistet, ist unmöglich.

Der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie besagt:

Bei der Arbeitsleistung durch Wärme geht letztere immer von einem wärmeren Körper auf einen kälteren Körper über, und dadurch wird die Arbeitsleistung hervorgerufen. Dagegen kann Wärme nicht von einem kälteren Körper auf einen wärmeren Körper übergehen und also auf diese Weise keine Arbeitsleistung bewirkt werden. (Carnot-Clausius.)

Es ergibt sich also, dass auch ein Perpetuum mobile zweiter Art, bei dem Wärme durch Uebergang von einem kälteren Körper auf einen wärmeren oder gleich warmen geleitet wird, unmöglich ist.

Mathematisch lässt sich der zweite Hauptsatz folgendermassen wiedergeben:

$$dQ = T dS - \mathcal{A}. \quad (2)$$

Hierin bedeuten: S = sog. Entropie;

\mathcal{A} = positive Grösse, die bei umkehrbaren Processen stets = 0, bei nicht umkehrbaren Processen nur bei Gleichgewicht = 0 ist.

Für S lässt sich auch setzen:

$$S = \frac{U - F}{T},$$

d. h. die Entropie ist gleich der Differenz von Gesamt- und freier Energie dividirt durch die absolute Temperatur.

Aus Gleichung (2) ergibt sich:

$$\begin{aligned} T dS &= dQ + \mathcal{A}, \\ T dS &= dU + p dV + \mathcal{A} \\ (dS)_{u, v} &= \frac{\mathcal{A}}{T} \stackrel{>}{=} 0, \end{aligned} \quad (3)$$

d. h. bleiben Gesamtenergie und Volum konstant, so strebt die Entropie einem Maximum zu.

Die Entropiefunktion ist von grosser Wichtigkeit, speciell bei der Betrachtung der adiabatisch, d. h. ohne Abgabe oder Aufnahme von Wärme verlaufenden reversiblen Prozesse. Auch für chemische Vorgänge ist sie verwendet worden und zwar zuerst wohl von Horstmann bei seinen Untersuchungen.

Der obige Entropiesatz lässt sich auch umkehren, indem wir schreiben:

$$\begin{aligned} dU &= T dS - p dV - \mathcal{A}, \\ (dU)_{s, v} &= -\mathcal{A} \stackrel{<}{=} 0, \end{aligned} \quad (4)$$

d. h. bei konstanter Entropie und konstantem Volum strebt die Gesamtenergie einem Minimum zu.

Als Beispiel sei folgende Untersuchung gegeben:

Ueber die Aenderung der Entropie bei der Dissociation ähnlicher heterogenen Systeme hat C. Matignon¹⁾ eine Arbeit geliefert. Er leitet aus den Beobachtungen von Isambert (1868) und Bonnefoi (1897, 1898) das Gesetz ab, dass die Dissociationswärmen Q analoger Ammoniakverbindungen den absoluten Temperaturen, bei gleichem NH_3 Partialdruck (760 mm) proportional sind.

Folgende Beobachtungen bestätigen dies:

Verbindungen.	Dissociationsprodukte.	Q.	T.	$\frac{Q}{T}$.
ZnCl ₂ , 6 NH ₃ ,	ZnCl ₂ , 4 NH ₃ + 2 NH ₃ ,	110 K.	332 °	0,33
ZnCl ₂ , 4 NH ₃ ,	ZnCl ₂ , 2 NH ₃ + 2 NH ₃ ,	119	363	0,33
CaCl ₂ , 8 NH ₃ ,	CaCl ₂ , 4 NH ₃ + 4 NH ₃ ,	99	305	0,32
CaCl ₂ , 4 NH ₃ ,	CaCl ₂ , 2 NH ₃ + 2 NH ₃ ,	103	315	0,33
CaCl ₂ , 2 NH ₃ ,	CaCl ₂ + 2 NH ₃ ,	140	453	0,31
2 (AgCl, 3 NH ₃),	2 AgCl, 3 NH ₃ + 3 NH ₃ ,	95	293	0,33
2 AgCl, 3 NH ₃ ,	2 AgCl, + 3 NH ₃ ,	116	341	0,33
MgCl ₂ , 6 NH ₃ ,	MgCl ₂ , 2 NH ₃ + 4 NH ₃ ,	131	415	0,315
PdJ ₂ , 4 NH ₃ ,	PdJ ₂ , 2 NH ₃ + 2 NH ₃ ,	129	383	0,34
PdCl ₂ , 4 NH ₃ ,	PdCl ₂ , 2 NH ₃ + 2 NH ₃ ,	156	483	0,32
LiCl, 4 NH ₃ ,	LiCl, 3 NH ₃ + NH ₃ ,	89	285	0,31
LiCl, 3 NH ₃ ,	LiCl, 2 NH ₃ + NH ₃ ,	110	332	0,33
LiCl, 2 NH ₃ ,	LiCl, NH ₃ + NH ₃ ,	116	357	0,32
LiCl, NH ₃ ,	LiCl + NH ₃ ,	120	386	0,31.

1) C. Matignon, Compt. rend. **128**, 103, 1899; Ref. Zeitschr. physik. Ch. **29**, 739, 1899.

Die Aenderung der freien Energie der NH_3 -Bindung ist also derjenigen der Gesamtenergie proportional.

Unter der Bezeichnung Gibbs'sches Paradoxon bespricht O. Wiedeburg¹⁾ das Ergebniss der Thermodynamik, dass zwar bei der isothermen Vermischung zweier verschiedenen Gase ein bestimmter von der Natur der Gase unabhängiger Arbeitsbetrag erhalten werden kann, dagegen keiner, wenn die beiden Gase gleich sind. Wiedeburg kommt hierbei zu dem Schlusse, dass die Vermischung zweier gleichen Gasmengen deshalb keinen Arbeitsbetrag ergeben, weil es kein Mittel giebt, hierbei Arbeit zu gewinnen. Bei ungleichen Gasen lässt sich dies aber erreichen durch Anbringen einer Scheidewand, durch welche das eine Gas hindurchgeht, das andere aber nicht.

Kreisprocess.

„Wenn irgend ein Körper sein Volum verändert, so wird dabei im allgemeinen mechanische Arbeit erzeugt oder verbraucht. Es ist aber in den meisten Fällen nicht möglich, diese genau zu bestimmen, weil zugleich mit der äusseren Arbeit auch gewöhnlich noch eine unbekanntere innere stattfindet. Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, hat Carnot das sinnreiche Verfahren angewandt, dass er den Körper nacheinander verschiedene Veränderungen durchmachen lässt, die so angeordnet sind, dass er zuletzt wieder genau in seinen ursprünglichen Zustand zurückkommt, d. h. einen Kreisprocess durchmacht. Dann muss, wenn bei einigen Veränderungen innere Arbeit geleistet wurde, diese bei den andern gerade wieder aufgehoben sein, und man ist sicher, dass die äussere Arbeit, die etwa bei den Veränderungen übrig bleibt, auch die ganze überhaupt hervorgebrachte Arbeit ist. Clapeyron hat dieses Verfahren sehr anschaulich graphisch dargestellt, und dieser Darstellung wollen wir zunächst für die permanenten Gase folgen, jedoch mit einer geringen Aenderung, die durch den ersten Satz der mechanischen Wärmetheorie bedingt ist.“

„Sei in nebenstehender Fig. 9 durch die Abscisse oe das Volumen, und durch die Ordinate ea der Druck der Gewichtseinheit Gas in einem Zustande, in welchem zugleich ihre Temperatur $= t$ sei, angedeutet. Man nehme nun an, das Gas befinde sich in einer ausdehnbaren Hülle, mit der es aber keine Wärme austauschen könne. Lässt man es nun in dieser Hülle sich ausdehnen, so würde es dabei, wenn ihm keine neue

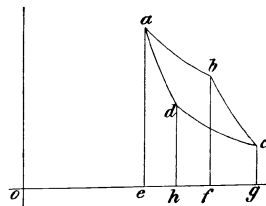


Fig. 9.

1) O. Wiedeburg, Wied. Ann. 53, 684, 1894.

Wärme mitgetheilt würde, seine Temperatur erniedrigen. Um dieses zu vermeiden, sei es während der Ausdehnung mit einem Körper A in Berührung gebracht, der auf der konstanten Temperatur t erhalten wird, und dem Gase immer so viel Wärme mittheilt, dass seine Temperatur ebenfalls t bleibt. Während dieser Ausdehnung bei konstanter Temperatur nimmt der Druck nach dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze ab, und lässt sich durch die Ordinate einer Kurve ab darstellen, welche ein Stück einer gleichseitigen Hyperbel ist. — Hat das Gas auf diese Weise sein Volumen von oe bis of vermehrt, so nehme man den Körper A fort und lasse nun, ohne dass neue Wärme hinzutreten kann, die Ausdehnung noch weiter stattfinden. Dann wird die Temperatur sinken und daher der Druck schneller abnehmen wie vorher, und das Gesetz, nach welchem dieses geschieht, sei durch die Kurve bc angedeutet. — Ist so das Volumen des Gases von of bis og vermehrt, und dabei seine Temperatur von t bis T erniedrigt, so fange man an, es wieder zusammenzudrücken, um es zu seinem ursprünglichen Volum oe zurückzubringen. Dabei würde, wenn es sich selbst überlassen wäre, seine Temperatur sogleich wieder steigen. Das gestatte man aber zunächst nicht, sondern bringe es mit einem Körper B von der konstanten Temperatur T in Berührung, dem es die entstehende Wärme gleich abgeben muss, so dass es die Temperatur T behält, und in dieser Berührung drücke man es so weit zusammen (um das Stück gh), dass das übrig bleibende Stück he gerade ausreicht, um die Temperatur des Gases, wenn es während dieser letzten Zusammendrückung keine Wärme abgeben kann, von T bis t zu erhöhen. Während der ersteren Zusammendrückung nimmt der Druck nach dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze zu, und wird durch das Stück cd einer andern gleichseitigen Hyperbel dargestellt. Während der letztern dagegen geschieht die Zunahme schneller und sei durch die Kurve da angedeutet. Diese Kurve muss genau in a enden, denn da am Schlusse der Operation das Volumen und die Temperatur wieder ihren ursprünglichen Werth haben, so muss dieses auch mit dem Drucke stattfinden, welcher eine Funktion jener beiden ist. Das Gas befindet sich also jetzt wieder ganz in demselben Zustande wie zu Anfang.“

„Um nun die bei diesen Veränderungen hervorgebrachte Arbeit zu bestimmen, brauchen wir aus den oben angeführten Gründen unser Augenmerk nur auf die äussere Arbeit zu richten. Während der Ausdehnung erzeugt das Gas eine Arbeit, die durch das Integral des Produktes aus dem Differential des Volumens in den dazu gehörigen Druck bestimmt und also geometrisch durch die Vierecke $eabf$ und $fbcg$ dargestellt wird. Zur Zusammendrückung dagegen wird Arbeit verbraucht, die ebenso durch die Vierecke $gcdh$ und $hdae$ dargestellt wird. Der Ueberschuss der ersteren Arbeit über die letztere ist als die im ganzen während der Veränderungen erzeugte Arbeit an-

zusehen, und dieser wird dargestellt durch das Viereck $abcd$.“

„Wenn man den vollständigen vorher beschriebenen Process in umgekehrter Ordnung ausführt, so erhält man die Grösse $abcd$ als Ueberschuss der verbrauchten Arbeit über die erzeugte.“

„Um nun die vorstehenden Betrachtungen analytisch anwenden zu können, wollen wir annehmen, die von dem Gase erlittenen Veränderungen seien alle unendlich klein gewesen. Dann können wir die erhaltenen Kurven als gerade Linien betrachten, wie es in nebenstehender Fig. 10 geschehen ist. Zugleich können wir bei der Bestimmung des Flächeninhalts das Viereck $abcd$ als Parallelogramm ansehen, indem der dadurch entstehende Fehler nur ein unendlich kleiner dritter Ordnung sein kann, während der Inhalt selbst ein solcher zweiter Ordnung ist. Bei dieser Annahme lässt sich der Inhalt, wie man leicht sieht, durch das Produkt $cf \cdot bk$ ausdrücken, wenn k der Punkt ist, wo die Ordinate bf die untere Seite des Vierecks schneidet. Die Grösse bk ist die Zunahme des Druckes, während das Gas bei konstantem Volum cf seine Temperatur von T bis t , also um das Differential $t - T = dt$ erhöht. Diese Grösse lässt sich mittels der folgenden Gleichung in v und t ausdrücken, nämlich

$$dp = \frac{R dt}{v}. \quad (1)$$

„Bezeichnen wir ferner die Volumzunahme cf mit dv , so erhalten wir den Inhalt des Vierecks, und somit

$$\text{die erzeugte Arbeit} = \frac{R dv dt}{v}.$$

„Wir müssen nun die bei jenen Veränderungen verbrauchte Wärmemenge bestimmen. Die Wärmemenge, welche dem Gase mitgeteilt werden muss, während es aus irgend einem frühern Zustande auf einem bestimmten Wege in den Zustand übergeführt wird, in welchem sein Volum $= v$ und seine Temperatur $= t$ ist, möge Q heissen, und die in dem obigen Prozesse vorkommenden Volumänderungen, welche hier einzeln betrachtet werden müssen, seien bezeichnet:

$$\begin{aligned} cf &\text{ mit } dv, \\ hg &\text{ mit } d'v, \\ eh &\text{ mit } \delta v, \\ fg &\text{ mit } \delta'v. \end{aligned}$$

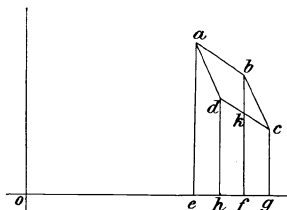


Fig. 10.

Während einer Ausdehnung von dem Volum $o e = v$ zu dem $o f = v + d v$ bei der konstanten Temperatur t muss dann das Gas die Wärmemenge

$$\left(\frac{d Q}{d v}\right) d v$$

erhalten und dementsprechend während einer Ausdehnung von $o h = v + \delta v$ bis $o g = v + \delta v + \delta' v$ bei der Temperatur $t - d t$ die Wärmemenge

$$\left[\left(\frac{d Q}{d v}\right) + \frac{d}{d v} \left(\frac{d Q}{d v}\right) \delta v - \frac{d}{d t} \left(\frac{d Q}{d v}\right) d t\right] d' v. \quad (2)$$

Dieses letztere muss in unserem Falle, weil statt einer solchen Ausdehnung eine Zusammendrückung stattfand, negativ in Rechnung gebracht werden. Während der Ausdehnung $o f$ bis $o g$ und der Zusammendrückung von $o h$ bis $o e$ hat das Gas weder Wärme erhalten noch verloren, und somit ist die Wärmemenge, die das Gas mehr empfangen als abgegeben hat, also die verbrauchte Wärmemenge

$$= \left(\frac{d Q}{d v}\right) d v - \left[\left(\frac{d Q}{d v}\right) + \frac{d}{d v} \left(\frac{d Q}{d v}\right) \left(\delta v - \frac{d}{d t} \left(\frac{d Q}{d v}\right) d t\right)\right] \delta v.$$

Hieraus müssen die Grössen $d v$ und $d' v$ fortgeschafft werden. Dazu hat man erstens die unmittelbar aus der Anschauung der Figur folgende Gleichung:

$$d v + \delta' v = \delta v + d' v,$$

und ausserdem ergeben sich aus der Bedingung, dass das Gas während der Zusammendrückung von $o h$ bis $o e$ und also auch umgekehrt bei einer unter denselben Umständen stattfindenden Ausdehnung von $o e$ bis $o h$, und ebenso bei der Ausdehnung von $o f$ bis $o g$, welche beide eine Temperaturerniedrigung um $d t$ verursachen, keine Wärme empfängt und verliert, die Gleichungen:

$$\left(\frac{d Q}{d v}\right) \delta v - \left(\frac{d Q}{d t}\right) d t = 0.$$

$$\left[\left(\frac{d Q}{d v}\right) + \frac{d}{d v} \left(\frac{d Q}{d v}\right) d v\right] \delta' v - \left[\left(\frac{d Q}{d t}\right) + \frac{d}{d v} \left(\frac{d Q}{d t}\right) d v\right] d t = 0.$$

„Eliminirt man aus diesen drei Gleichungen und der Gleichung (2) die drei Grössen $d' v$, δv und $\delta' v$ und vernachlässigt auch hier bei der Entwicklung die Glieder, welche in Bezug auf die Differentiale von höherer als der zweiten Ordnung sind, so erhält man:

$$\text{Die verbr. Wärme} = \left[\frac{d}{d t} \left(\frac{d Q}{d v}\right) - \frac{d}{d v} \left(\frac{d Q}{d t}\right)\right] d v d t. \quad (3)$$

Gehen wir zurück auf den Grundsatz, dass zur Erzeugung einer bestimmten Arbeit auch immer der Verbrauch einer proportionalen Wärmemenge nötig sei, so können wir daraus die Gleichung bilden:

$$\frac{\text{die verbrauchte Wärme}}{\text{die erzeugte Arbeit}} = A, \quad (4)$$

worin A eine Konstante ist, welche das Wärmeäquivalent für die Einheit der Arbeit bedeutet.“

„In diese Gleichung die Ausdrücke (1) und (3) eingesetzt, giebt:

$$\frac{\left[\frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt} \right) \right] dv dt}{\frac{R \cdot dv dt}{v}} = A$$

oder

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left(\frac{dQ}{dt} \right) = \frac{AR}{v} \quad (5)$$

„Diese Gleichung können wir als den für die (sog.) permanenten Gase geltenden analytischen Ausdruck des ersten Grundsatzes betrachten. Sie zeigt, dass Q keine Funktion von v und dt sein kann, so lange die letzteren von einander unabhängig sind. Denn sonst müsste nach dem bekannten Satze der Differentialrechnung, dass, wenn eine Funktion von zwei Veränderlichen nach beiden differenziert werden soll, die Ordnung, in der dies geschieht, gleichgiltig ist, die rechte Seite der Gleichung Null sein.“

„Man kann die Gleichung auch auf die Form einer vollständigen Differentialgleichung bringen, nämlich:

$$dQ = dU + AR \frac{a+t}{v} dv,$$

worin U keine willkürliche Funktion von v und t ist. Diese Differentialgleichung ist natürlich nicht integrabel, sondern wird es erst, wenn zwischen den Veränderlichen noch eine zweite Beziehung gegeben wird, der zufolge aber nur in dem letzten Gliede, und dieses entspricht gerade der bei der Veränderung vollbrachten äusseren Arbeit, denn das Differential dieser Arbeit ist $p dv$, und daraus erhält man, wenn man p mittels (1) eliminiert

$$\frac{R(a+t)}{v} dv.$$

„Es ergibt sich also die Gleichung des ersten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie:

$$dQ = dU + v dp,$$

worin Q die während der Veränderung aufgenommene Wärmemenge bedeutet, die man in zwei Theile zerlegen kann. Der erste Theil U ist die hinzugekommene freie Wärme und die zu innerer Arbeit verbrauchte Wärme, während der andere $p \cdot dv = \frac{R(a+t)}{v} dv$, die zu äusserer Arbeit verbrauchte Wärmemenge begreift.“

In den vorstehenden Ausführungen ist als eine Anwendung der Theorie des Kreisprocesses die von Clausius¹⁾ mitgetheilte Ableitung des ersten thermodynamischen Hauptsatzes gegeben zugleich als klassisches Beispiel über die Art der Benützung desselben. Wie schon erwähnt wurde, war Carnot der erste, der hiervon Gebrauch machte. Späterhin ist diese Methode noch von Clapeyron weiter ausgebildet worden.

Diese Art der Betrachtung ist also nur für reversibele Vorgänge möglich, d. h. für solche, bei denen man nach dem Durchlaufen der einzelnen Zustände wieder auf den Anfangszustand zurückkehren kann. Sie hat mehrfach auch bei der Behandlung chemischer Prozesse Verwerthung gefunden. Doch ist jedenfalls ein Mahnwort, dem Nernst Ausdruck verliehen hat, nicht unangebracht, dass man die Theorie des Kreisprocesses nur auf thatsächlich reversible Vorgänge anwenden solle.

Auf einzelne Anwendungen derselben wird noch an mehreren Stellen hingewiesen werden. Vgl. auch Band II, S. 44—46.

1) Clausius, „Ueber die bewegende Kraft der Wärme u. s. w.“ Poggend. Ann. 79, 368, 500, 1850; Ostwald's Klassiker Nr. 99, herausgegeben von W. Planck.

II.

Beziehungen der Zustandsänderungen und Reaktionen zu der stofflichen Beschaffenheit der Komponenten.

Allgemeines. Bereits im ersten Bande sind zahlreiche Beispiele von den Beziehungen gegeben, welche die Zustandsänderungen und Reaktionen zu der stofflichen Beschaffenheit der Komponenten zeigen. Wir haben die verschiedenen Aggregatzustände, die Lösungen, die Säure-, Base- und Salznatur der Elektrolyte, den indifferenten Charakter der Nicht-elektrolyte kennen gelernt. Es würde nicht angebracht sein, alle diese Dinge in dem vorliegenden Kapitel zu wiederholen. Hier sollen ausser einer nur kurzen Zusammenfassung der vorher erhaltenen Resultate einzelne, besonders charakteristische Phänomene eine Besprechung finden.

A. Zustandsänderungen.

Wenn man zwei verschiedene Körper zusammenbringt, so kann dreierlei stattfinden, einmal können die beiden Körper trotz inniger Mischung gar nicht auf einander einwirken, wir haben es dann mit einer blossen Mischung zu thun. Dann kann der Zustand der beiden Körper verändert werden, in der Art, dass sich eine Lösung bildet, sei es eine solche eines Gases in dem Lichtäther, oder sei es eine Lösung in einer Flüssigkeit oder eine solche zwischen zwei festen Körpern, eine sog. feste Lösung. Drittens kann aber auch eine chemische Reaktion beim Zusammenbringen zweier Stoffe erfolgen, die häufig oder meist sogar von einer oder mehreren Zustandsänderungen begleitet ist.

Eine durchgreifende Scheidung zwischen den dreien ist eigentlich nicht möglich. Ueberall finden sich auch hier Uebergänge, und wie überall ist auch bei diesen Verhältnissen eine Unterscheidung nur durch die sonst fehlende Uebersichtlichkeit bedingt.

1. Lösungen von Gasen.

Unter der Voraussetzung, dass der Licht- oder Weltäther wirklich existirt, haben wir es bei dem gasförmigen Zustande eigentlich nur mit einer Lösung zu thun, und ist diese Annahme ein ganz plausibler Grund für die Uebereinstimmung, welche zwischen den Gasgesetzen und den Lösungsgesetzen existirt.

Für die Gase gelten folgende Gesetze:

1. Der Druck der Gase ist umgekehrt proportional dem Volum, (Boyle-Mariotte.)

2. Das Volum eines Gases dehnt sich bei 1° Temperaturerhöhung aus um $\frac{1}{273}$ seines Volums bei 0°. (Charles-GayLussac-Dalton.)

3. In gleichen Raumtheilen verschiedener Gase sind bei gleichem Druck und gleicher Temperatur eine gleiche Anzahl von Molekülen vorhanden. (Avogadro.)

2. Lösungen von Flüssigkeiten.

Für die Lösungen von Flüssigkeiten gelten folgende Gesetze, die ebenfalls alle schon in Band I ausführlich besprochen worden sind.

1. Isotonische Lösungen, d. h. Lösungen derselben Flüssigkeit mit gleichem osmotischen Druck enthalten eine gleiche Anzahl von Molekülen des gelösten Körpers. (Avogadro-van't Hoff.)

2. Isotonische Lösungen derselben Flüssigkeiten zeigen eine gleiche Gefrierpunktserniedrigung bezw. Siedepunktserhöhung. (Raoult-van't Hoff.)

3. Bei der Vertheilung eines Körpers zwischen zwei Lösungsmitteln gilt meist das Gesetz, dass der Vertheilungskoeffizient konstant ist. (Henry, Nernst.)

4. In wässriger Lösung sind die Elektrolyte elektrolytisch dissociirt, d. h. es hat eine Trennung in Bezug auf die Gravitoaffinität, nicht aber in Bezug auf die Elektroaffinität zwischen den Ionen stattgefunden. Dieselben sind räumlich mehr oder weniger getrennt, jedoch ist die Wirkung der Ionenladungen nicht aufgehoben. (Clausius, Arrhenius, Vaubel.)

5. In wässriger Lösung von Salzen aus schwachen Säuren mit starken Basen oder schwachen Basen mit starken Säuren tritt eine sog. hydrolytische Dissociation ein. Es wird die Base von der Säure mehr oder weniger vollständig getrennt, und je nach der Stärke der Säure oder Base werden dieselben elektrolytisch dissociirt, und überwiegt alsdann der Einfluss des sogen. stärkeren Antheils dadurch, dass derselbe weitgehender elektrolytisch dissociirt ist und demgemäss ein entsprechendes Vorwalten der alkalischen oder sauren Reaktion bewirkt.

3. Feste Lösungen.

Von den Lösungen in Flüssigkeiten unterscheiden sich die sogen. festen Lösungen nur durch den Aggregatzustand, doch sind letztere ihres festen Zustandes wegen viel schwieriger zu beobachten. Für die festen Lösungen gelten dieselben Gesetze wie für die Lösungen in Flüssigkeiten. Man kann dieselben als erstarrte flüssige Lösungen ansehen.

Als Beispiele für die festen Lösungen, bei denen mehrfach die entsprechenden Gesetzmässigkeiten nachgewiesen wurden, seien erwähnt die Metalllegirungen, soweit sie keine chemische Verbindung bilden, das Kohlenstoff enthaltende Eisen u. s. w.

Unter Adsorption, einem von W. Ostwald in die chemische und physikalische Nomenklatur eingeführten Ausdruck, versteht man die Eigenschaft gewisser festen Körper Gase oder auch aus Lösungen Farbstoffe u. s. w. an ihrer Oberfläche festzuhalten und sie dadurch dem Gas- oder Flüssigkeitsgemische zu entziehen. Zu den Adsorptionserscheinungen ist theilweise die Hyroskopicität zu rechnen.

Als besonders auffallend ist das Verhalten der thierischen Kohle zu betrachten, einer durch Glühen von Knochen unter Luftabschluss erhaltenen Kohle, die infolge des noch in ihr enthaltenen phosphorsauren Kalks als äusserst fein vertheilt angesehen werden kann. Diese Kohle findet besonders als Entfärbungsmittel eine grosse Anwendung in den verschiedensten Zweigen der chemischen Technik. Durch einfaches Schütteln von längerer oder kürzerer Dauer in kalter oder warmer Lösung findet eine vollständige Wegnahme des störenden Farbstoffes je nach der Güte der Kohle in längerer oder kürzerer Zeit statt. Das Filtrat zeigt sich ungefärbt. Ausserdem vermag die Kohle Riechstoffe u. s. w. festzuhalten.

4. Hyroskopische Verbindungen.

Bei den meisten festen Körpern ist wohl ein mehr oder minder grosses Verlangen vorhanden, Wasserdampf anzulagern. Zumal werden die Körper, die Wasser in der Form des Krystallwassers aufzunehmen in der Lage sind, diese Eigenschaft, welche man Hyroskopicität nennt, in besonders grossem Maasse besitzen. Solche Körper besitzen Nebervalenzen, die noch nicht abgesättigt sind, und können als Trockenmittel für Wasserdampf enthaltende sog. feuchte Gase dienen.

Bei andern wiederum ist die Eigenschaft Wasserdampf zu absorbiren nur in geringerem Grade ausgeprägt, jedoch so, dass man immerhin genöthigt ist, die betreffenden Körper vor dem Wägen in einem Exsiccator, d. h. einem Apparat, der einen durch die wasseranziehende Kraft von concentrirter Schwefelsäure oder Chlorcalcium trocken gehaltenen Raum besitzt, aufzubewahren oder aber sie durch Erhitzen auf 100—110⁰ von dem Wassergehalt zu befreien.

Bei manchen derartigen Körpern wird es sich vielleicht nur um eine Oberflächenattraktion handeln, die, ohne dass verfügbare Nebervalenzen vorhanden sind, eintritt.

Wie dies ja selbstverständlich ist, wird die Aufnahme des Wassers mit der Zunahme an Feuchtigkeit zu und mit Erhöhung der Temperatur abnehmen. Dies wird von einem bestimmten Gesetze abhängen, das aber dem individuellen Verhalten entsprechend, für jeden Körper wieder in Bezug auf Maxima und Minima ein verschiedenes Gepräge zeigen wird.

5. Lösen und Extrahieren.

Mit diesen Bezeichnungen, die die gleichen Vorgänge umfassen, verbindet man insofern eine gewisse Verschiedenheit, als man den Ausdruck Lösen mehr für das Auflösen fester oder flüssiger Körper in irgend einem Lösungsmittel verwendet, den Ausdruck Extrahieren mehr für das Entziehen eines Stoffes aus einem Lösungsmittel durch ein anderes oder aus einem Gemische durch irgend ein Lösungsmittel. Mit der Bezeichnung Extrahieren verbindet man meist auch den Begriff einer wiederholten Anwendung eines Lösungsmittels zum Herausziehen einer Substanz und zwar einer so oft wiederholten Anwendung, bis der zu extrahierende Stoff mehr oder weniger vollständig in Lösung übergegangen ist.

a) Lösen.

Die Geschwindigkeit der Auflösung ist je nach der Natur des Stoffes verschieden, so üben z. B. Krystallgestalt, Krystallwassergehalt sowie auch die Korngrösse u. dergl. einen besonderen Einfluss aus. Von ausserordentlicher Bedeutung ist in den meisten Fällen die Höhe der Temperatur. Vielfach nimmt die Löslichkeit mit Erhöhung der Temperatur zu, in andern Fällen aber auch ab. Jedem Temperaturgrad kommt auch eine bestimmte Löslichkeit des betreffenden Körpers zu.

Die Wahl des Lösungsmittels ist insofern von Wichtigkeit, als man nicht von vornherein behaupten kann, dass ein Körper, der in einem Lösungsmittel stärker löslich ist als ein anderer, dieses Verhalten auch gegenüber einem zweiten Lösungsmittel zeigt. Vielmehr können hier ausserordentlich grosse Verschiedenheiten obwalten.

Zunächst kommen in Frage die indifferenten Lösungsmittel wie Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Petroläther, Benzin, Benzol, Toluol etc., bei denen also im allgemeinen keine eingreifende chemische Wirkung des Lösungsmittels auf den gelösten Körper anzunehmen ist, obgleich immerhin bei chemischen Reaktionen auch ein Einfluss der sog. indifferenten Lösungsmittel nicht von der Hand zu weisen ist.¹⁾

¹⁾ Vgl. z. B. N. Menschutkin, Zeitschr. physik. Ch. **34**, 157, 1900.

Auch bei den sauren und alkalischen Lösungsmitteln braucht nicht immer eine chemische Wirkung des Lösungsmittels auf den gelösten Körper, also etwa eine Neutralisation einzutreten. So werden Eisessig sowie auch konzentrierte Schwefelsäure häufiger als Lösungsmittel benutzt, ohne dass alsdann deren saure Natur dabei in Frage kommen würde.

Die Entfernung des gelösten Stoffes aus der Lösung kann geschehen durch Verdampfen des Lösungsmittels oder durch Auskrystallisiren der heiss gesättigten Lösung, ausserdem auch durch Fällung mit der einen oder andern, in dem betreffenden Lösungsmittel löslichen Substanz.

Von den organischen Lösungsmitteln kommen hauptsächlich folgende in Betracht bezw. unter Umständen auch Gemische derselben:

Name.	Siedepunkt.	Dichte.
Petroläther	50—60 ⁰	0,650—0,660
Benzin	60—80	0,680—0,700
Ligroin	120—130	—
Chloroform	61	1,526
Tetrachlorkohlenstoff	78	1,630
Schwefelkohlenstoff	46	1,292
Eisessig	119	1,056
Aceton	56	0,792
Aether	35,5	0,736
Methylalkohol	66—67	0,798
Aethylalkohol	78	0,8002
Amylalkohol	173	0,825
Essigäther	73	0,905
Benzol	80,4	0,899
Toluol	111	0,882
Xylol	128—142	0,840
Anilin	182	1,036
Terpentinöl	158	0,86—0,99.

Es ist wohl nicht gut möglich, etwas über die allgemeine Verwendungsweise dieser Lösungsmittel mitzuthellen, da sich dieselbe ganz nach den Umständen im Einzelfalle richtet. Ist man im Unklaren über die Wahl des Extraktionsmittels, so müssen, zumal wenn es sich um quantitative Bestimmungen handelt, umfangreiche Vorstudien gemacht werden, die nicht allein die Löslichkeit des zu bestimmenden Stoffes, sondern auch die durch die begleitenden Substanzen hervorgerufenen Störungen umfassen, welche dieselben auf die Löslichkeit des reinen Materials ausüben.

b) Extrahiren.

Zur Extraktion eines gelösten Körpers mit Hilfe eines andern Lösungsmittels muss man sich selbstverständlich einer Flüssigkeit bedienen, die den betreffenden Körper reichlicher löst, als die Flüssigkeit in der er sich zuerst gelöst befand. Je nach dem Verhältniss der Löslichkeit muss man, um eine möglichst grosse Erschöpfung an gelöstem Stoff in dem ersten Lösungsmittel zu bewirken, einmal oder mehrmals extrahiren. Eine absolute Entfernung des betreffenden Körpers aus dem Lösungsmittel, welches ihn weniger reichlich löst, ist theoretisch ebenso wenig denkbar wie die Herstellung eines luftleeren Raumes. Dagegen wird sich bei geeigneter Wahl des Extraktionsmittels immerhin praktisch eine hinreichende Erschöpfung bewirken lassen.

„Berthelot und Jungfleisch¹⁾ haben nachgewiesen, dass ein Stoff zwischen zwei flüssigen Lösungsmitteln sich ebenso vertheilt, wie im Falle der Absorption eines Gases durch irgend ein Lösungsmittel; in jedem Falle bleibt der Vertheilungskoeffizient, d. h. das Verhältniss der Konzentrationen des Stoffes in beiden Phasen konstant. In letzterer Zeit haben van't Hoff²⁾ und Riecke³⁾ auf theoretischem Wege gezeigt, dass dieses unter dem Namen Henry bekannte Gesetz nur in dem Falle anwendbar ist, wenn bei dem Uebergang aus einer Phase in die andere das Molekulargewicht des Stoffes konstant bleibt. Ist aber das Molekulargewicht des einen Stoffes in der ersten Phase n mal kleiner als das in der zweiten, so bleibt das Verhältniss der n ten Potenz der Konzentration von der ersten Phase zu der Konzentration der zweiten konstant.“

„Dieses Gesetz, welches man das potencirte Henry'sche Gesetz nennen kann, wurde von W. Nernst⁴⁾ sowohl theoretisch, als auch experimentell bestätigt.“ Die Formel für dasselbe lautet:

$$\frac{c_1^n}{c_2} = \text{konstant.}$$

Berthelot und Jungfleisch untersuchten das Vertheilungsverhältniss von Brom und Jod zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff, die Vertheilung organischer Säuren zwischen Aether und Wasser. Nernst bearbeitete das Verhalten von Essigsäure und Phenol gegen Wasser und Benzol, von Benzoësäure gegen Wasser und Benzol, desgl. von Salicyl-

1) Berthelot u. Jungfleisch, *Ann. chim. et phys.* **4**, 26, 400; A. A. Jakowkin, *Zeitschr. physik. Ch.* **18**, 585, 1895.

2) I. H. van't Hoff, *Zeitschr. physik. Ch.* **5**, 322, 1888.

3) E. Riecke, *ibid.* **7**, 97, 1890.

4) W. Nernst, *Zeitschr. physik. Ch.* **8**, 111, 1891; vgl. auch P. Aulich, *ibid.* **8**, 105, 1891; E. A. Klobbie, *ibid.* **24**, 615, 1897, F. A. H. Schreinemakers, *ibid.* **25**, 543, 1898; **26**, 237, 1898; **27**, 95, 1898.

säure. A. A. Jakowkin (l. c.) wiederholte die Versuche von Berthelot und Jungfleisch und benutzte ausser Schwefelkohlenstoff noch CHBr_3 , CCl_4 .

Im allgemeinen bestätigen diese Versuche die Giltigkeit der obigen Darlegung. Als Beispiel seien die Verhältnisse wiedergegeben, wie sie sich bei der Lösungsvertheilung der Bernsteinsäure, bei Anwendung von Wasser und Aether als Lösungsmittel ergeben bei 15°C . die angewandte Flüssigkeitsmenge beträgt je 10 ccm.

Wässrige Lösung.	Aetherische Lösung.	Koeffizient.
0,486	0,073	6,6
0,420	0,067	6,3
0,365	0,061	6,0.

Für Ausschüttelungen ergibt sich somit die praktische Vorschrift, nicht einmal mit viel der betreffenden, zur Ausschüttelung verwendeten Flüssigkeit, sondern öfter mit einer geringeren Quantität auszuschütteln, da eben der Theilungskoeffizient unabhängig von dem relativen Volum der Flüssigkeiten, aber abhängig von Konzentration und Temperatur ist.

P. Duden¹⁾ macht Mittheilung über eine zur Demonstration geeignete Erscheinung des chemischen Gleichgewichts, die sich auf die Natriumsalze der Benzolsulfamide des Kamphenamin, des Heptyl- und Kamphylamin bezieht. Dieselben sind in Natronlauge unlöslich oder sehr schwer löslich, in wässriger Lösung sind sie sehr weitgehend hydrolytisch gespalten unter Abscheidung der leicht ätherlöslichen Benzolsulfamide. Suspendirt man Benzolsulfokamphylamid in überschüssiger 10%iger Lauge, so verwandelt sich nach Verlauf einer halben Minute das ölige Sulfamid in einen dicken Brei des alkaliunlöslichen Natriumsalzes. Schüttelt man nun mit Aether das Natriumsalz durch, so verschwindet dasselbe sehr rasch wieder, und in Aether befindet sich annähernd quantitativ das Sulfamid, frei von Natriumsalz. „Das Ausschütteln mit Aether hat also denselben Effekt wie die Zugabe von verdünnter Schwefelsäure oder Wasser, d. h. völlige Zerlegung des Salzes und Regenerirung des freien Sulfamids.“ Da der in Lösung befindliche minimale Antheil des letztern stark hydrolytisch dissociirt ist, wird mit Aether das freie Sulfamid gelöst, und dadurch ist wieder neuem Natriumsalz zur weiteren hydrolytischen Dissociation und Aufnahme durch Aether Gelegenheit gegeben.

1) P. Duden, Ber. **33**, 483, 1900.

c) Giltigkeitsgrenze der Nernst'schen Hypothese.

Nach der Nernst'schen Hypothese sollte der Zusatz indifferenten Stoffe ohne Einfluss auf das Lösungsvermögen anderer Stoffe bleiben. Dies trifft wirklich in einer grossen Zahl von Fällen nicht zu.

Die Verminderung, welche die Löslichkeit eines Körpers durch Zufügung eines Salzes erfährt, ist von V. Rothmund¹⁾ ausführlich bearbeitet worden. Er bespricht speciell das sog. Aussalzen von Nichtelektrolyten durch Zufügung von Kochsalz oder Pottasche zu wässrigen Lösungen und stellte Experimentaluntersuchungen über die Löslichkeitsbeeinflussung durch Salze auf wässrige Lösungen des Phenylthiokarbamids an.

J. Setshenow²⁾ untersuchte die Frage, wie sich die Absorption des Kohlendioxyds in einer Salzlösung zu derjenigen in Wasser verhält. In ähnlicher Weise haben Gordon³⁾ und Roth⁴⁾ diejenige von Stickoxydul, Steiner⁵⁾ die von Wasserstoff und L. Braun⁶⁾ die von Stickstoff und Wasserstoff untersucht. Bereits früher hatte Raoult⁷⁾ das gleiche Verhalten des Ammoniaks untersucht.

H. Euler⁸⁾ führte für das Aethylacetat den Nachweis, dass die für diesen Stoff in Salzlösung auftretende Löslichkeitsverminderung mit der bei Gasen beobachteten vollkommen parallel geht.

Aehnliche Erscheinungen hat Arrhenius⁹⁾ bei der Untersuchung der Löslichkeitsbeeinflussung schwerlöslicher Salze durch Salzzusatz beobachtet.

Es ergibt sich nach Rothmund, dass man in verdünnten Lösungen die Löslichkeitsverminderung proportional der Konzentration der Salzlösung setzen kann.

Die Reihenfolge der Salze hinsichtlich der Löslichkeitsbeeinflussung zeigt sich für CO_2 , H_2 , N_2O , $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ und Phenylthiokarbamid als die gleiche. Das Nernst'sche Gesetz zeigte grössere Abweichungen.

Den Einfluss des Chlorwasserstoffs auf die Löslichkeit der Chloride hat R. Engel¹⁰⁾ untersucht. Er fand, dass mehrere durch Chlorwasserstoff aus wässriger Lösung fällbare Chloride in solchen Mengen in Salzsäure löslich sind, dass die Gesamtmenge des Chlors in der Lösung annähernd konstant bleibt; doch hat dies nur für geringere

1) V. Rothmund, Zeitschr. physik. Ch. **33**, 401, 1900.

2) Setschow, *ibid.* **4**, 117, 1889; Ann. de chim. et de phys. (6), **25**, 226, 1892.

3) Gordon, Zeitschr. physik. Ch. **18**, 159, 1895.

4) Roth, *ibid.* **24**, 114, 1897.

5) Steiner, Wied. Ann. **52**, 275, 1894.

6) L. Braun, Zeitschr. physik. Ch. **33**, 721, 1900.

7) M. Raoult, Ann. de chim. et de phys. (5), **1**, 262, 1874.

8) H. Euler, Zeitschr. physik. Ch. **36**, 360, 1899.

9) Sv. Arrhenius, *ibid.* **31**, 197, 1899.

10) R. Engel, Compt. rend. **104**, 433, 1887; Ref. Zeitschr. physik. Ch. **1**, 416, 1887.

Chlorwasserstoffmengen mit grösserer Annäherung Giltigkeit. Chlor-magnesium gab z. B. folgende Werthe:

MgCl ₂ .	HCl.	Summe.	Dichte der Lösung.
99,6	0	99,6	1,362
95,5	4,1	99,6	1,354
90,0	9,5	99,5	1,344
82,5	17,0	99,5	1,300
79,0	20,5	99,5	1,297
71,0	28,5	99,5	1,281
60,1	42,0	102,1	—
46,3	58,8	105	—
38,5	65,5	107	—
32,0	76,0	108	—

Die Zahlen bedeuten Aequivalente Chlor in 10 ccm Lösung, und ist ihre Summe bis 28,5 HCl völlig konstant. Aehnliche jedoch schneller zunehmende Werthe gab Chlorcalcium. LiCl verhält sich wie MgCl₂, und BaCl₂ und SrCl₂ folgen in sehr weitem Umfange dem Gesetze.

Wie meine Berechnungen aus den durch F. Winteler¹⁾ über die Löslichkeit von Chlorkalium in Kalilauge, Chlornatrium in Natronlauge, Kaliumchlorat in Kaliumchlorid-, Natriumchlorat in Natriumchlorid-Lösung ermittelten Daten ergeben, gilt diese Gesetzmässigkeit der in diesem Falle zu erwartenden Konstanz der Kalium- bzw. Natriumionen nicht. So fand ich z. B. für Chlorkaliumlöslichkeit in Aetzkali folgende Werthe:

Im Liter g. KOH	g. KCl	Summe der Kalium- ionen.	Spec. Gew.
10	293	160	1,185
100	211	195	1,210
200	148	247	1,245
300	104	309	1,295
400	68	375	1,345
500	40	445	1,397
600	22	522	1,450
700	14	601	1,500
800	11	685	1,550

Für die Löslichkeit von Chlornatrium in Aetznatron ergaben sich folgende Werthe:

1) F. Winteler, Zeitschr. f. Electroch. 1900, Nr. 23.

Im Liter		Summe der Natrium- ionen.	Spec. Gew.
g. NaOH	g. NaCl.		
10	308	127	1,200
100	253	157	1,250
200	174	182	1,290
300	112	215	1,330
400	61	252	1,375
500	30	296	1,425
600	22	351	1,470

In beiden Fällen nimmt also mit zunehmender Konzentration an Aetzkali auch die Konzentration der Kalium- bzw. Natriumionen zu.

Für die Löslichkeit von Kaliumchlorat in Chlorkalium gelten folgende Zahlen:

Im Liter		Summe der Kalium- ionen.	Spec. Gew.
g. KCl.	g. KClO ₃ .		
0	71,1	22,8	1,050
10	58	23,4	1,050
50	36,5	36	1,058
100	27	56	1,086
150	21,5	79	1,113
200	20	102	1,140
250	20	126	1,168

In betreff der Löslichkeit von Natriumchlorat in Natriumchlorid ergeben sich die Werthe:

Im Liter		Summe der Natrium- ionen.	Spec. Gew.
g. NaCl	g. NaClO ₃ .		
5	668	143,4	1,426
10	661	139,2	1,424
50	599	151	1,412
100	522	166	1,398
150	442	182	1,379
200	338	191	1,345
250	197	195	1,289
300	55	197	1,217

Während bei dem System Kaliumchlorid-Kaliumchlorat ein rasches Anwachsen der Konzentration der Kaliumionen mit Zunahme des Kaliumchloridgehaltes stattfindet, ist diese Zunahme bei dem System Natriumchlorid-Natriumchlorat entsprechend geringer und nähert sich rascher einem Maximalwerthe.

Die Untersuchungen von R. Engel über den Einfluss der Schwefelsäure auf die Löslichkeit der Sulfate ergaben, dass

die Schwefelsäure der Salzlösung so viel Wasser entzieht, bis sie davon 12 Aequivalente aufgenommen hat, und die entsprechende Menge des gelösten Stoffes ausfällt. Ebenso wie bei der Salzsäure gilt diese Regel nicht mehr bei hohen Konzentrationen. In den nachfolgenden Tabellen sind die Aequivalente Schwefelsäure und Salz auf 10 g Wasser angegeben; unter Wasser A steht die von der Schwefelsäure nach obiger Regel gebundene Wassermenge und unter Wasser S die zur Lösung des Salzes erforderliche; die Summe ist konstant. Die Versuche wurden bei 0° ausgeführt.

Kupfersulfat und Schwefelsäure.

Dichte.	Schwefelsäure.	Salz.	Wasser A.	Wasser S.	Summe.
1,1435	0,0	18,6	0	10	10
1,1433	4,14	17,9	0,44	9,62	10,06
1,1577	14,6	16,6	1,57	8,38	9,95
1,1697	31	12,4	3,34	6,76	10,1
1,1952	54,2	8,06	5,85	4,33	10,18
1,2113	56,25	7,75	6,07	4,16	10,23
1,2243	71,8	5	7,76	2,68	10,44.

Kadmiumsulfat und Schwefelsäure.

1,609	0	71,6	0	10	10
1,591	3,87	70,9	0,417	9,89	10,3
1,545	12,6	62,4	1,36	8,71	10,07
1,476	28,1	50,6	3,03	7,06	10,09
1,435	43,3	40,8	4,64	5,69	10,33
1,421	47,6	37,0	5,13	5,16	10,29
1,407	53,8	32,7	5,81	4,55	10,36
1,379	71,5	23	7,72	3,2	10,9.

Magnesium- und Zinksulfat verhalten sich ähnlich, obwohl sie saure Salze zu bilden vermögen.

Der Einfluss der Salpetersäure auf die Löslichkeit der Alkalinitrate ist ebenfalls von R. Engel¹⁾ untersucht worden. Hierbei wird Natriumnitrat durch Salpetersäure aus der wässrigen Lösung gefällt, so dass für jedes Aequivalent Salpetersäure annähernd ein Aequivalent Nitrat niedergeschlagen wird. Bei 0° enthielten je 10 ccm der Lösungen Aequivalente:

1) R. Engel, Compt. rend. **104**, 911, 1887; Ref. Zeitschr. physik. Ch. **1**, 432, 1887.

Wasser.	NaNO ₃ .	HNO ₃ .	Summe.
7,76	66,4	0	66,4
7,79	63,7	2,65	66,3
7,80	60,5	5,7	66,2
7,84	56,9	8,8	65,7
7,84	52,75	12,57	65,32
7,88	48,7	16,9	65,6
7,84	39,1	27	66,5
7,83	35,1	32,25	67,35
7,82	31,1	37,25	68,35
7,74	23,5	48	71,5
7,62	18,0	57,25	75,25
7,34	12,9	71	83,9

Die Konstanz der Summe hört von 30 Aequivalent Salpetersäure auf. Von Interesse ist eine historische Notiz, nämlich eine briefliche Mittheilung von van't Hoff an Engel, nach welcher das Natriumnitrat von der Salpetersäure nicht Aequivalent für Aequivalent, sondern im Verhältniss 1:1,07 verdrängt werden muss. Rechnung und Beobachtung stimmten.

Für Ammoniumnitrat ist die Löslichkeitszunahme in salpetersaurer Lösung infolge der Bildung saurer Salze so stark, dass bei 87 Aequivalent Salpetersäure ein Minimum eintritt, und bei Vermehrung der Salpetersäure sich mehr Ammoniumnitrat löst. Das Gleiche gilt für Kaliumnitrat.

Besondere Abweichungen von dem Nernst'schen Gesetz haben Hantzsch und Sebaldt¹⁾ bzw. Hantzsch und Vagt²⁾ festgestellt und zwar speciell dann, wenn das eine der beiden Lösungsmittel Wasser oder eine Verbindung von Wassertypus, z. B. Aether oder Glycerin, und das andere Lösungsmittel ein Kohlenwasserstoff, z. B. Toluol oder Chloroform ist. Als besonders beachtenswerth wird der Einfluss der Temperatur gefunden, was auch schon von Nernst³⁾ und Héndrixson⁴⁾ beobachtet worden war. Weiterhin wurde untersucht der Einfluss der Concentration. Verfasser dieses hat denselben ebenfalls beobachten können bei den Systemen Anilin in Wasser und Benzol, sowie Phenol in Wasser und Benzol, sowie Wasser und Aether. Ebenso erwies sich der Einfluss eines zweiten Stoffes auf den Theilungskoeffizienten mitunter als von wesentlicher Bedeutung. Der Umkehrung des Vertheilungssatzes geben

1) A. Hantzsch u. Sebaldt, Zeitschr. physik. Ch. **30**, 258, 1899.

2) A. Hantzsch u. A. Vagt, *ibid.* **38**, 705, 1901.

3) W. Nernst, *ibid.* **7**, 110, 1891.

4) Héndrixson, Zeitschr. anorg. Ch. **13**, 73, 1897.

Hantzsch und Sebaldt in Uebereinstimmung mit Roloff folgende allgemeine Fassung:

Die Verschiebung des Theilungskoefficienten bei stattfindender Beeinflussung des Systems ist ein Maass für die Veränderung, welche der vertheilte Stoff hierbei erleidet.

Weitere diesbezügliche Arbeiten auf diesem Gebiete dürften eine wesentliche Vertiefung unserer Kenntnisse der allgemeinen Lösungsercheinungen hervorbringen. Hantzsch hat im Vereine mit seinen Schülern speciell das Verhalten der Amine untersucht und sehr interessante Ergebnisse gefunden. In betreff der Einzelheiten sei auf die betreffenden Litteraturstellen verwiesen.

6. Allgemeines über Fällungsmittel und Fällungen.

Zum Theil zählen die Fällungen zu den reinen Verdrängungsprocessen, wobei jedoch immerhin die Fähigkeit des Fällungsmittels, die zu fällende Substanz in eine Form zu bringen, die ihr das Gelöstbleiben erschwert, berücksichtigt werden muss, denn nicht jedes Fällungsmittel ist in allen Fällen als Verdrängungsmittel geeignet. Vielmehr zeigen sich hier die konstitutiven Einflüsse in hohem Maasse wirksam. Die theoretische Seite dieser Methode ist bereits zugleich mit der der Lösung und Extraktion besprochen worden.

Um als Verdrängungsmittel dienen zu können, muss die betreffende Substanz in dem Lösungsmittel, und zwar ist dies in den meisten Fällen das Wasser, in grösserer Menge leicht löslich sein. Es muss weiterhin vielfach einen möglichst indifferenten Charakter besitzen und nicht in zu grosser Menge dem gefällten Körper beigemischt sein.

Es sei noch auf den Einfluss hingewiesen, den scheinbar indifferente Stoffe auf die Beschaffenheit des gefällten Stoffes ausüben. Von Fällen in der Analyse anorganischer Stoffe erwähnt R. Greig Smith¹⁾ die Einwirkung von Ammoniumsalzen bei der Fällung des Baryumsulfats, des Ammoniumphosphormolybdats, des Calciumoxalats u. s. w. Bei der Fällung des Chlorsilbers ist Gegenwart von etwas Aluminiumnitrat in der Lösung sehr vortheilhaft. Chlorammonium bewirkt bessere Koagulirung auch von solchen Niederschlägen, die aus alkalischer Lösung gefällt werden, z. B. von Schwefelnickel, Schwefelzink, Eisenhydroxyd, Magnesiumphosphat. Zusatz von Kaliumsulfat befördert die Fällung des Kupferoxydul durch Glukose aus Fehling'scher Lösung. Dieselbe giebt auch bessere Niederschläge, wenn man Aetzkali statt Aetznatron für die Herstellung verwendet.

Als klärende Substanzen²⁾ zur raschen Bildung des Nieder-

1) R. Greig Smith, Journ. Soc. Chem. Ind. **16**, 872, 1897; G. Bodländer, Zeitschr. physik. Ch. **12**, 685; J. Stark, Wied. Ann. **68**, 117, 1899.

2) Vgl. hierzu P. N. Raikow, Chem. Ztg. **18**, 484, 1894.

schlags können häufig gewisse organische Flüssigkeiten von schon bei gewöhnlicher Temperatur verhältnissmässig hoher Dampfspannung verwendet werden, die ohne sich in hervorragendem Maasse in der Flüssigkeit zu lösen, wohl hauptsächlich durch ihre Dampfbildung eine Beschleunigung der Fällung bewirken. Hierzu verwendet man Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether u. s. w., welcher letztere auch in hervorragendem Maasse geeignet scheint, unangenehme Schaumbildungen zu beseitigen.

Mitunter ist auch kräftiges Durchschütteln geeignet einen gut filtrirbaren Niederschlag in kürzerer Zeit zu erhalten, als dies bei ruhigem Stehen der Fall gewesen wäre. Das Gleiche gilt vom Erwärmen.

Ueber Sedimentation berichtet O. Lehmann¹⁾ in einer sehr interessanten Arbeit. Er zeigt z. B., dass eine Suspension von Tusche-theilchen nicht durch Auflösen von Narcin, Asparagin, Succinamid, Resorcin, Katechusäure, Brenzkatechin, Tetramethylammoniumjodid oder Anilinfarbstoffe wie Eosin, Wasserblau, Tropäolin, Kongoroth ausgefällt wird, wohl aber durch ganz geringe Mengen Salmiak, Ammoniumsulfat, Chininbisulfat, Citronensäure u. s. w. Auf dieser Erscheinung beruht auch die sedimentirende Kraft des Meerwassers auf die in Süßwasser suspendirten Theilchen, daher die Deltabildung an der Mündung der Flüsse u. s. w. In einer weiteren Arbeit berichtet Lehmann über elektrische Konvektion, Sedimentation und Diffusion.

Die fraktionirte Fällung ist schon vor vielen Jahren von Heintz²⁾ zur Trennung der nichtflüchtigen organischen Säuren verwandt worden, indem man eine kalt gesättigte alkoholische Lösung der betreffenden Säuren partiell durch eine concentrirte wässrige Lösung von Magnesiumacetat in der Weise versetzt, dass jedes Mal nur etwa $\frac{1}{20}$ der gelösten Säuren gefällt wird. Die ersten Niederschläge enthalten die kohlenstoffreichste, die letzten die kohlenstoffärmste Säure. Man kann auch Baryumacetat oder eine alkoholische Lösung von Bleizucker verwenden, wie Pebal³⁾ dies angegeben hat. Zuletzt setzt man vor dem Fällen der Lösung etwas Ammoniak zu.

Da bei Anwendung von Magnesiumacetat selten alle Säuren eines Fettes ausgefällt werden, so wendet man, sobald Magnesiumacetat keinen Niederschlag mehr giebt, alkoholische Bleizuckerlösung an. Dieser Niederschlag wird für sich behandelt, indem man die Bleisalze der Säuren mit Aether extrahirt.

Alsdann werden die einzelnen Niederschläge mit kochender verdünnten Salzsäure zerlegt, der Schmelzpunkt der freien Säuren bestimmt

¹⁾ O. Lehmann, Zeitschr. physik. Ch. **14**, 457, 1894; **14**, 301, 1894; vgl. auch G. Bodländer, Göttinger Natur. 1893, 267.

²⁾ Heintz, Journ. pr. Ch. **66**, 1; vgl. auch A. Findlay, Theorie der fraktionirten Fällung von Neutralsalzen. Zeitschr. physik. Ch. **34**, 409, 1900.

³⁾ A. Pebal, Liebigs Ann. **91**, 141.

und die Fraktionen von annähernd demselben Schmelzpunkt wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt. Eine Säure kann als rein betrachtet werden, wenn ihr Schmelzpunkt auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren richtig stimmt. Gemenge von Fettsäuren schmelzen meist niedriger als die reinen Säuren und zeigen undeutliche Krystallisation, während reine Säuren schuppig krystallinisch erstarren.

Die Trennung der flüchtigen Säuren geschieht durch partielles Neutralisiren¹⁾ und nachherige Destillation. Hierbei geht meist die niedriger siedende Säure zuerst über. Wie Veiel²⁾ gefunden hat, lassen sich Buttersäure und Isovaleriansäure auf diese Weise nicht trennen.

Hat man nur kleine Mengen von Säure zur Verfügung, so sättigt man am besten fraktionirt mit Silberkarbonat, wobei man nach Erlenmeyer und Hell³⁾ zunächst das Salz der Säure mit höherem Kohlenstoffgehalt erhält.

Die Reaktionen zwischen Bleisulfat und Natriumjodid und zwischen Bleijodid und Natriumsulfat sind nach den Untersuchungen von A. Findlay⁴⁾ umkehrbar, und der Werth der Gleichgewichtskonstanten $\frac{C^2 \text{ Jodionen}}{C \text{ Sulfationen}} = K$ liegt bei 26° zwischen 0,25 und 0,30. Es ergibt sich, dass eine Trennung zweier Salze durch fraktionirte Fällung nur bis zu einem Punkte, der durch die Gleichgewichtskonstante bestimmt ist, ausgeführt werden kann. Aus einer gemischten Lösung von Natriumjodid und Natriumsulfat kann durch Zusatz eines löslichen Bleisalzes unter Umständen nur das leichter lösliche Bleijodid ausgefällt werden, nämlich in den Fällen, wo das Verhältniss des Quadrats der Jodionenkonzentration zu der Konzentration der Sulfationen in der Lösung grösser ist als die Gleichgewichtskonstante. Ist dieses Verhältniss gleich der Gleichgewichtskonstanten geworden, so fällt Bleisulfat sowohl wie Bleijodid aus der Lösung heraus, und das Verhältniss $\frac{[J]^2}{[SO_4]}$ bleibt konstant. Das Gleiche gilt für Bleisulfat, wenn das Verhältniss der Ionenkonzentrationen kleiner ist als die Gleichgewichtskonstante.

Weiterhin ergibt sich aus einigen Versuchen, dass die Ausscheidungsgeschwindigkeit von Bleijodid grösser ist als die von Bleisulfat. Auch kann die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion zwischen Bleisulfat und Natriumjodid auf elektrochemischem Wege in gleicher Uebereinstimmung mit den analytisch bestimmten Werthen erhalten werden.

1) J. Liebig, Ann. **71**, 355.

2) Veiel, Liebig's Ann. **197**, 163.

3) Erlenmeyer u. Hell, *ibid.* **160**, 296.

4) A. Findlay, Zeitschr. physik. Ch. **34**, 409, 1900.

7. Indifferente Fällungsmittel.

Als indifferente Fällungsmittel sind anzusehen die Alkalisalze der unorganischen Säuren, wie Kochsalz, Natrium-, Kaliumsulfat, Ammoniumchlorid und Sulfat.

Kochsalz wird in sehr grossen Mengen in der Farbstofftechnik zum Fällern der verschiedensten Farbstoffe, zur Fällung und entsprechenden Trennung von einer Anzahl Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren u. dgl. mehr verwendet. Meist ist der Umstand, dass die auf diese Art gefällten Farbstoffe grössere oder geringere Mengen von Kochsalz enthalten, hierbei von geringer Bedeutung, da dasselbe bei der Ausfärbung nichts schadet, und die betreffenden Farbstoffe ja doch mit anderen Stoffen, wie calcinirtem Glaubersalz, Dextrin u. dgl. auf die entsprechende Farbstärke verdünnt werden.

In den betreffenden Fällen kommen auch die anderen oben erwähnten Mittel zum Niederschlagen anderer Stoffe in Betracht, doch längst nicht in dem Maasse wie gerade das Kochsalz, welches am geeignetsten scheint, die Azofarbstoffe in eine unlösliche Form umzuwandeln, während dies mit den anderen Fällungsmitteln nicht so leicht gelingt. Also auch hier ist der Einfluss der Individualität unverkennbar. Man kann deshalb wohl von dem Grundsatz ausgehen, dass die Zufügung von so und so viel Ionen Na oder Cl genügt, um die Dissociation der Ionen der betreffenden Körper aufzuheben. Alsdann kommt es jedoch auf die Löslichkeit der nicht mehr elektrolytisch dissociirten Verbindung an. Hierbei allgemein giltige Regeln aufstellen zu wollen, wäre durchaus verfrüht und unangebracht. Der Einfluss der Konstitution ist hier ein überaus grosser.

Durch Zusatz anderer indifferenten Lösungsmittel zu einer Lösung kann ebenfalls eine Fällung bedingt werden, indem der zu fällende Stoff in dem zweiten Lösungsmittel, welches mit dem ersten mehr oder weniger vollkommen mischbar ist, unlöslich oder sehr schwer löslich ist. So werden viele anorganischen Salze zum Theil oder fast vollständig gefällt aus ihren wässrigen Lösungen durch Zusatz von Alkohol¹⁾. Ausnahmen hiervon sind die alkohollöslichen Verbindungen wie Jodkalium, Jodnatrium, Sublimat, Silbernitrat und einige andern.

Ein anderes Beispiel ist die Fällung des Paraffins aus einer Lösung in Amylalkohol durch Aethylalkohol, welches nachstehend ausführlich besprochen wird.

Vielfach ist in der Laboratoriumspraxis auch eine andere Methode in Gebrauch, die man als Löslichkeiterschwerung bezeichnen kann. Sie dient dazu, die Löslichkeit des zu beseitigenden oder zu iso-

¹⁾ Vgl. die Arbeiten von W. D. Bancroft, Journ. physik. Ch. 1, 34, 1895; H. A. Bathrick, ibid. 1, 157, 1896; A. E. Taylor, ibid. 1, 718, 1897.

lirenden Stoffes durch Zusatz indifferenten Stoffe so weit zu verringern, sozusagen die Verwandtschaft des Lösungsmittels zum gelösten Körper derart zu vermindern, dass derselbe mit Hilfe einer anderen, mit dem ersteren Lösungsmittel nicht mischbaren Flüssigkeit extrahirt werden kann. Hier haben wir also einen Uebergang von Fällung zur Extraktion.

Als Beispiel hierfür diene die häufige Verwendung von Pottasche zur Löslichkeitsverminderung bezw. auch zur Entwässerung.

8. Verwendung von Säuren.

Die Verwendung von Säuren zur Fällung dient einmal dazu, andere Säuren aus ihren Salzen frei zu machen, so dass sie alsdann infolge ihrer Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit ausfallen. Dabei kommt öfter noch die verdrängende Wirkung der zugesetzten Säure mit in Betracht, indem die Löslichkeit der organischen Säuren, abgesehen von einigen Amidosäuren, in anorganisch sauren Lösungen meist entsprechend den von Nernst (l. c.) ermittelten Gesetzmässigkeiten geringer ist als in Wasser selbst. Man giebt deshalb häufig sogar einen Ueberschuss an Säure, um die organische Säure möglichst vollständig aus der Lösung zu verdrängen, wobei natürlich die dadurch vermehrte Konzentration der H-Ionen als mitwirkend bei der Ausscheidung anzusehen ist.

Die Verwendung der einen oder andern anorganischen Säure richtet sich selbstverständlich ganz nach den Umständen. Ebenso ist das Verhalten der organischen Säuren vielfach von der Konstitution abhängig.

So zeigen z. B. einige Amidosulfosäuren wie die Sulfanilsäure, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} (1)NH_2 \\ (4)SO_3H \end{smallmatrix}$, und die Naphtionsäure, $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} (1)NH_2 \\ (4)SO_3H \end{smallmatrix}$, gerade infolge der p-Stellung von NH_2 und SO_3H zu einander, nur eine äusserst geringe Löslichkeit, so dass sie durch Säurezusatz zum grössten Theile aus der Lösung ihrer Natronsalze ausgefällt werden. Bei andern Amidosäuren ist das Verhalten ein in mehr oder weniger höherem Grade verschiedenes. So ist die Metanilsäure, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} (1)NH_2 \\ (3)SO_3H \end{smallmatrix}$, entsprechend weniger leicht durch Säure fällbar, und ähnlich verhält sich die o-Säure.

Andere organische Säuren wiederum zeigen eine so grosse Löslichkeit, dass sie durch Zusatz von anorganischen Säuren nicht aus ihrer Lösung verdrängt werden, wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Phenolsulfosäure $C_6H_4 \begin{smallmatrix} (1)OH \\ (4)SO_3H \end{smallmatrix}$, Diazoamidobenzoldisulfosäure, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} (4)SO_3H \\ (1)N:N.NH(1)C_6H_5(4)SO_3H \end{smallmatrix}$, während z. B. die der letzteren

isomere Amidoazobenzoldisulfosäure, $C_6H_3 \begin{smallmatrix} (1)NH_2 \\ (2)N:N(1)C_6H_4SO_3H \\ (4)SO_3H \end{smallmatrix}$

infolge der günstigen Konstellation von NH_2 zu SO_3H in der p-Stellung viel schwerer löslich ist und aus der Lösung ihrer Salze direkt durch Säurezusatz gefällt werden kann.

Fraktionirte Fällung mit Säuren.

Untersuchungen über fraktionirte Fällung mit Säuren hat Th. Paul¹⁾ ausgeführt. Die Menge der ausgefällten, also durch Säurezusatz in den nichtdissociirten Zustand übergeführten Säure lässt sich aus der Löslichkeit derselben, ihrer Dissociation und der Menge der Salzsäure nach den Gesetzen der Löslichkeitsbeeinflussung und der Massenwirkung berechnen. Um diese Berechnung durchführen zu können, hat Paul die Löslichkeit der betreffenden Säuren in Wasser von 25° bestimmt und hieraus, sowie aus den früher bestimmten Affinitätskonstanten der Säuren die Mengen der dissociirten und nichtdissociirten Antheile in der gesättigten Lösung berechnet.

Folgende Tabelle giebt die betreffenden Daten wieder, wobei zu bemerken ist, dass der Dissociationsgrad nach der Ostwald'schen Formel

$\frac{x^2}{(1-x)v}$ berechnet worden ist.

Die Untersuchungen beziehen sich auf die fraktionirte Fällung einer Säure aus der Lösung ihres Natronsalzes durch Salzsäure sowie auf die fraktionirte Fällung zweier Säuren. Bei den letzteren Bestimmungen muss unterschieden werden zwischen der fraktionirten Fällung zweier Säuren, wenn nur eine Säure ausfällt, sowie der fraktionirten Fällung zweier Säuren, wenn beide Säuren ausfallen.

Ein Beispiel wird die praktische Bedeutung der fraktionellen Fällung durch Salzsäure näher erläutern.

Es sei ein Gemenge von 2,5 Millimol. (0,6200 g) o-Jodbenzoësäure und 2,5 Millimol. (0,3400 g) p-Toluylsäure zu trennen. Die Fällung ist aus 135 ccm Lösung vorzunehmen. Man löst dasselbe in 50,00 $\frac{N}{10}$ Natronlauge auf und setzt ein gewisses Vol. $\frac{N}{10}$ Salzsäure zu, welches auf folgende Weise berechnet wird.

Die betreffende Gleichung, welche entwickelt wird, lautet:

$$\begin{aligned} (S_1 - l_1 - u_1)(H - l_1 - u_1 - l_2 - u_2) &= C_1 = k_1 l_1 v, \\ (S_2 - l_2 - u_2)(H - l_1 - u_1 - l_2 - u_2) &= C_2 = k_2 l_2 v_2, \end{aligned}$$

Index (1) soll für o-Jodbenzoësäure und (2) für p-Toluylsäure gelten. Alsdann ist:

$$\begin{aligned} S_1 \text{ und } S_2 &\text{ gleich der betreffenden Säuremenge;} \\ H &\text{ gleich der Menge des betreffenden Wasserstoffs;} \end{aligned}$$

¹⁾ Th. Paul, Zeitschr. physik. Ch. **14**, 105, 1894; vgl. auch Heintz (l. c.), über die fraktionirte Fällung.

N a m e.	Mole- kular- Gewicht.	Affinitäts- konstante (100 K.).	Volum in Litern.	Disso- ciations- grad (x).	In 1000 cc gelöst					
					g.	Millimol.	nicht dissociert		dissociert	
							g.	Millimol.	g.	Millimol.
Anissäure	152	0,0032	671,7	0,1363	0,2263	1,488	0,1955	1,280	0,0308	0,2084
Benzoesäure	122	0,0060	35,6	0,0446	3,4260	28,082	3,2730	26,830	0,1530	1,252
m-Brombenzoesäure	201	0,0187	499,7	0,2297	0,4023	2,001	0,3099	1,542	0,0924	0,4600
o- "	201	0,145	108,27	0,3254	1,8564	9,240	1,2523	6,230	0,6041	3,01
p- "	201	0,00835	3565	0,4168	0,0564	0,2806	0,0330	0,1169	0,0235	0,1636
α -Bromzimmtsäure	227	1,44	57,56	0,5864	3,9325	17,32	1,6265	7,17	2,3059	10,16
β - "	227	0,093	432,0	0,4640	0,5255	2,315	0,2816	1,241	0,2438	1,074
Kuminsäure	164	0,0050	1079	0,2069	0,1519	0,926	0,1204	0,734	0,0314	0,192
m-Jodbenzoesäure	248	0,0163	2132	0,4408	0,1163	0,469	0,0650	0,262	0,0513	0,207
o-Jodbenzoesäure	248	0,132	260,6	0,4392	0,9518	3,838	0,5337	2,152	0,4180	1,686
m-Nitrobenzoesäure	167	0,0345	48,9	0,1217	3,4140	20,44	2,9983	17,96	0,4156	2,49
o- "	167	0,616	22,63	0,3101	7,3795	44,19	5,0910	30,49	2,2885	13,70
p- "	167	0,0396	602,7	0,3836	0,2771	1,659	0,1708	1,023	0,1063	0,6375
Salicylsäure	138	0,102	61,03	0,2303	2,2614	16,39	1,7632	12,78	0,4982	3,61
m-Tolylsäure	136	0,00514	138,8	0,0809	0,9801	7,207	0,9007	6,623	0,0796	0,584
o- "	136	0,0120	115,1	0,1108	1,1816	8,683	1,0507	7,721	0,1310	9,762
p- "	136	0,00515	393,8	0,1326	0,3454	2,540	0,2996	2,203	0,0458	0,337
o-Chlorbenzoesäure	156,5	0,132	75,0	0,2690	2,0868	13,334	1,5255	9,747	0,5613	3,587
β -Naphthoesäure	172	0,00678	296,4	0,3590	0,0580	0,337	0,0372	0,216	0,0208	0,121
Zimmtsäure	148	0,00355	301,3	0,0932	0,4911	3,319	0,4429	2,993	0,0482	0,326

l_1 und l_2 ist die Anzahl der in Lösung befindlichen nicht dissociirten Säuremolekeln;

u_1 und u_2 bedeuten den gesuchten ausgefallenen Antheil;

k_1 und k_2 bedeuten die Affinitätskonstanten.

Da das Produkt der Ionen C_1 grösser als C_2 ist, wie sich aus der Tabelle und demgemäss folgender Zahlenzusammenstellung ergibt:

$$k_1 l_1 = 0,00132 \cdot 2,152 = 0,00284064,$$

$$k_2 l_2 = 0,0000515 \cdot 2,203 = 0,0001134545;$$

lässt man $u_1 = 0$ werden und setzt für l_1 den aus der Tabelle für 135 ccm ersichtlichen Werth $0,002152 \cdot 0,135 = 0,0002905$ ein. Ferner ist

$$S_1 = S_2 = 0,0025$$

nach der Versuchsbedingung.

l_2 ergibt sich zu $0,002203 \cdot 0,135$. Für H findet man dann $0,00268$ Mol. = $26,80$ ccm $N/_{10}$ Salzsäure und für u_2 , die ausgefallene p-Toluylsäure $0,002097$ Mol. = $0,2845$ g.

Filtrirt man jetzt ab und setzt noch $33,20$ ccm Salzsäure und $1,6$ ccm Wasser zu, so fallen bei diesem Volum $0,4669$ g o-Jodbenzoësäure aus.

Man erhält demnach durch diese eine Fraktionirung 84% der in dem Gemische enthaltenen p-Toluylsäure und 75% der o-Jodbenzoësäure sogleich in reinem Zustande. Durch Eindampfen des Filtrats lässt sich ferner der in Lösung gebliebene Antheil wiedergewinnen und durch weiteres Fraktioniren trennen.

Auch für den Fall, dass drei oder mehr Säuren gleichzeitig in Lösung sind, gelten dieselben Beziehungen. Man erhält stets so viel Gleichungen als Unbekannte vorhanden sind.

Weiterhin werden Säuren zur Fällung von Basen in der Form ihrer Salze verwendet. Die Wahl der Säure richtet sich nach den Umständen.

So werden Anilin, Benzidin, Tolidin in Form ihrer Sulfate nahezu vollständig ausgeschieden, ebenso aber auch in der Form ihrer Chloride, wenn man reichlich Salzsäure zusetzt. Der Zusatz von Schwefelsäure wirkt gewöhnlich längst nicht in dem Maasse fällend wie der von Salzsäure. Bei vielen andern Basen zeigt das salzsaure Salz ebenfalls eine sehr geringe Löslichkeit in concentrirter Salzsäure.

9. Alkalien und andere Fällungsmittel.

Alkalische Verbindungen können einmal zur Neutralisation von Säuren verwandt werden, dann aber auch zur Abspaltung von Basen aus ihren Salzen. Vielfach sind die Salze der organischen Basen mehr oder weniger wasserlöslich, während die Basen selbst meist sich in Wasser nur wenig

oder nahezu gar nicht lösen. Es gelingt alsdann durch Zusatz von Alkali oder dem Karbonat oder Bikarbonat eines Alkalis die Base aus der Verbindung mit Säure frei und dadurch unlöslich zu machen, somit zur Fällung zu bringen.

In sehr seltenen Fällen giebt man, um eine Säure besser ausfällen zu können, die sich durch grosse Löslichkeit auszeichnet, Alkali hinzu, weil dies ausnahmsweise verdrängend auf das vorhandene leicht lösliche Alkalisalz einer Säure wirkt. Von sehr grossem Vortheil ist z. B. das Zufügen von Alkali bei der Fällung des diazoamidobenzoldisulfosauren Natrons in seiner leicht löslichen Form aus der Kochsalz enthaltenden Lösung. Erst durch die Zugabe von Alkali wird die Fällung bewirkt.

Von besonderem Interesse sind, wie L. Crismer¹⁾ hervorhebt, die Fällungen mit Ammoniumsulfat. Dasselbe fällt ausser Kolloiden viele Krystalloide. Wiederum andere, welche den gefällten Stoffen nahe stehen, werden nicht gefällt. Die Gegenwart des Ammoniumsulfates hebt die Löslichkeit organischer Flüssigkeiten wie Aether, Essigäther u. s. w. in Wasser fast völlig auf. Von den Fettsäuren werden Propionsäure und die höheren Glieder, von den Alkoholen die Glieder von Aethylalkohol ab ausgeschieden.

Weiter kommen zur Verwendung Alkalisulfite bei Aldehyden und Ketonen, die Erdalkalien zur Fällung organischer Säuren wie Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure sowie für Dextrose und Rohrzucker, dann Zinksalze für Farbstoffe und Kreatinin sowie Eiweisskörper, Bleisalze für höher molekulare Fettsäuren, Eiweisskörper u. s. w., Quecksilberjodid-Jodkalium für Ammoniak, Alkaloide, Glykogen u. s. w.

Ausführlich sind diese Fällungen in meinem Buche „Die physikalischen und chemischen Methoden der quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen“ abgehandelt.

B. Chemische Reaktionen.

Es giebt eine ausserordentlich grosse Anzahl von chemischen Reaktionen, deren Eintritt direkt beim Zusammenbringen der verschiedenen Komponenten erfolgt. Wir haben vorhin den Unterschied zwischen vollständig und nicht vollständig verlaufenden Reaktionen, zwischen reversiblen und nicht reversiblen Umsetzungen kennen gelernt und wollen uns deshalb in diesem Kapitel nur mit den Gesetzmässigkeiten und qualitativen und quantitativen Reaktionen beschäftigen.

1) L. Crismer, Ann. de la Soc. méd. chirurg. de Liège 1891; Ref. Zeitschr. physik. Ch. 8, 690, 1891.

Von dem Aggregatzustande ist der Eintritt der Reaktion nach dem alten Grundsatz „*corpora non agunt nisi liquida*“ in der Weise abhängig, dass flüssige oder gelöste Körper leichter aufeinander reagieren als feste Körper. Indem wir den Ausdruck Lösung auch auf die Gase übertragen und dieselben als Lösungen im Lichtäther betrachten, haben wir auch diese mit inbegriffen.

In einer Zusammenstellung weist neuerdings P. Rohland¹⁾ auf einige Fälle hin, wo auch feste Stoffe mit einander reagieren.

1. Abhängigkeit der Reaktionen von Affinitätsverhältnissen.

Allgemeines.

Bereits im ersten Bande ist auf die Verschiedenheit der Valenzen und ihre Zerlegung in Haupt- und Nebervalenzen oder in solche, die mehr der Gravitoaffinität entsprechen, und solche, die mehr der Thermo- oder der Elektroaffinität (+ Gravitoaffinität) entsprechen, hingewiesen worden. Diese Unterschiede spielen auch eine hervorragende Rolle in betreff des Eintritts von Reaktionen, wozu dann noch die bedeutenden Einflüsse von Druck, Temperatur und Konzentration kommen.

Wir wissen, dass die Thermoaffinitäten sich von den Elektroaffinitäten bis jetzt dadurch unterscheiden, dass die ersteren nur Wärme bei ihrer Absättigung zu liefern vermögen, die letzteren dagegen Wärme oder Elektrizität. Wahrscheinlich ist der Unterschied nur ein gradueller. So unterscheiden sich z. B. die Verbindungen von Kohlenstoff mit Wasserstoff durchaus von den Verbindungen der Halogene mit Wasserstoff, und die meisten Metalle besitzen sogar eine mehr oder weniger weitgehende Unfähigkeit der Bildung von Wasserstoffverbindungen.

Dagegen vermögen die Metalle sowohl als auch der Kohlenstoff mit Halogenen Verbindungen einzugehen: während aber die Metallhalogenverbindungen entsprechend den Wasserstoff-Halogenverbindungen Elektrolyte sind, müssen die Kohlenstoff-Halogenverbindungen als elektrochemisch indifferente Verbindungen angesehen werden.

Auch im periodischen System geben sich diese Unterschiede in auffallender Weise wenigstens in den Anfangsgliedern der Reihen kund, indem wir links in der ersten Reihe die elektropositiven Metalle, rechts die elektronegativen Metalloide und in der Mitte den elektrochemisch nahezu indifferenten Kohlenstoff haben.

Diese eigenartige Stellung des Kohlenstoffs und einer sehr grossen Zahl seiner Verbindungen ist es neben einigen andern, die uns eine derartige Trennung der Affinitäten in Thermo- und Elektroaffinitäten ermög-

¹⁾ P. Rohland, Chem. Ztg. **26**, 226, 1902; vgl. hierzu auch W. Spring, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (3) **30**, 199, 1895 und diesen Band im nächsten Kapitel.

licht. Ob in der gleichen Ursache die ausserordentlich weitgehende Fähigkeit der Bildung von Kohlenstoffketten und Ringen, denen auch in den heterocyklischen Verbindungen andere Elemente eingefügt sein können, sowie der zahlreichen Isomeren gegeben ist, muss vorerst dahingestellt bleiben. Es ist jedoch die grösste Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass hier die Atomform von hervorragendem, vielleicht sogar entscheidendem Einfluss ist. Alsdann hätten wir aber die Affinitätsverhältnisse auf räumliche Bedingungen zurückgeführt, und es kann alsdann eine gesonderte Betrachtung der Affinitätsverhältnisse in ihrer Wirkung auf chemische Reaktionen unterbleiben.

Einfluss des Lösungsmittels und der Lösungsgenossen.

In gleicher Weise wie das Lösungsmittel sich von Einfluss zeigt bei Zustandsänderungen, also z. B. bei der elektrolytischen Dissociation der Elektrolyte in Wasser oder anderen Lösungsmitteln oder der Ausscheidung der Krystalle aus verschiedenen Lösungsmitteln, ebenso ist auch die Wirkung des Lösungsmittels von hervorragendem Einfluss auf die chemischen Reaktionen. Für Elektrolyte liegt dies schon in der Veränderung der Dissociation begründet und bei den andern spielen Löslichkeit, Bildung von Komplexen u. s. w. eine grosse Rolle.

Es würde zu weit führen, dies durch zahlreiche Beispiele belegen zu wollen, nachstehend seien nur einige kurz erwähnt.

Die Einwirkung der in organischen Lösungsmitteln gelösten Chlorwasserstoffsäure auf Zink wurde von F. Zecchini¹⁾ untersucht. Er fand, dass amylnalkoholische Säurelösung fast gar keine Einwirkung zeigt, die andern fast gleich starke. Erheblich stärker als alle übrigen wirkt eine Lösung in Aether. Sehr geringe Wasserzusätze beschleunigten bei der ätherischen Lösung die Reaktion sehr, verlangsamten sie aber bei den Alkoholen.

Ueber den Einfluss von Katalysatoren bei der Oxydation von Oxalsäurelösungen arbeitete W. P. Jorissen und L. Th. Reicher²⁾. Sie wird in diffusum Lichte beschleunigt durch Schwefelsäure, Borsäure und Mangansulfat, Ferro-, Chrom-, Cero-, Ceri-, Thorium- und Erbium-sulfat, Natriumfluorid, Manganacetat, -butyrat, -benzoat, -oxalat. Kalium-, Magnesium- und Yttriumsulfat üben keinen merklichen Einfluss aus. Im Sonnenlichte befördern die Zersetzung Manganoxalat, -sulfat, -acetat, -butyrat und -benzoat (wenig). Die beschleunigende Wirkung wächst mit der Menge des Katalysators.

1) F. Zecchini, Gazz. chim. ital. **27**, I, 646, 1896.

2) W. P. Jorissen u. L. Th. Reicher, Zeitschr. physik. Ch. **31**, 142, 1899.

Verschiedenes bemerkenswerthes Verhalten des Wasserstoffs.

Je nach den Umständen wird Wasserstoff aus seiner Bindung mit Sauerstoff frei gemacht, oder bildet er mit Sauerstoff wieder Wasser.

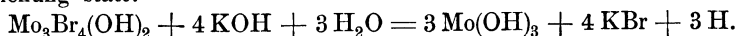
Wasserstoffentwicklung durch Einwirkung von Oxydulsalzen auf Wasser findet statt bei:

Kobalto-Cyankali¹⁾, $\text{Co}(\text{CN})_2$, 4 KCN;

Chromo-Chlorid¹⁾, CrCl_2 ;

Bromomolybdänhydroxyd²⁾, $\text{Mo}_3\text{Br}_4(\text{OH})_2$.

Die Umsetzung findet beim Bromomolybdänhydroxyd nach folgender Gleichung statt:



Die Wasserzersetzung durch Chromhydroxydul ist bereits von Moberg³⁾ und Péligot⁴⁾, die durch Chromchlorür von Berthelot⁵⁾ und Peters⁶⁾ beobachtet worden.

Versuch⁷⁾: Man bringt in den zur gasvolumetrischen Bestimmung der Salpetersäure benutzten Apparat ein Stück Chrom, kocht dasselbe mit Wasser, bis die Luft ausgetrieben ist. Dann wird aus dem Tropftrichter Salzsäure zugelassen. Als bald tritt eine stürmische Entwicklung von Wasserstoff ein, welcher in grossen Blasen in dem Messrohr aufsteigt. Sobald nach einigen Minuten alles Metall gelöst ist, und die Flüssigkeit eine schön blaue, an Kupfersulfat erinnernde Färbung angenommen hat, bricht diese Entwicklung plötzlich ab. Erhitzt man nun weiter, so steigen jetzt in dem Messrohr sehr fein vertheilte Bläschen empor, während die Farbe der Flüssigkeit rasch in Grün übergeht. Diese zweite, anfangs ziemlich lebhaft Gasentwicklung wird allmählich immer langsamer, so dass nach $\frac{3}{4}$ - bis einstündigem Kochen das Gesamtvolumen des aufgefangenen Wasserstoffs noch nicht drei Aequivalente beträgt. Auch beim Kochen von Chromoacetat und Chromocyankalium mit Wasser kann diese Wasserstoffentwicklung beobachtet werden.

Wasserstoff wirkt, wie Berthelot⁸⁾ ausführlicher untersuchte, auf Schwefelsäure reducirend, wobei sich H_2SO_3 bildet, dagegen wird Salpetersäure noch nicht bei 100° von Wasserstoff angegriffen. Verdünnte Salpetersäure bleibt ebenso unangegriffen; jedoch hört bei höheren

1) W. Manchot u. J. Herzog, Ber. **34**, 1742, 1901.

2) W. Muthmann u. W. Nagel, Ber. **31**, 2012, 1898.

3) Moberg, Journ. pr. Ch. **43**, 126.

4) Péligot, Jahresber. (Berzelius) **25**, 151, 307; Ann. de chim. et de phys. III, **12**, 528.

5) Berthelot, Compt. rend. **127**, 24, 1898.

6) Peters, Zeitschr. physik. Ch. **26**, 216.

7) W. Manchot u. J. Herzog, Ber. **34**, 1745, 1901.

8) Berthelot, Compt. rend. **127**, 27, 1898.

Temperaturen diese Unwirksamkeit bekanntlich auf. Zink und andere Metalle reduciren ja Salpetersäure leicht.

V. Meyer und M. von Recklinghausen¹⁾ machten die Beobachtung, dass Permanganatlösung durch Wasserstoffgas und Kohlenoxyd reducirt werden unter gleichzeitigem Freiwerden von Sauerstoff.

Oxydation der salpetrigen Säure.

Salpetrige Säure wird als ungesättigte Verbindung von Permanganat sehr leicht zur Salpetersäure oxydirt, aber salpetrigsaures Alkali widersteht der Oxydation. Andere ungesättigte Säuren zeigen nicht das gleiche Verhalten wie salpetrige Säure: schweflige Säure oder unterchlorige Säure z. B. werden in alkalischer wie in saurer Lösung leicht angegriffen. Wie ist dieser Unterschied zwischen salpetriger Säure und salpetrigsauren Salzen einerseits, schwefliger Säure und schwefligen sauren Salzen anderseits zu erklären?

Das salpetrigsaure Salz reagirt neutral und ist in der Lösung als NaNO_2 mehr oder weniger elektrolytisch dissociirt enthalten; das schwefligsaure Alkali dagegen reagirt alkalisch, wird von Wasser hydrolytisch gespalten und befindet sich in der Lösung zum Theil als $\text{HSO}_3\text{Na} + \text{NaOH}$. Salpetrige Säure, schweflige Säure und schwefligsaures Alkali enthalten Wasserstoff in reaktiver Stellung; dem salpetrigsauren Salz fehlt der Wasserstoff, und daher ist es gegen Permanganat beständig. Ebenso wie salpetrigsaures Alkali verhält sich Aethylnitrit, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.N.O.}^2)$

Verdrängungen bei den Halogenen.

Die Halogene verhalten sich bekanntlich derartig, dass Chlor das Brom und das Jod, sowie Brom das Jod aus seinen Verbindungen zu verdrängen vermag. Es erweckt also den Anschein, als sei das Chlor das reaktionsfähigste der Halogene, abgesehen von Fluor, das hier nicht in Betracht kommt. Dies ist jedoch nur bedingt richtig. So reagirt z. B. beim Vorhandensein von Chlor- und Bromwasserstoffsäure in einer wässrigen Phenollösung auf Zusatz von Kaliumbromat zuerst das freiwerdende Brom, während das Chlor viel träger einwirkt, und deshalb diese Methode zur quantitativen Bestimmung von Bromwasserstoffsäure neben Chlorwasserstoffsäure geeignet erscheint. Dagegen z. B. bei den Alkalisalzen und Silbersalzen der Halogene erfolgt die Verdrängung in der Reihenfolge J durch Br durch Cl³⁾. Bemerkt sei, dass Fluorsilber ebenfalls durch Chlor in Chlorsilber übergeführt wird.

1) V. Meyer u. M. v. Recklinghausen, Ber. **29**, 2549, 1896.

2) D. Vorländer, Ber. **34**, 1692, 1901.

3) Vgl. hierzu F. W. Küster, Zeitschr. anorg. Ch. **18**, 77, 1898, der diese Reaktion auch für die festen Alkalisalze feststellte.

Weiterhin möge hier erwähnt sein die Arbeit von M. Wildermann¹⁾ über den Austausch von Chlor, Brom und Jod zwischen anorganischen und organischen Halogenverbindungen, wobei sich ergab, dass die Jodide von Ag, Pb, Sn, As, Sb, Hg mit den organischen Bromverbindungen der aliphatischen Reihe ihre Halogene austauschen, und dass sich da, wo kein Jodadditionsprodukt möglich ist, wie bei Isobutylen und Isoamylen, Jod ausscheidet.

Ueber den Austausch zwischen den Jodderivaten des Methans mit Zinnchlorid machte G. Gustavson²⁾ die Mittheilung, dass nach 7jähriger Reaktionsdauer im System $4 \text{CHJ}_3 + 3 \text{SnCl}_4$ keine Reaktion stattgefunden hatte; dagegen waren in den Systemen $2 \text{CH}_2\text{J}_2 + \text{SnCl}_4$ und $4 \text{CH}_3\text{J} + \text{SnCl}_4$ 1,2 0/0 und 33,93 0/0 Chlor durch Jod ersetzt worden.

Verdrängungen in der Schwefel-, Selen- und Tellurgruppe.

Dieselben sind besonders von F. Krafft³⁾ im Vereine mit seinen Schülern untersucht worden. Von den erhaltenen Resultaten seien folgende mitgetheilt:

Beim Erhitzen von Diphenylselenid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeC}_6\text{H}_5$, mit der äquivalenten Menge Schwefel bildet sich Diphenylsulfid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SC}_6\text{H}_5$, und das Selen wird fast völlig ausgeschieden.

Diphenyltellurid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{TeC}_6\text{H}_5$, verhält sich gegen Schwefel ebenso.

Diphenylsulfid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SC}_6\text{H}_5$, wird selbst nach tagelangem Erhitzen beim Durchleiten von Sauerstoff nicht merklich angegriffen; jedenfalls liess sich Diphenyläther, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5$, nicht nachweisen.

Dagegen liefert Diphenyläther beim Erhitzen mit Schwefel Diphenylsulfid.

Selendioxyd, SeO_2 , wird durch Schwefel in Schwefeldioxyd übergeführt, Selensäure, H_2SeO_4 , in Schwefelsäure, wobei noch an die bekannte Reducirbarkeit der Selensäure durch Salzsäure, sowie an die Reducirbarkeit der selenigen Säure durch schwefelige Säure erinnert sei.

Bei diesen Verdrängungen spielt wahrscheinlich die Bildung gewisser Zwischenverbindungen eine Rolle, in betreff derer auf das Original verwiesen werden muss.

Die Affinität von Schwefel, Selen, Tellur zu den Halogenen nimmt mit steigendem Atomgewicht zu. So dissociirt z. B. SCl_4 sehr leicht, SeCl_4 zerlegt sich erst bei 218° , und TeCl_4 ist sogar noch beständig bei 450° ; während SeBr_4 sich bei 80° zersetzt, findet das bei TeBr_4 bei 420° noch nicht statt.

1) M. Wildermann, Zeitschr. physik. Ch. **9**, 12, 1892.

2) G. Gustavson, Journ. russ. Ges. **1**, 257, 1891.

3) F. Krafft u. R. E. Lyons, Ber. **27**, 1772, 1894; F. Krafft u. O. Steiner Ber. **34**, 560, 1901.

Dementsprechend wird Schwefel aus seinen Halogenverbindungen leicht durch Selen und Tellur verdrängt.

Verdrängungen in der Phosphor-Arsen-Antimongruppe.

Die Untersuchungen von F. Krafft und R. Neumann¹⁾ ergaben, dass bei den Verbindungen dieser relativ positiven Elemente mit dem negativen Sauerstoff, Schwefel oder Chlor das positivere Arsen den Phosphor und das noch positivere Antimon das Arsen aus den Oxyden, Sulfiden und Chloriden verdrängt.

Ein umgekehrtes Verhalten zeigt sich, wenn man die Einwirkung des Phosphors und seiner Homologen auf die Phenylverbindungen vor sich gehen lässt. So wird aus dem Triphenylstibin das Antimon leicht durch Arsen verdrängt, während das Triphenylarsin sich beim Erhitzen mit Phosphor in Triphenylphosphin umwandelt.

„Ohne allzu grosses Gewicht auf eine einseitige Formulirung der Beziehungen auf diesem Gebiete zu legen, kann man vorläufig doch sagen: Von einer Anzahl möglicher Verbindungen ist stets diejenige die beständigere, welche aus dem elektropositivsten Radikal der elektropositiveren Gruppe mit dem elektro-negativsten der negativeren Gruppe gebildet wird.“

Metallverdrängungen.

Hinsichtlich der gegenseitigen Verdrängung der Metalle gilt die Ritter'sche Spannungsreihe, nach welcher sich die Metalle in eine solche Reihe anordnen lassen, dass bei der Berührung des vorhergehenden mit dem nachfolgenden das erstere elektronegativer, das zweite elektropositiver geladen wird. Das nachfolgende Metall wird also durch das vorhergehende aus seinen Salzlösungen ausgeschieden:

Es folgen sich hierbei:

Zn	Fe	As	Pt	Ag
Pb	Ei	Cu	Au	C.
Sn	Co	Sb	Hg	

Diese Reihenfolge gilt nicht für alle Salzlösungen gleichmässig. Sie erfährt vielmehr für einige und namentlich für solche, die Doppelsalze enthalten, eine Verschiebung. Ueber die näheren Umstände wird später noch ausführlicher berichtet.

Einfluss der Salzbildung auf die Verseifung von Amidn und Estern durch Alkalien.

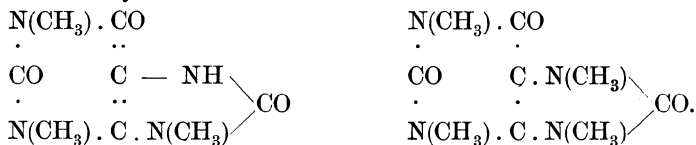
Hierüber hat E. Fischer²⁾ eine Arbeit veröffentlicht, deren Ergebnis folgendes ist:

¹⁾ F. Krafft u. R. Neumann, Ber. **34**, 565, 1901.

²⁾ E. Fischer, Ber. **31**, 3266, 1898.

„Während das Xanthin stundenlang mit überschüssigem Alkali ohne merkliche Veränderung gekocht werden kann, ist das Trimethylxanthin, das Kaffein, gegen Basen sehr empfindlich. Durch Erwärmen mit Barytwasser oder verdünnten Alkalien oder selbst durch längeres Schütteln mit letzterem wird es total zersetzt, wobei als erstes Produkt die von Maly und Andreasch aufgefundene Kaffeidinkarbonsäure und daraus dann weiter durch Abspaltung von Kohlensäure das Kaffeidin entsteht. Diese Reaktion ist nichts anderes als die Verseifung einer Säureamidgruppe im Alloxankern des Moleküls. Die gleiche Erscheinung hat E. Fischer bei der neutralen Tetramethylharnsäure beobachtet. Dieselbe wird ebenfalls, im Gegensatz zu der in alkalischer Lösung sehr beständigen Harnsäure, schon bei gewöhnlicher Temperatur von Alkali zerlegt, wobei wiederum in dem Alloxankern eine Spaltung durch Verseifung eintritt und ein wahrscheinlich dem Kaffeidin analoges Produkt, das Tetramethylureidin, entsteht.“¹⁾

„Die weitere Verfolgung dieser Erfahrung hat in der Puringruppe zu der Ueberzeugung geführt, dass die Verseifbarkeit von Säureamidgruppen durch Alkali ausserordentlich viel rascher stattfindet, wenn das System neutral ist mit andern Worten, dass Salzbildung jene Verseifbarkeit erschwert. Die Empfindlichkeit schreitet fort mit der Zahl der eingetretenen Methylgruppen. Noch mehr ist sie aber durch deren Stellung beeinflusst, wie der Vergleich der isomeren Dimethyl- und insbesondere der Trimethyl-Harnsäure zeigt. Die empfindlichste von allen ist die 1.3.9-Trimethylharnsäure.“

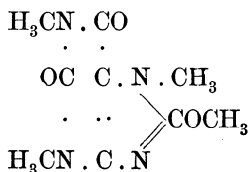


1.3.9-Trimethylharnsäure.

Tetramethylharnsäure.

„Denn sie war schon nach einstündigem Erhitzen zum grössten Theil zerstört. Trotzdem wird auch diese noch bei weitem übertroffen von der Tetramethylharnsäure, wie namentlich der Vergleich in dem Verhalten gegen Alkali bei gewöhnlicher Temperatur beweist.“

Das mit der Tetramethylharnsäure isomere Methoxykaffein, welches eine Laktimgruppe



¹⁾ E. Fischer, Ber. **30**, 3013, 1895.

enthält, wird ebenfalls, jedoch im Gegensatz zu dem nahe verwandten Hydroxylkaffein von warmem Alkali sehr rasch zerstört.

Bei den Dioxypurinen (Xanthinen) und bei den Monoxy-purinen (Hypoxanthinen) liegen die Verhältnisse ebenso. Auch hier sind die beiden neutralen Verbindungen, das Kaffein und das Dimethylhypoxanthin, gegen Alkali ausserordentlich viel empfindlicher, als die unvollkommen methylirten und deshalb sauren Substanzen, und auch hier macht sich, wenigstens in der Xanthinreihe, eine stufenweise Veränderung der Stabilität mit der Anzahl der Methylgruppen bemerkbar. Selbst bei dem Guanin, wo durch den Einfluss der Amidogruppe der elektronegative Charakter des Alkalis ebenfalls stark vermindert ist, bemerkt man bei der neutralen Dimethylverbindung noch eine ziemlich schnelle Zerstörung, während das Guanin und das Methylguanin unter denselben Bedingungen kaum angegriffen werden.

„Aehnliche Resultate ergeben die gechlorten Purine, bei denen das Alkali entweder Halogen ablösend oder hydrolytisch spaltend wirken kann. Bei den Trichlorpurinen tritt nur die erstere Reaktion ein. Dass auch sie durch die Salzbildung beeinflusst wird, zeigt der Vergleich des sauren Trichlorpurins mit den neutralen Methyltrichlorpurinen. Das erstere bildet leicht lösliche Alkalisalze, welche von überschüssiger Lauge bei gewöhnlicher Temperatur kaum verändert werden, und selbst bei 100° die mehrstündige Einwirkung nöthig, um das in Stellung 6 befindliche Chloratom abzuspalten¹⁾. Im Gegensatz dazu wird das neutrale 7 Methyltrichlorpurin schon durch blosses Schütteln mit Normalkalilauge im Laufe von drei Stunden völlig gelöst, indem es ein Chlor gegen Hydroxyl austauscht, und bei 100° erfolgt das Gleiche schon innerhalb einiger Minuten.²⁾ Das 9-Methyltrichlorpurin ist zwar bei gewöhnlicher Temperatur, zum Theil wohl wegen seiner Unlöslichkeit, ziemlich beständig, wird aber bei 100° von Normalkalilauge auch innerhalb einiger Minuten unter Abspaltung von einem Chloratom gelöst. Das Gleiche wiederholt sich bei den 8-Oxydichlorpurinen.“

Weitere Beispiele sind:

Bromxanthin wird kaum angegriffen, Bromtheobromin langsam, Bromkaffein ist gegen Alkali sehr empfindlich.

Cyanursäure wird beim Erhitzen zersetzt, Trimethylisocyanurat bereits in der Kälte.

Salicylamid und Salicylsäuremethylester zeigen grössere Beständigkeit als das neutrale Methylsalicylamid bzw. der Methylsalicylsäureester. Ebenso verhalten sich p-Oxybenzoësäuremethylester und Anissäuremethylester.

1) E. Fischer, Ber. **30**, 2227, 1897.

2) E. Fischer, Ber. **30**, 1847, 1897.

Acetessigester wird bei 0° langsamer zersetzt als Dimethylacetessigester.

Aehnlich verhalten sich Hippursäure, $C_6H_5 \cdot CONHCH_2COOH$, und Benzoylmethylamid, $C_6H_5CONHCH_3$.

Acetonitril wird viel rascher zersetzt als Cyankalium, und Chloralhydrat wird leichter gespalten als Trichloressigsäure. Dass man aber bei dieser Verallgemeinerung nicht zu weit gehen darf, beweist anderseits das Verhalten des Chloracetals $ClCH_2CH(OC_2H_5)_2$, welches das Halogen an Alkalien viel schwerer abgibt als der Chloraldehyd oder die Chloressigsäure.

„Ob und wie weit diese Erscheinung mit thermischen Verhältnissen zusammenhängt, lässt sich zur Zeit leider nicht übersehen.“ Aber selbst wenn dies der Fall wäre, so ist der tiefere Grund hauptsächlich in räumlichen Verhältnissen zu suchen.

2. Abhängigkeit der Reaktionen von räumlichen Verhältnissen.

Allgemeines.

Wie schon an mehreren Beispielen gezeigt worden ist, hängt die Grösse der chemischen Verwandtschaft vielfach von der räumlichen Anordnung der Atome in den Molekülen ab. So konnten die verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse bei den Säuren der Bernsteinsäurereihe auf die Konfiguration derselben zurückgeführt werden. Die Bildung von Kohlenoxyd bezw. Kohlendioxyd zeigte sich in hohem Maasse abhängig von den Schwingungen zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff. Wir können auch z. B. die Reaktionslosigkeit von Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur bezw. die äusserst geringfügige Reaktionsgeschwindigkeit darauf zurückführen, dass die Konfiguration, d. h. auch zugleich die Atombewegungen in Wasserstoff- bezw. Sauerstoffmolekül unter gewöhnlichen Umständen derartige sind, dass eine Einwirkung unmöglich ist.

Bei der Mannigfaltigkeit der eintretenden Verhältnisse ist es, trotzdem schon eine grosse Zahl von hierher gehörigen Beobachtungen zur Verfügung steht, nicht möglich, jetzt schon allgemeine Gesetzmässigkeiten aufzufinden. Zumal bei den anorganischen Verbindungen ist dies infolge der noch nicht erfolgten Feststellung der Atomform der meisten Elemente bis jetzt unmöglich. Grössere Anhaltspunkte ergeben sich schon bei den organischen Verbindungen, deren Systematik gut begründet und durchgeführt ist. Bei den organischen Verbindungen sind viele Beispiele der Beeinflussung von chemischer Reaktion und Konfiguration vorhanden. Von Bischoff¹⁾, der sich neben andern Forschern speciell mit diesem Thema

1) C. A. Bischoff, Ber. **23**, 623, 1890.

in weitgehendem Maasse beschäftigte, ist die sog. dynamische Hypothese aufgestellt worden, die folgendermassen lautet:

„Von zwei möglichen Gebilden entsteht ceter. par. das in grösserer Menge, welches für die betreffenden Versuchsbedingungen den Molekularbestandtheilen die möglichst freien Schwingungen gestattet.“

Nachstehend seien noch verschiedene Beispiele für die Wirkung der räumlichen Anordnung auf die chemischen Umsetzungen gegeben. (Vgl. auch Bd. I.)

Anhydridbildung substituierter Bernsteinsäuren und ähnliche Reaktionen.

In einer Abhandlung: „Beiträge zur Theorie der Anhydridbildung substituierter Bernsteinsäuren“ wies Bischoff¹⁾ auf den Einfluss hin, welchen Alkylgruppen auf die zunehmende Leichtigkeit des intramolekularen Wasseraustritts ausüben. „Die Gruppen, welche die Elemente des Wassers enthalten, Hydroxyle oder Karboxyle, sind in den Anfangsgliedern homologer Reihen von einander weiter entfernt als in den höheren Homologen. In letzteren sind die von den Hydroxylgruppen beanspruchten Plätze innerhalb der Molekel nicht mehr vorhanden; so erklärt es sich, dass die Xeronsäure und Pyrocinchonsäure nur in der Anhydridform existiren, so erklärt sich ferner der verschieden leichte Uebergang der Homologen der Lävulinsäure in Laktone, der substituirten Bernsteinsäuren in ihre Anhydride. Wenn in allen diesen Fällen der Ersatz von Wasserstoff durch Alkylgruppen eine Verkürzung der relativen Abstände der Hydroxyl bindenden Kohlenstoffatome von einander verursacht, so lässt sich die zur Wasserbildung drängende Reaktion der einander räumlich näher gebrachten Hydroxyle daraus erklären, dass dieselben bei der intramolekularen Bewegung gegen einander stossen. Diese Stösse werden mit der Zunahme der Energie (Wärmezufuhr von aussen) zahlreicher; die Anhydridbildung vollzieht sich leichter bei höherer Temperatur.“

Viele von Bischoff weiterhin ausgeführten Untersuchungen lassen diese Hypothese als völlig gerechtfertigt erscheinen.

Wie sehr die Reaktionsgeschwindigkeit von der Platzfrage abhängig ist, ergeben die Untersuchungen von Ed. Hjelt²⁾ über die Anhydridbildung bei Säuren der Bernsteinsäuregruppe. Unter Anwendung gleicher Versuchsbedingungen erhielt er folgende Werthe:

Brenzweinsäure	14,1	0/0	anhydrisirte Säure.
Aethylbernsteinsäure	14,5	„	„
n. Propylbernsteinsäure	16,6	„	„

1) C. A. Bischoff, Ber. **23**, 620.

2) Ed. Hjelt, Ber. **26**, 1925, 1893.

Isopropylbernsteinsäure	29,6	%	anhydrierte Säure.
Dimethylbernsteinsäure (unsymmetrisch)	36,7	„	„

Diese sämtlichen Säuren wurden bei 160° C. untersucht. Für die Phenylbernsteinsäure, die bei 167° C. schmilzt, wurde eine etwas höhere Temperatur gewählt, nämlich 170° C. Sie wurde bei dieser Temperatur mit Brenzweinsäure verglichen.

Brenzweinsäure	im Mittel	18,95	%	anhydrierte Säure.
Phenylbernsteinsäure „	„	13,9	„	„

Werden die untersuchten Säuren mit Berücksichtigung der bei 200° C. gemachten Versuche nach zunehmender Neigung zur Anhydridbildung geordnet, so erhält man folgende Reihe: Bernsteinsäure, Phenyl-, Methyl- und Aethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, Dimethylbernsteinsäure, Phtalsäure.

„Vergleicht man diese Resultate mit den bei den p-Oxysäuren erhaltenen, so zeigt sich gute Uebereinstimmung, obgleich die Radikale infolge ihrer Lage im Molekül bei diesen überhaupt stärker wirken. Auch hier hat die unsubstituierte Säure die geringste Neigung zur Wasserabspaltung. Von den Radikalen wirkt Phenyl am schwächsten, dann Methyl. Auffallend ist auch hier der starke Einfluss des sekundären Propyls im Vergleich mit dem des primären. Diese Erscheinung scheint allgemeiner Natur zu sein, denn sie ist auch von Hantzsch und Miolati¹⁾ bei ihren interessanten Untersuchungen über die Anhydrisierung der Oximidosäuren beobachtet worden. Am leichtesten wird Phtalsäure anhydriert in vollständiger Uebereinstimmung mit der grossen Geschwindigkeit der Laktombildung aus Oxymethylbenzoësäure.“

Die Ursache dieser Erscheinung ist also darin zu suchen, dass die Kohlenwasserstoffradikale eine Veränderung der fumaroiden Konfiguration in eine der maleinoiden sich mehr nähernde hervorrufen. Zu bemerken ist besonders, dass die Verzweigung der Kohlenstoffkette durch Eintritt von Isopropyl und zwei Methylen die Neigung zur Anhydridbildung stark beeinflusst, wie dies ja auch die Konfiguration der betreffenden Säuren zeigen würde. Zu einem ähnlichen Ergebniss hinsichtlich der Vermehrung der Reaktionsgeschwindigkeit kam P. N. Evans²⁾ bei seinen Untersuchungen über die Abspaltungsgeschwindigkeiten von Chlorwasserstoff aus Chlorhydrinen, indem er beobachtete, dass z. B. die Einführung von Methylgruppen in Aethylenchlorhydrin die Reaktionsgeschwindigkeit sehr erhöht.

1) Hantzsch u. Miolati, Zeitschr. phys. Ch. **11**, 737.

2) P. N. Evans, Zeitschr. physik. Ch. **7**, 4, 1891.

Verhältniss des Hydroxyls zu den andern Radikalen in den unsymmetrischen Oximen.

Von Interesse ist auch noch eine Abhandlung von Hantzsch¹⁾, die das Verhältniss des Hydroxyls zu den beiden, in den unsymmetrischen Oximen vorhandenen Radikalen x und y aufklärt.



Er stellt als ersten derartigen Versuch folgende nur auf annähernde Giltigkeit Anspruch machende Tabelle auf:

- | | |
|---|--|
| 1. CH ₂ COOH, | 6. C ₆ H ₅ CO, |
| 2. CH ₂ CH ₂ COOH, | 7. C ₆ H ₄ x (ortho), |
| 3. COOH, | 8. C ₄ H ₃ S(C ₄ H ₃ O), |
| 4. C ₆ H ₅ , | 9. C _n H _{2n+1} , |
| 5. C ₆ H ₄ x (m- oder p). | 10. CH ₃ . |

Der schärfste Gegensatz besteht also zwischen dem das Hydroxyl am meisten „abstossenden“ Methyl und dem es am stärksten „anziehenden“ karboxylirten Methyl CH₂COOH. Als Ursache dieser Abstossung nimmt Hantzsch an, dass ausser den elektrischen Gegensätzen auch die räumlichen Dimensionen der Atome bezw. Atomgruppen in Bezug auf die von Bischoff betonte Platzfrage zu berücksichtigen seien.

Ich will hier nur auf einige Gruppen näher eingehen. Wie die Konfiguration der Verbindung

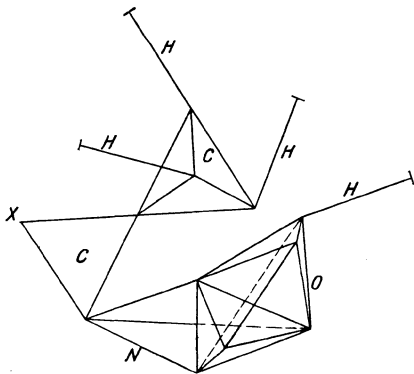
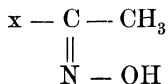


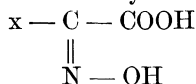
Fig. 11.



zeigt, vermögen die Wasserstoffatome des Methyls das Wasserstoffatom

1) A. Hantzsch, Ber. **25**, 2164, 1892. Band I, S. 600—602.

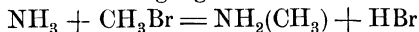
des Hydroxyls in seinen Bewegungen zu stören. Ersetzen wir eines der Wasserstoffatome des Methyls durch eine Alkylgruppe, so ist der störende Einfluss schon geringer, da die Wasserstoffatome des eingetretenen Alkyls schon weiter entfernt sind. Das Gleiche gilt von dem Wasserstoffatom der Karboxylgruppe, die an CH_2 gebunden ist. Da die Bewegungen der einzelnen Atome bei einer Lagerung am wenigsten Kollisionen ausgesetzt sind, bei welcher die Wasserstoffatome der CH_2COOH -Gruppe dem NOH abgewandt, dagegen die Gruppe COOH zugewandt ist, so werden die schwingenden Atome durch eventuelle Stösse schon diese Lagerung hervorgerufen. Das direkt angelagerte Karboxyl der Verbindung



liegt wieder näher als das der vorher erwähnten; demgemäss werden Kollisionen um so leichter stattfinden.

Bildungsgeschwindigkeit der Amine und der Alkylammoniumsalze.

Diesen Gegenstand behandelt eine Arbeit von N. Menshutkin¹⁾. Er benutzte hierbei die Methode von A. W. Hofmann, nämlich die Einwirkung der Halogenalkyle auf Ammoniak und Amine, welche sämtliche Verbindungen darzustellen erlaubt. Die Versuche wurden alle mit Bromalkylen ausgeführt, welche in Quantitäten von 1 Mol. auf 2 Mol. Amin genommen und in Gegenwart von 15 Vol. Benzol auf 1 Vol. der Mischung der reagirenden Substanzen bei 100° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt wurden. Der Vorgang verläuft nach folgender Gleichung:



u. s. w.

Nach erfolgter Reaktion wurde der Reaktionsverlauf durch Titration der gebildeten Bromwasserstoffsäure nach Mohr ermittelt.

Da wir es bei diesem Vorgang mit einer dimolekularen Reaktion zu thun haben, gilt die entsprechende Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = (A - x)(B - x)c;$$

und da in den betreffenden Versuchen $A = 2B$ ist, so erhalten wir:

$$c = \log \frac{A - \frac{x}{2}}{A - x} \frac{1}{t}.$$

Die Untersuchung wurde von folgenden Gesichtspunkten aus durchgeführt: 1. in betreff des Einflusses der Anzahl der Ketten auf die Ge-

1) M. Menshutkin, Ber. **28**, 1398, 1895; Zeitschr. physik. Ch. **17**, 227, 1895; vgl. auch Journ. russ. phys. chem. Ges. (1), **32**, 29, 35, 40, 46, 1900.

schwindigkeit der Bildung der Amine; 2. hinsichtlich des Einflusses der chemischen Struktur der Ketten auf die Fähigkeit der Amine, sich mit den Halogenalkylen zu vereinigen. Nur der erste Theil der Untersuchung ist bis jetzt publicirt worden.

In der folgenden Tabelle sind die Konstanten $\times 10^6$ der Bildungsgeschwindigkeit verschiedener Amine wiedergegeben, wie sie bei Einwirkung desselben Bromalkyls erhalten wurden; sie sind nach der Reaktionsgeschwindigkeit geordnet:

	I.		II.		
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	+	$\text{CH}_3\text{Br} = 59954$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	+	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Br} = 34263$
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	+	" = 47437	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	+	" = 30833
$(\text{CH}_3)\text{NH}_2$	+	" = 31910	$(\text{CH}_3)\text{NH}_2$	+	" = 8302
$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$	+	" = 19377	$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$	+	" = 3807
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	+	" = 16886	$(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NH}_2$	+	" = 3783
$(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NH}_2$	+	" = 15215	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	+	" = 2910
$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	+	" = 10264	NH_3	+	" = 1380
NH_3	+	" = 5471	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	+	" = 757
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	+	" = 5380			
	III.		IV.		
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	+	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = 1534$	$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$	+	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Br} = 65$
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	+	" = 1053	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)$	+	" = 60
$(\text{CH}_3)\text{NH}_2$	+	" = 490	NH_3	+	" = 44
$(\text{C}_3\text{H}_5)\text{NH}_2$	+	" = 214	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	+	" = 21
$(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NH}_2$	+	" = 184	$(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$	+	" = 0,5.
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	+	" = 182			
NH_3	+	" = 124			
$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	+	" = 101			
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	+	" = 30			

Hieraus ergibt sich, dass Bromäthyl und Bromallyl die grössten Geschwindigkeiten ergeben; und am raschesten Dimethylanilin und Trimethylamin reagiren. Bemerkenswerth ist die geringe Reaktionsfähigkeit von Ammoniak, welches erst vor Dipropyl- und Triäthylamin rangirt. Im übrigen zeigen die Amine überall die gleiche Reihenfolge. Es lassen sich drei Typen unterscheiden:

Erster Typus. Das Minimum der Geschwindigkeit entspricht der Bildung des primären Amins, das Maximum der Bildung des tertiären Amins oder dem Alkylammoniumsalz. Hierfür sind die Methylamine der beste Typus.

Zweiter Typus. Das Maximum der Geschwindigkeit fällt auf die Bildung des sekundären Amins. Beispiele sind Aethyl- und Propyl-

amine, und von den gemischten Aminen gehören zu diesem Typus alle diejenigen, die durch Einwirkungen von Bromalkylen, Methylbromid nicht ausgenommen, auf die Amine des zweiten Typus entstehen.

Dritter Typus. Das Maximum der Geschwindigkeit ist schon bei der Bildung des primären Amins erreicht; die Geschwindigkeit fällt sodann und erreicht das Minimum bei der Bildung der quaternären Ammoniumverbindungen.

„Die Substitution des ersten Wasserstoffatoms im Ammoniak durch Methyl hat eine enorme Steigerung der Geschwindigkeit = 25439 zur Folge: die Kette $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ übt bei der nämlichen Substitution keine Wirkung aus. Kohlenstoffreiche oder durch gewisse Strukturverhältnisse ausgezeichnete Ketten können beim Eintritt die Geschwindigkeit der Verbindung der Amine mit den Bromalkylen verzögern. Ein solches Verhalten der Kette hat zur Folge, dass die Bildungsgeschwindigkeit der Amine in der Weise sich gestalten muss, dass sie den oben gefundenen empirischen Regelmässigkeiten entspricht.

1. Hat die in das Ammoniak eingeführte Kohlenstoffkette die Fähigkeit des Stickstoffatoms, sich mit den Bromüren zu vereinigen, vergrössert, so wird durch Einführung solcher Ketten die Verbindungsfähigkeit immer grösser, und das Maximum der Geschwindigkeit muss auf die Bildung des tertiären Amins fallen, bei der Substitution aller drei Wasserstoffatome des Ammoniaks. Die Vergrösserung der Bildungsgeschwindigkeit mit der Anzahl der Ketten entspricht dem oben aufgestellten Typus der Amine.

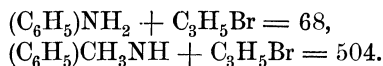
2. Ist der Einfluss der Kette auf die Vergrösserung der Geschwindigkeit gering, so ist ihre Wirkung bei der Substitution des zweiten Wasserstoffatoms des Ammoniaks schon erschöpft; ein unbedeutendes Maximum wird man bei der Bildung der sekundären Amine sehen. Es ist dies der zweite Typus der Amine.

3. Wird von der eintretenden Kette die Geschwindigkeit der Vereinigung des Stickstoffatoms mit den Bromalkylen herabgedrückt, so ist das Maximum der Geschwindigkeit bei der Bildung des primären Amins und das Maximum bei der Bildung der Alkylammoniumverbindungen zu suchen. Das sind die Merkmale des dritten Typus der Amine.“

„Bei den diesem letzteren Typus angehörenden Aminen werden wir selten alle die Formen der Amine entwickelt finden. Je stärker die Kette die Bildungsgeschwindigkeit der Amine verringert, desto eher tritt ein Verschwinden der komplexeren Formen der Amine ein; zunächst verschwinden die Ammoniumverbindungen, sodann die tertiären, endlich die sekundären Amine. Etwas länger bleibt die Fähigkeit schwacher Basen, sich mit den Säuren zu verbinden und nur in dieser Form die Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffs zu geben; es kann aber auch diese Eigenschaft abgehen, und es giebt Amine, die

mit so stark deprimierend wirkenden Ketten versehen sind, dass sie sogar Salze zu bilden nicht im stande sind. Anilin ist eine schwache Base, Diphenylamin giebt nur wenig Salze, Triphenylamin ist mit den Säuren nicht verbunden und Tetraphenylammoniumverbindungen existiren nicht. Solche die Bildungsgeschwindigkeit der Amine stark deprimirenden Ketten sind betreffs ihrer Wirkung den sauerstoffhaltigen Ketten, wie sie uns z. B. die Säureamide zeigen, zu vergleichen. Acetamid CH_3CONH_2 ist kaum im stande, Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffs zu geben.“

„Den schwach basischen Aminen oder Säureamiden kann die Fähigkeit, Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffs einzugehen, wiedergegeben werden durch Einführung der Geschwindigkeit erregenden Ketten, wie z. B. Methyl und dgl. mehr. Die Einführung des Methyls in Anilin verzehnfacht die Geschwindigkeit der Vereinigung derselben mit den Bromüren:



„Bei dem weitem Eintritt des Methyls in Anilin finden wir wieder die Ammoniumverbindungen wie z. B.



vor. Durch Einführung des Piperidinrestes in das Acetamid bekommt man das Acetyl piperidin, $\text{CH}_3\text{CO.N:C}_5\text{H}_{10}$, welches verhältnissmässig stabile Salze giebt.“

Im Anschlusse hieran hat E. Wedekind¹⁾ Untersuchungen ausgeführt, die das Resultat ergeben, dass, während Phenylgruppen einen mit ihrer Zahl wachsenden spezifischen Einfluss ausüben, fette Radikale mit zunehmender Kohlenstoffzahl und beginnender Verzweigung der Kohlenstoffketten (Isoalkyle) das Vermögen, quaternäre Ammoniumverbindungen zu bilden, ausserordentlich schnell herabsetzen. Dies wurde in einer Versuchsreihe festgestellt, in der Dimethylanilin als tertiäre Base zu Grunde gelegt war und die Radikale Methyl, Aethyl, Allyl, Normalpropyl, Isopropyl, Normalbutyl, Isobutyl, Isoamyl und Benzyl in Gestalt ihrer Jodide zum Vergleiche herangezogen wurden.

Aus den Versuchen ergibt sich, dass Methyl und Aethyl einander dynamisch sehr nahe stehen, während Methyl und Aethyl sich durch eine Differenz von 74 0/0 unterscheiden. Sehr verschieden verhalten sich Propyljodid, $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$, und Allyljodid, $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$, in gleicher Weise wie bei den Versuchen von Menschutkin, dagegen verhalten sich Benzyljodid und

1) E. Wedekind, Ber. **32**, 511, 1899. Habilitationsschrift: Zur Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffatoms Leipzig 1899. Liebigs Ann. **318**, 90 u. 117, 1901.

Methyljodid ähnlich. Grössere Unterschiede sind noch zwischen Propyljodid und Isopropyljodid (23 %) und zwischen Butyljodid und Isobutyljodid (ca. 16 %) vorhanden.

Es dürfte bei einer grossen Zahl der hier mitgetheilten Fälle jetzt schon nicht schwer sein, die entsprechende stereochemische Begründung zu finden; für die übrigen wird man auch noch dazu gelangen. Allerdings kann ich nicht anerkennen, dass die von Bischoff für das Stickstoffatom gegebene Pyramidenform diesen Anforderungen am besten gerecht wird, sondern nur die von mir gegebene, wie sie in Band I näher erläutert wurde.

3. Orientirende Wirkung.

Allgemeines.

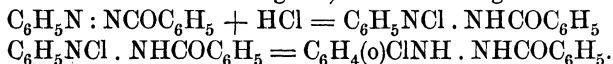
Wohl bei allen Reaktionen, bei denen ein Substituent neu in ein Molekül an Stelle eines andern Atoms oder einer Gruppe eintritt, übt das Vorhandensein des einen oder andern Atoms oder einer Gruppe einen Einfluss hinsichtlich des Ortes aus, an welchem die Substitution erfolgt. Bei Additionen dagegen kommt meist nur das Vorhandensein von freien oder halb gesättigten Haupt- oder Nebenvalenzen in Frage, um den Ort der etwaigen Anlagerung zu bestimmen.

Bei Substitutionen haben wir es also häufig mit einem orientirenden Einfluss der vorhandenen Atome oder Gruppen zu thun. Doch auch bei Reaktionen, die die Hinwegnahme einer Gruppe oder bestimmter Atome bewirken, zeigt sich diese orientirende Wirkung. Wir können demgemäss unterscheiden zwischen orientirender Wirkung bei Subtraktionen und einer solchen bei Substitutionen.

Eine orientirende Wirkung zeigt sich vielfach bei Benzolderivaten in auffallender Weise, indem einerseits nur o- und p-Derivate und andererseits wieder nur m-Derivate entstehen. Eine ausführliche Besprechung findet sich in Band I, sowie in meinem Buche: Die physikalischen und chemischen Methoden der quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen, Berlin, Springer 1902.

Vielfach ist eine direkte Anlagerung des neu eintretenden Substituenten an die orientirende Gruppe nachweisbar. Nach dieser Anlagerung überträgt dann die orientirende Gruppe den Substituenten an den ihm zukommenden Platz im Kern. Solche Anlagerungen sind nachgewiesen bei der Bromirung von Phenol, bei der Chlorirung, Bromirung und Nitrirung von Anilin.¹⁾

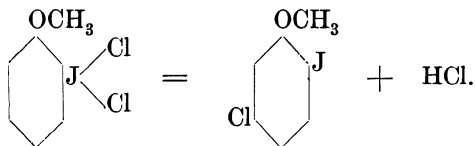
A. Hantzsch und N. Singer²⁾ erwähnen folgendes Beispiel:



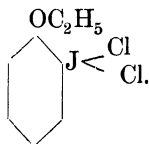
¹⁾ Vgl. F. D. Chattaway, K. J. P. Orton u. R. C. F. Evaus, Ber. **32**, 3573, 1899; **33**, 3057, 1900.

²⁾ A. Hantzsch u. M. Singer, Ber. **30**, 319, 1897.

Wie P. Jannasch und W. Hinterskirch¹⁾ gefunden haben, wandelt sich das Jodidchlorid des Jodanisols beim Stehen um nach folgender Gleichung:



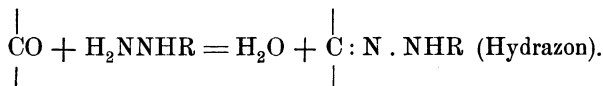
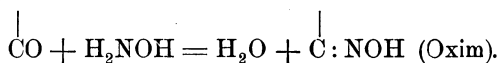
Ebenso verhält sich das Jodidchlorid des Jodphenetols²⁾



Ausbleiben von Reaktionen infolge hindernder Wirkung von Substituenten.

Bereits im I. Bande S. 491—505 sind einige hierher gehörige Beispiele wie z. B. die durch V. Meyer's Estergesetz u. s. w. gekennzeichneten Reaktionen ausführlich behandelt worden. Weiterhin seien folgende erwähnt:

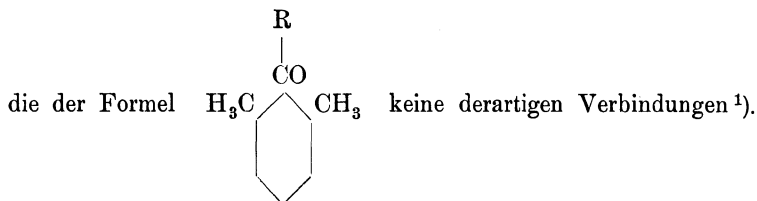
Ketone, d. s. Körper, welche die Gruppe CO in Verbindung mit zwei Alkylgruppen enthalten, liefern mit Hydroxylamin oder einem Hydrazin zusammengebracht die entsprechenden Verbindungen, Oxime und Hydrazone. Diese Reaktionen lassen sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:



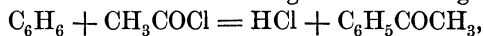
Auch Ketone der Formel $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$ verhalten sich so, dagegen liefern

²⁾ P. Jannasch u. W. Hinterskirch, Ber. **31**, 1710, 1898.

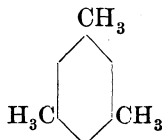
³⁾ P. Jannasch u. M. Naphtali, Ber. **31**, 1714, 1898.



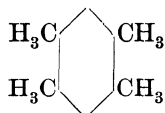
Bei aromatischen Kohlenwasserstoffen¹⁾ erleichtert das Vorhandensein von Methylgruppen die Aufnahme der Acetylgruppe nach dem Friedel-Crafts'schen Verfahren, welches auf der Einwirkung von Säurechloriden auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Chloraluminium beruht und nachfolgende Gleichung verlangt:



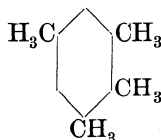
wobei das Aluminiumchlorid als Kontaktkörper wirkt. Diese Reaktion gestattet, in das Benzol eine, niemals aber mehrere Acetylgruppen einzuführen. Dies ist jedoch der Fall, wenn die aufgenommene Acetylgruppe von zwei Methylgruppen umgeben ist. Dieselbe ermöglicht noch die Aufnahme einer zweiten Acetylgruppe wie bei folgenden Körpern:



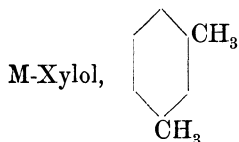
Mesitylen.



Durolo.



Isodurolo.



, dagegen liefert in überwiegender Weise nur

ein Monoacetylderivat und in ganz geringer Menge ein Diacetylderivat. Das Gleiche gilt für die entsprechenden Aethylderivate.

In betreff der Bildung quaternärer Ammoniumverbindungen bei den Homologen des Anilins wiesen E. Fischer und A. Windaus²⁾ nach, dass die Bildung quaternärer Ammoniumjodide bei den sechs Xylidinen bei erschöpfender Behandlung mit Jodmethyl nur dann ausbleibt, wenn beide der Amidogruppe benachbarte Stellen durch Methyl ersetzt sind. Das Gleiche gilt für die Bromtoluidine, wo an Stelle der Methylgruppe Brom tritt.

Nach V. Meyer's Estergesetz ergibt es sich, dass bei diortho-substituirten Benzoë Säuren eine Esterificirung sehr erschwert oder unmöglich ist.

¹⁾ Vgl. V. Meyer, Naturw. Rundsch. **11**, 477, 1896.

²⁾ E. Fischer u. A. Windaus, Ber. **33**, 345 u. 1967, 1900, sowie Bd. I, S. 498.

Weitere hierher gehörige zahlreiche Fälle sind in Band I bei Besprechung der Konfiguration des Benzolkerns mitgeteilt worden.

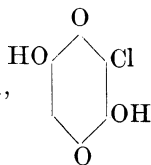
Gesetzmässigkeiten bei der Bildung der Azofarbstoffe.

Die hinsichtlich der Bildung der Azofarbstoffe obwaltenden Gesetzmässigkeiten sind bereits durch die Arbeiten von P. Griess, sowie der vielen andern auf jenem Gebiete thätigen Forscher erschlossen worden. Diese Erscheinungen sind den bei der Bromirung aromatischer Verbindungen sich zeigenden so ähnlich, dass ich mich veranlasst sah¹⁾, die in der Litteratur noch vielfach verstreuten Angaben zu sammeln und je nach Umständen zu ergänzen.

Nach der sog. „Griess'schen Regel“ ist der Eintritt einer Azogruppe in den Benzol-, bezw. einen andern aromatischen Kern an das Vorhandensein einer Hydroxyl- oder Amidogruppe geknüpft. Eine Ausnahme wird weiter unten erwähnt werden. Der Eintritt der Azogruppe erfolgt in die p-Stellung oder, falls diese besetzt ist, in o-Stellung. Sind die p- und beide o-Stellungen substituiert, so findet keine Kombination statt. Es können auch zwei Azogruppen in denselben aromatischen Kern eintreten.

Beispiele: Phenoldiazobenzoldiazotoluol²⁾, und Resorcindiazofarbstoffe³⁾.

Eine hindernde Wirkung auf den Eintritt einer Azogruppe üben andere Substituenten in der m-Stellung zur Amido- oder Hydroxylgruppe nicht aus, in der o- oder p-Stellung nicht bei den Gruppen: Alkyl, NO₂, Halogen, SO₃H, CO₂H. Auch der Chinonsauerstoff zeigt in dieser Hinsicht keinen Einfluss. So hat F. Kehrman⁴⁾ Azofarbstoffe aus Monochlor-p-dioxychinon,



stoffs, dargestellt.

Ebenso verhalten sich Nitrodioxychinon, Dioxytoluchinon, sämtliche aus Naphtolgelb S dargestellte Sulfosäuren, welche die SO₃H-Gruppe in einer β -Stellung des zweiten Kerns besitzen. Die Reaktion versagt dagegen, wenn sich

1) W. Vaubel, Journ. pr. Ch. **52**, 284, 1895.

2) P. Griess, Ber. **9**, 628, 1876.

3) O. Wallach, das. **15**, 22, 1882.

4) F. Kehrman, Chem. Ztg. **14**, 140, 1890.

das Hydroxyl nicht mit der Chinongruppe im nämlichen Kern befindet.

Die CO_2H -Gruppe kann in der p-Stellung durch die Azogruppe ersetzt werden.

Beispiele: Diazobenzol und p-Oxybenzoësäure vereinigen sich immer unter Abspaltung von CO_2 ¹⁾, auch bei der Resorcylsäure $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{OH})_2$ (1. 2. 4.) kann Abspaltung erfolgen.

Sind in o- und p-Stellung alkylierte oder nichtalkylierte Amido- oder Hydroxylgruppen vorhanden, so findet nur ausnahmsweise Kombination statt.

Beispiele: Nach bisheriger Annahme gelang es nicht, im Hydrochinon oder Brenzkatechin die Azogruppe einzuführen; dagegen zeigten O. N. Witt und Fr. Meyer ²⁾, dass Brenzkatechin mit konzentrierter Diazolösung Farbstoffe giebt. Hydrochinon ³⁾ liefert, wahrscheinlich seiner stark reducirenden Eigenschaften wegen, mit Diazolösungen keinen Farbstoff, wohl aber das Monobenzoylderivat. o-Phenylendiamin ⁴⁾ giebt mit Diazobenzolsulfosäure Azimidobenzol und Sulfanilsäure; aus dem p-Phenylendiamin entsteht eine braune, gummiartige, nicht näher untersuchte Masse. Nach meinen Untersuchungen vereinigen sich Dimethylparaphenylendiamin, p-Phenetidin, Monobromparaphenetidin nicht mit Diazolösungen.

Ist die Amidogruppe alkyliert, so kann sie doch substituierend auf die Azogruppe wirken.

Beispiele: Bildung von Dimethylanilinorange aus Dimethylanilin und Diazobenzolsulfosäure, von Phenylamidoazobenzolsulfosäure aus p-Diazobenzolsulfosäure und saurer alkoholischer Diphenylaminlösung u. s. w.

Dagegen kombiniren alkylierte Hydroxylgruppen nicht mehr oder kaum noch mit Diazolösungen, wie das Verhalten von Anisol, Phenetol, Anissäure und der Naphtoläther zeigt.

Ebenso verhält sich eine acetylierte oder benzoylierte Amido- oder Hydroxylgruppe.

Beispiele: s. oben 1. das Verhalten des Benzoylhydrochinons, bei welchem die benzoylierte Hydroxylgruppe nicht mehr hindernd und deshalb wohl auch nicht mehr substituierend wirkt. 2. Acetanilid wirkt anscheinend nicht auf Diazolösungen.

Bemerkenswerth ist hier das Verhalten des Naphtylglycins,
 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$,
 welches nach A. Donner ⁵⁾ mit Diazobenzol Farbstoffe liefert.

1) H. Limpricht, Ann. Chem. **263**, 224.

2) O. N. Witt u. Fr. Meyer, Ber. **26**, 1072, 1893.

3) O. N. Witt u. E. S. Johnson, das. **26**, 1032, 1893.

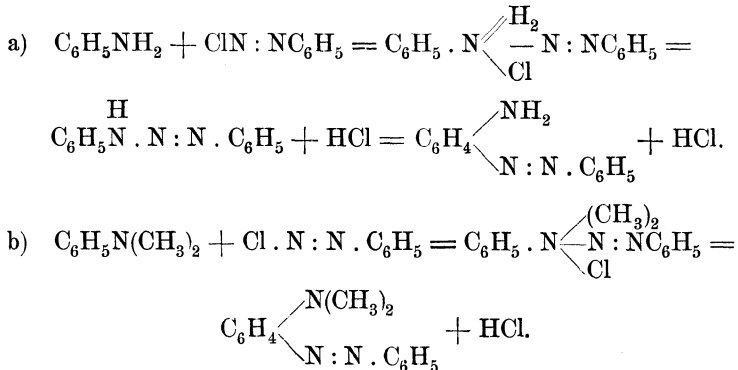
4) P. Griess, Ber. **15**, 2189, 1882.

5) A. Donner, Ber. **24**, 2902, 1891.

Der Substitution der Azogruppe in o- und p-Stellung geht mit grösster Wahrscheinlichkeit eine Anlagerung der Azogruppe an die Amido- oder Hydroxylgruppe voraus.

Begründung: Bildung von Diazoamidoverbindungen als End- oder Zwischenprodukt, häufig bemerktes Auftreten einer Zwischenverbindung, wie z. B. bei der Darstellung der Kongofarbstoffe.

Da bei den dialkylirten Aminen alsdann ebenfalls eine vorübergehende Anlagerung an die Amidogruppe stattfinden muss, sind wir gezwungen folgenden Vorgang anzunehmen:



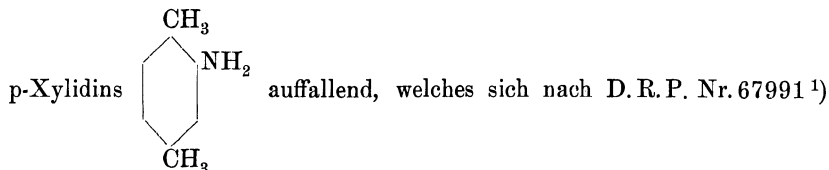
Auf die Konstitution der o-Azoverbindungen ist hier absichtlich nicht eingegangen worden, da die bisher bekannt gewordenen Versuchsergebnisse für keine der beiden möglichen Annahmen zu einem vollgiltigen Beweise geführt haben, so dass sehr wahrscheinlich tautomere Formen angenommen werden müssen.

Unter gewissen, in ihrer Gesetzmässigkeit noch nicht vollständig erkannten Umständen findet überhaupt keine Substitution oder nur wenig statt, dagegen überwiegend die Bildung von Diazoamido- oder Diazoxyverbindungen. Auch andere Umsetzungen können vor sich gehen. So erfolgt beim Anilin die Einführung der Azogruppe in den Kern schon schwierig, beim p-Toluidin nur unvollkommen. o-Nitrophenol lässt sich mit o-Diazobenzoësäure zu einer Azoverbindung vereinigen, p-Nitrophenol dagegen liefert eine Substanz von wahrscheinlich folgender Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})\text{N} : \text{N} \cdot \text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ¹⁾. Nach Griess ²⁾ vereinigt sich auch die p-Diazophenolsulfosäure nicht mit Phenol, während dies sonst mit Diazolösung sich leicht kombinirt.

Dem Verhalten von Anilin und p-Toluidin gegenüber ist das des

1) P. Griess, Ber. **17**, 340, 1884.

2) P. Griess, Das. **16**, 1631, 1883.



mit grösster Leichtigkeit zu Azoverbindungen kombinirt und deshalb mit dem α -Naphtylamin verglichen werden kann.

In betreff anderer vom Benzol sich ableitenden Verbindungen sei bemerkt, dass das Pyrrol nach O. Fischer und E. Hepp²⁾ im stande ist, Azo- und Diazoverbindungen zu liefern. Auch Aethylpyrrol, $C_4H_4N(C_2H_5)$, giebt mit Diazolösung Farbstoffe. Das Verhalten des Pyrrols bei diesen Reaktionen erinnert lebhaft an Resorcin, welches letztere ebenfalls mit Leichtigkeit Azo- und Disazofarbstoffe bildet. Aus der Identität des Pyrroldisazobenzol- β -Naphtalins mit Pyrroldisazo- β -Naphtalinbenzol kann man den Schluss ziehen, dass der Eintritt der Azogruppe in das Molekül des Pyrrols in symmetrischer Weise zum Stickstoff stattfindet. Die Disazoverbindungen sind demnach entweder $\alpha\alpha$ - oder $\beta\beta$ -Derivate. Für die $\alpha\alpha$ -Stellung spricht der Umstand, dass die α -Karbopyrrolsäure unter Eliminirung der Carboxylgruppe dasselbe Produkt giebt, wie das Pyrrol. Dass aber auch, wenn die α -Stellungen besetzt sind, die Azogruppe in die β -Stellung eintreten kann, zeigt das Verhalten des $\alpha\alpha$ -Dimethylpyrrols. Nur kurz möchte ich darauf hinweisen, dass diese Beobachtungen in sehr gutem Einklange mit den von mir bei der Bromirung gemachten und demgemäss mit der von mir entwickelten Theorie über die Konstitution des Pyrrols³⁾ stehen. (Vergl. S. 535 von Band I.)

Von Interesse ist noch das Verhalten des Thiënylmerkaptans C_4H_3SSH , welches sich nach A. Biedermann⁴⁾ mit Diazolösungen kombinirt, während das beim Phenylmerkaptan nicht der Fall ist. Wir haben hier das einzige Beispiel einer derartigen Wirksamkeit der SH-Gruppe, die sie jedoch erst durch das Vorhandensein des Schwefelatoms im Kern erlangt.

Bezüglich der Naphtalinderivate sei bemerkt, dass sich die α -Verbindungen wie orthosubstituirte Benzolderivate verhalten, dagegen ist bei den β -Verbindungen merkwürdig, dass nur die α -o-Stellung besetzt wird, Ob dies seinen Grund in räumlichen Verhältnissen hat, mag einer späteren Erörterung vorbehalten bleiben. Eine andere auffallende Erscheinung ist die, dass aus α_2 -Amido- β_1 -naphtol mit Diazoverbindungen sich Farbstoffe⁵⁾

1) P. Griess, Chem. Ztg. 1893, 731.

2) O. Fischer u. E. Hepp, Ber. **19**, 2251, 1886.

3) W. Vaubel, Journ. pr. Ch. [2], **50**, 367.

4) A. Biedermann, Ber. **19**, 1615.

5) D.R.P. Nr. 77256. Chem. Ztg. 1894, Nr. 91.

herstellen lassen, welche infolge des Umstandes, dass die Amido- und Hydroxylgruppe in o-Stellung zu einander stehen, die Eigenschaft zeigen, Metallbeizen anzufärben. Jedoch ist es fraglich, ob bei diesen Farbstoffen die beiden Gruppen OH und NH₂ noch intakt enthalten sind, da jenes Amidonaphtol nach anderer Angabe nicht kombinirt wird. Vielleicht zeigt sich aber auch hier, wie beim Brenzkatechin gefunden wurde, eine Kombination bei Anwendung konzentrierter Lösungen.

Aus der vorstehenden Zusammenstellung ergibt sich, dass die Bildung der Azofarbstoffe sehr wohl mit der Bromirung aromatischer Hydroxyl- und Amidoverbindungen verglichen werden kann. Unterschiede zeigen sich nur in geringem Maasse, und liegt dies hauptsächlich wohl in der grösseren Verwandtschaft der Amidogruppe zur Azogruppe gegenüber dem Hydroxyl und der geringeren acidificirenden Wirkung der Azogruppe gegenüber dem Brom, sowie in den räumlichen Verhältnissen der Azogruppe gegenüber dem Bromatom. Dabei ist noch zu bemerken, dass die Bromirung in saurer Lösung erfolgt, die Bildung der Azofarbstoffe meist in alkalischer oder neutraler, selten in saurer.

Fettaromatische Disazoverbindungen sind folgende bekannt geworden:

1. die Kuppelungsprodukte des Acetessigesters mit Tetrazoniumdiphenyl¹⁾);
2. die des Acetessigesters mit o-Diaminodiphensäure²⁾);
3. die der Methylenverbindungen vom Typus des Acetessigesters mit diazotirtem Monoacet-p-phenylendiamin³⁾.

Aufnahme von mehr als ein Molekül Diazo- bzw. Tetrazoverbindung.

Wie schon erwähnt, haben Resorcin und verwandte Körper die Eigenschaft⁴⁾ sich mit ein oder auch zwei Mol. Diazolösung zu Farbstoffen zu vereinigen. Auch Phenol vermag, wie schon P. Griess⁵⁾ gefunden hat, zwei Mol. Diazokörper aufzunehmen, wie das Beispiel des Phenoldiazobenzoldiazotoluols zeigt. In gleicher Weise verhalten sich Pyrrol⁶⁾, Amidonaphtol⁷⁾ und Amidonaphtolsulfosäuren⁶⁾. Bei den Amidonaphtolen kommt sowohl die Wirkung der Amido- als auch der Hydroxylgruppe in Betracht. Nach D.R.P. 89911 haben die Monoazofarbstoffe der Phenole die Eigenschaft mit ein Mol. Tetrazoverbindung ein Zwischen-

1) E. Wedekind, Liebig's Ann. **295**, 233, 1898.

2) K. Bülow, Ber. **31**, 2579, 1897.

3) K. Bülow, Ber. **33**, 187, 1899.

4) O. Wallach, Ber. **15**, 22, 1882.

5) P. Griess, Ber. **9**, 628, 1876.

6) O. Fischer u. E. Hepp, Ber. **19**, 2251, 1886.

7) D.R.P. 86848 Leop. Cassella u. Co.

produkt zu bilden, das sich mit ein Mol. Amidonaphtolsulfosäure zu substantiven Farbstoffen zu vereinigen vermag. Eine Diazogruppe der Tetrazolösung tritt dabei in o-Stellung zur Hydroxylgruppe des zur Bildung der Monoazofarbstoffe verwendeten Phenols.

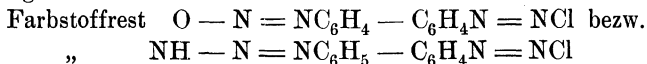
Ich habe nun bereits vor längerer Zeit die Beobachtung¹⁾ gemacht, dass die Baumwolle direkt anfärbenden Farbstoffe, sowie einige andere die Eigenschaft haben, sich mit ein oder mehr als ein Mol. Tetrazoverbindung zu unlöslichen, braunen bis schwarzen Körpern zu vereinigen. Hierzu eignen sich die eine Hydroxyl- oder Amidogruppe enthaltenden Farbstoffe sowohl, als auch die aus den Amidonaphtol- und Dioxynaphtalinsulfosäuren hergestellten Körper. Folgende Beispiele seien erwähnt:

Das aus Tetrazodiphenyl und R-Salz hergestellte Benzidinblau vermag sich nach und nach mit ca. 2 Mol. Tetrazodiphenyl zu vereinigen; Der entstehende Körper wird mit der Aufnahme weiteren Tetrazodiphenyls immer weniger löslich und zuletzt völlig unlöslich in Wasser bezw. alkalischer Lösung.

Bei der Darstellung des aus Tetrazodiphenyl und 1,5-Dioxynaphtalinsulfosäure gebildeten Naphtocyanins ist eine äusserst vorsichtige Behandlung nöthig, da andernfalls schon bei Verwendung von 1 Mol. Tetrazolösung auf 2 Mol. Dioxynaphtalinsulfosäure nebenher unlösliche Körper entstehen. Der Farbstoff selbst vermag noch allmähig ca. 3 Mol. Tetrazoverbindung aufzunehmen. Dabei entsteht ein in Wasser bezw. Alkali völlig unlöslicher Körper.

Aehnlich verhält sich auch der aus 1,6-Dioxynaphtalin-4-sulfosäure bezw. 6-Amido-1-oxynaphtalin-4-sulfosäure hergestellte Farbstoff. Er wird bei weiterer Einwirkung von Tetrazoverbindung zunächst schwer löslich, später völlig unlöslich.

Die hierbei durch Einwirkung von Tetrazolösung auf die in Soda-lösung befindlichen Farbstoffe zunächst hergestellten Körper mögen sich wohl durch Anlagerung von Tetrazodiphenyl bezw. einer andern Tetrazoverbindung an die Hydroxyl- bezw. Amidogruppe gebildet haben, also Verbindungen von der Formel:



sein. Ausserdem kann ein Eintritt der Azogruppe in o- oder eine andere entsprechende Stelle zur Hydroxyl- oder Amidogruppe erfolgt sein. Mehrere dieser betreffenden Moleküle können unter einander verknüpft sein etc. Es liegt also eine grosse Zahl von Möglichkeiten vor. Jedenfalls findet aber die Einwirkung ohne nennenswerthe Entwicklung von Stickstoff statt. Auch ist eine freie Diazogruppe nach einiger Zeit nicht mehr nachweisbar. Die in weiterer Folge entstandenen Körper unterscheiden

1) W. Vaubel, Chem. Ztg. 21, 68, 1897.

sich durchaus von den in D.R.P. 89 911 beschriebenen. Nicht unerwähnt will ich lassen, dass Diazolösungen, wenn überhaupt, nur sehr langsam einwirken. Auch auf die meisten Wollfarbstoffe der Azoreihe, also hauptsächlich Monoazofarbstoffe, ist die Einwirkung der Tetrazokörper eine sehr geringe.

Weiterhin habe ich nun die Beobachtung gemacht, dass die durch Einwirkung von Tetrazolösung auf Azofarbstoffe entstehenden Körper sich auch auf der Baumwollfaser bilden, wodurch zumeist sehr echte Färbungen erzeugt werden. Die Nuance der hierbei erhaltenen Farbtöne liegt vorwiegend zwischen Gelb und Braun. Bei einigen Farbstoffen erfolgt die Einwirkung der Tetrazoverbindung nicht rasch genug; alsdann färbt dieselbe die Baumwolle direkt, und es entstehen Mischfarben. Ähnliche Mischfarben würden sich auch erzeugen lassen, wenn man zunächst nach D.R.P. 55 837 (Kalle & Co.) die Baumwollfaser mit einer Diazo- bzw. Tetrazolösung an- und nachher mit einer andern Baumwollfarbe überfärben würde. Hierbei könnte auch die Diazo- bzw. Tetrazoverbindung als Beize dienen, z. B. für Methylenblau; in diesem Falle würde letztere Farbe mit dem Gelb des Diazokörpers ein Grün erzeugen.

Je nach der Dauer der Einwirkung der Tetrazolösung resultieren verschiedene Färbungen. Meist sind dieselben nach kürzerer Zeit braun; nach längerer Dauer ähnelt die Nuance bei einigen wieder der des ursprünglich angefärbten Körpers. Bei andern entstehen die vorher erwähnten Mischfarben.

Wir können also die Baumwollfarbe nach der Art der mit der Tetrazolösung auf der gefärbten Baumwolle erhaltenen Färbung in drei Klassen eintheilen:

1. Solche, bei denen nach längerer Einwirkungsdauer die entstandene Farbnuance der des ursprünglich angewendeten Farbstoffes ähnelt. Hierzu gehören:

	Ursprüngliche Farbe.	Nach 5—10 Min.	Nach 15 Stunden.
Benzidinblau	blau	gelblich braun	violettbraun
Benzidin-1,6-dioxynaphtalinsulfosäure	rotbraun	braun	dunkelrotbraun
Diaminechtrot	rot	braun	braunrot

2. Solche, bei denen auch nach längerer Einwirkungsdauer die Farbnuance braun bleibt, ohne sich der des ursprünglich angewendeten Farbstoffes zu nähern. Beispiele:

	Ursprüngliche Farbe.	Nach 5—10 Min.	Nach 15 Stunden.
Naphtocyanin	blau	braun	dunkelbraun
Benzidinsalicylsäure, Bisulfit	gelb	bräunlichgelb	gelblichbraun
Diaminviolett N	violett	braun	braun
Kongo	rot	braun	braun

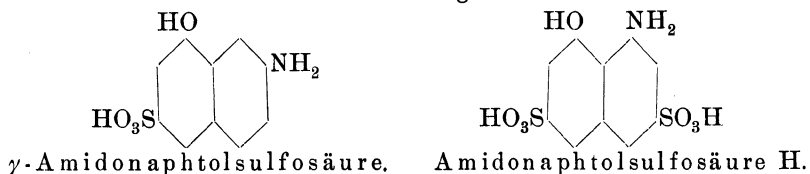
3. Mischfarben, d. h. solche, die durch Kombination der ursprünglichen Farbe mit der braungelben der Tetrazolösung entstehen. Beispiele:

	Ursprüngliche Farbe.	Nach 5—10 Minuten.
Benzoazurin G	blau	grün
Methylenblau	blau	grün

Natürlich finden in einzelnen Fällen auch Uebergänge statt, so dass wir manche Farbstoffe in Klasse 1 und 2 event. auch 3 unterzubringen hätten.

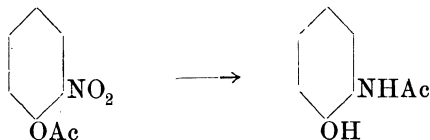
Die Einwirkung geschah in allen Fällen in schwach sodahaltiger Lösung, worin bekanntlich Tetrazokörper längere Zeit haltbar sind. Die entstehenden braunen Farbtöne zeichnen sich durch grosse Echtheit und häufig auch Satttheit aus, und es dürfte vielleicht die Anwendung von Tetrazolösung zum Nüanciren, bezw. bei Erzeugung von Druckfarben in manchen Fällen von Vortheil sein.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass gewisse Oxy-Amidonaphtalin-sulfosäuren je nach der Art der Lösung entweder unter der orientirenden Wirkung der Oxy- oder der Amidogruppe kuppeln. In alkalischer Lösung ist es die Hydroxylgruppe, welche die Stellung des Azorestes bedingt, in neutraler oder saurer die Amidogruppe. Auf diese Weise wurden aus der γ -Amidonaphtolsulfosäure nach D.R.P. 55 024 die entsprechenden Farbstoffe dargestellt und nach D.R.P. 75 015 aus Amidonaphtolsulfosäure H. Diese beiden Säuren haben folgende Konstitution:



Atomwanderungen.

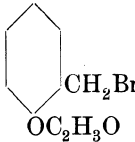
Einhorn¹⁾ beobachtete eine eigenthümliche Atomwanderung bei der Reduktion acylierter *o*-Nitrophenole, bei welchen der Säurerest von dem Sauerstoffatom in die neu entstandene Amidogruppe wandert.



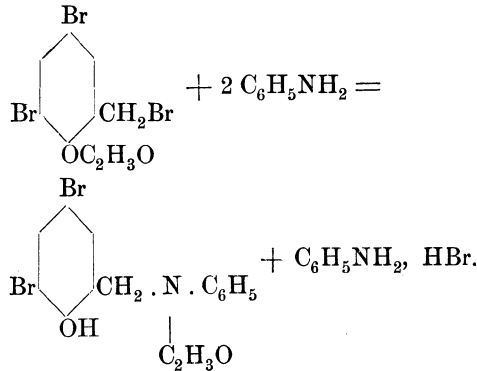
Auwers²⁾ fand bei seinen Untersuchungen über Phenolbromide, dass bei der Einwirkung von Basen auf Acetylverbindungen von

1) O. Einhorn, Liebig's Ann. **311**, 34.

2) K. Auwers, Ber. **33**, 1925, 1900.

dem Schema  vielfach neben dem Ersatz des Halogenatoms

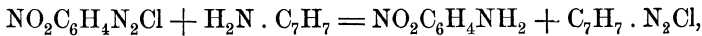
durch den Rest der Base ein Uebertritt des Acetyls vom Sauerstoff an den Stickstoff erfolgt. Lässt man beispielsweise in benzolischer Lösung auf die Acetylverbindung des Dibrom-o-oxybenzylbromids bei erhöhter oder gewöhnlicher Temperatur Anilin einwirken, so entsteht das Dibrom-o-oxybenzylacetanilid nach der Gleichung:



Nach den bisherigen Versuchen findet diese Atomwanderung nur bei o-Oxybenzylverbindungen statt, nicht bei den isomeren m- und p-Derivaten. Primäre aromatische Amine scheinen die Umlagerung regelmässig hervorzurufen; sekundäre wirken verschieden, indem einzelne die Acetylgruppe abspalten, während andere ohne Nebenreaktion die Stelle des Halogens einnehmen.

F. Reverdin¹⁾ konnte nachweisen, dass bei der Nitrirung von p-Jodanisol und p-Jodphenetol eine Umlagerung des Jodatoms aus der ursprünglichen Stellung 4, welche es in diesen Derivaten einnimmt, in die Stellung 2 stattfindet. Eine ähnliche Wanderung findet nicht statt bei der Einwirkung von Salpetersäure auf o- und p-Jodtoluol.

Wanderungen der Diazogruppe sind von P. Griess²⁾, von Schraube und Fritsch³⁾, sowie A. Hantzsch und F. M. Perkin⁴⁾ beobachtet worden. Schraube und Fritsch erhielten z. B. aus Nitrodiazobenzolchlorid und salzsaurem p-Toluidin : p-Toluoldiazoniumchlorid und Nitroanilin:



1) F. Reverdin, Ber. **29**, 997, 2595, 1896; **30**, 2999, 1897.

2) P. Griess, Ber. **15**, 2190, 1882.

3) Schraube u. Fritsch, Ber. **29**, 287, 1896,

4) A. Hantzsch u. F. M. Perkin, Ber. **30**, 1412, 1897.

während bei Umkehrung dieser Verhältnisse, nämlich Einwirkung von p-Toluoldiazoniumchlorid auf Nitroanilin eine Wanderung der Diazogruppe in saure Lösung nicht stattfindet.

Bindungswechsel.

Ein häufig zu beobachtender Fall des Wechsels von Bindungen ist der bei Doppelbindungen. Derselbe kann bewirkt werden durch Aenderungen von Druck und Temperatur, durch katalytische Wirkungen oder durch Einflüsse chemischer Agentien, bei denen dann vielfach eine Anlagerung des einwirkenden Bestandtheils, Erzeugung der Umlagerung und Wiederabspaltung eintritt. Für alle drei Erscheinungsarten giebt es genügend Beispiele, und wohl alle drei sind auf räumliche Verhältnisse, auf Störungen der gegenseitigen Atombewegungen oder auf Hindernisse, die nur durch die Masse bewirkt werden, zurückzuführen.

Hierzu gehören die Umlagerungen der höher molekularen Säuren der Gruppe C_nH_{2n-2} durch salpetrige Säure in die isomere Form, so von Oelsäure in Elaïdinsäure, von Erukasäure in Brassidinsäure.

Weiterhin sind hier die Beobachtungen von O. Widmann¹⁾ zu erwähnen, nach welcher gegenseitige Umwandlungen in der Propyl- und Isopropylgruppe in der Kumin- und Cymolreihe durch andere Substituenten stattfinden.

So lagert sich Isopropyl in folgenden Fällen zu normalem Propyl um:

- a) Der Kuminalkohol geht beim Kochen mit Zinkstaub in gewöhnliches Cymol über.
- b) Ebenso verhält sich Kumylchlorid gegen Zinkstaub und Salzsäure.
- c) Unter gleichen Umständen liefert das Nitrocymylenchlorid mit Zinkstaub und Salzsäure normales Cymidin.

Normales Propyl wandelt sich in folgenden Fällen in Isopropyl um:

- a) Gewöhnliches normales Cymol wird beim Durchgange durch den thierischen Organismus in Kuminsäure umgewandelt.
- b) Ebenso geht Cymol beim Schütteln mit Natronlauge und Luft in die Kuminsäure über.
- c) Normale Cymolsulfosäure liefert mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung Oxyisopropylsulfobenzoësäure.
- d) Cymol giebt mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung Oxyisobenzoësäure.
- e) Thymol liefert unter Kalilauge Oxykuminsäure.
- f) Karvakrol giebt mit Alkali Oxykuminsäure.

Hieraus ergibt sich als Regel:

1) O. Widmann, Ber. **19**, 251, 1886.

Wenn in einem Benzolderivate eine Methyl- oder eine Karboxylgruppe in p-Stellung zu einer Propylgruppe vorhanden ist, üben jene Gruppen ihren Einfluss dahin aus, dass die Methylgruppen zur Bildung von normalem Propyl, die Karboxylgruppen zur Bildung von Isopropyl prädisponieren. Wie die Methylgruppe verhält sich auch der Alkylsäurerest, CH:CHCOOH .

An dieser Stelle dürften auch die Umlagerungen Erwähnung finden, welche bei der Behandlung von Halogenverbindungen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge stattfinden¹⁾. Hierbei bildet sich viel eher eine dreifache Bindung als zwei doppelte in benachbarter Stellung in den Fällen, wo zwei Doppelbindungen sich eigentlich bilden sollten.

C. Gleichzeitiges Eintreten von Zustandsänderungen und chemischen Umsetzungen.

Allgemeines.

Wenn man das Eintreten einer chemischen Reaktion bis in seine äussersten Winkel verfolgt, so wird man finden, dass eigentlich niemals eine chemische Reaktion ohne vorhergehende oder begleitende Zustandsänderung vor sich geht. Bei den Elektrolyten sind es die Wechsel in der Art der elektrolytischen oder hydrolytischen Dissociation, bei Nichtelektrolyten wie auch bei den Elektrolyten spielen sich dabei noch Aenderungen in Bezug auf die Atom- wie die Molekularbewegungen ab, die eine chemische Umsetzung begleiten. Es ist wohl nicht nothwendig dies näher zu begründen. (Vergl. S. 53 u. 54 dieses Bandes.)

Aus den nachstehend wiedergegebenen, besonders charakteristischen Beispielen ist leicht zu ersehen, welcher Art diese Zustandsänderungen sein können. Eine genaue Definition ist jedoch vorerst noch nicht möglich, so lange die Mechanik der Atome und Moleküle noch nicht die dazu nothwendige Erweiterung erfahren hat.

1. Autoxydationen.

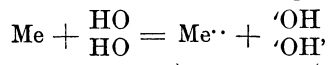
Unter dem Namen Autoxydation versteht man den Eintritt einer Reaktion zwischen dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft und einem andern Körper beim blossen Zusammenbringen derselben. Wir wissen z. B., dass die in der Gasanalyse zur Bestimmung des Sauerstoffs angewendeten Mittel wie der Phosphor und die alkalische Pyrogalllösung

¹⁾ W. Vaubel, Ber. **24**, 1685, 1891; Bd. I dieses Werkes, S. 457—459.

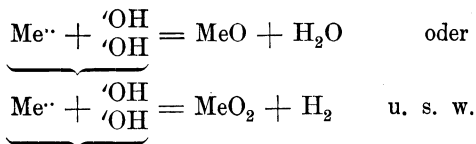
solche Körper sind, die sich direkt mit Sauerstoff vereinigen. Es findet also hierbei eine unter gewöhnlichen Umständen ohne Vorbedingung einer Temperaturerhöhung eintretende Oxydation, ein vollständig eintretendes Verbrennen, eine sog. Autoxydation statt.

Von vielen andern Körpern, nämlich allen den sog. Heiz- oder Brennmaterialien wissen wir, dass zum Eintritt einer Oxydation, d. h. also einer Verbrennung die Anwendung erhöhter Temperatur als einleitendes Mittel nothwendig ist. Hierin und auch in der nachher noch näher zu erörternden Anlagerung des Sauerstoffmoleküls als solches bei den Autoxydationen liegt also ein charakteristischer Unterschied zwischen diesen beiden Erscheinungen.

Die sog. Autoxydation der Metalle besteht darin, dass solche Metalle, wie Eisen, Zink, Aluminium etc. in lufthaltigem Wasser in die Hydroxyde übergehen. Verhindert oder verzögert wird diese Oxydation, wenn bei Eisen z. B. Alkalien oder Karbonate, Phosphate, Borate und Nitrite der Alkalien vorhanden sind. Dies rührt daher, dass diese Salze hydrolytisch dissociirt sind. Es sind dann also durch die elektrolytische Dissociation des entstandenen Alkalihydroxyds Hydroxylionen in grösserer oder geringerer Menge vorhanden. Da bei der Oxydation der Metalle eben solche gebildet werden nach der Gleichung:



so widerstreben die vorhandenen Hydroxylionen nach dem bekannten Lösungsgesetze der Neubildung von weiteren Hydroxylionen und vermindern die Reaktionsgeschwindigkeit¹⁾. Dass obige Gleichung mitunter nur eine Uebergangsform angiebt, und dass nachher ein weiterer Zerfall nach der Gleichung:



stattfinden kann, ist dabei zunächst nebensächlich.

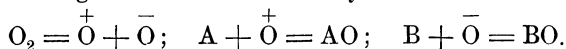
Ueber die Autoxydationen und die dabei eintretende Aktivirung von Sauerstoff sind von den verschiedensten Seiten auch Versuche gemacht worden.

Van't Hoff²⁾ nimmt dabei an, dass von den schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch nur in minimaler Menge, in + O und - O

1) Vgl. hierzu R. Ihle, Zeitschr. physik. Ch. **22**, 114, 1897.

2) J. H. van't Hoff, Verh. d. Naturf. Vers. Frankfurt 1896. Chem. Ztg. 1896, 807; Zeitschr. physik. Ch. **16**, 411; W. P. Jorissen, Ber. **30**, 1951, 1897; J. H. van't Hoff, Vorl. über theor. und physik. Ch. I, 196; F. Bodländer, Ueber langsame Verbrennung 419.

Atome dissociirten Sauerstoffmolekülen, die Ionen gleichartiger Ladung andere, unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht direkt oxydable Substanzen wie Indigo, arsenige Säure u. s. w. zu oxydiren im stande seien:



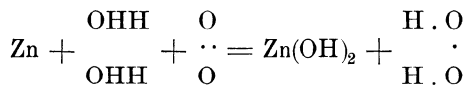
Aehnlich waren die Ansichten von Schönbein, Meissner, Clausius, Hoppe-Seyler, Richarz u. s. w. Van't Hoff bezeichnet die Wirkung des Sauerstoffs mit dem Koëfficienten $\frac{1}{2}$ nur als wahrscheinlich. Der in Aussicht gestellte Nachweis getrennter Elektricitäten bei Oxydation der arsenigen Säure mit Hilfe von Kaliumsulfid ist bis jetzt nicht gebracht worden.

Nach Engler und Wild¹⁾ geht die Autoxydation in folgender Weise vor sich:



Denkt man A z. B. als Triäthylphosphin, B als Indigo, so wird also der Sauerstoff vom Triäthylphosphin auf den Indigo, den Engler als Acceptor bezeichnet, übertragen.

Mit dieser Auffassung stimmt im wesentlichen die von M. Traube²⁾ überein, der ebenfalls nicht eine Spaltung des Sauerstoffmoleküls oder doch nur in äusserst seltenen Fällen annahm. Dafür setzte er eine Zerlegung der gleichzeitig anwesenden Wassermoleküle voraus, während die Wasserstoffatome sich mit Sauerstoffmolekülen zu Wasserstoffsperoxyd vereinigten, also nach folgendem Schema:



Traube zeigte, dass die bei der Oxydation des Zinks entstehende Menge Wasserstoffsperoxyd quantitativ dieser Gleichung entspricht, wie dies schon früher von Schönbein³⁾ bei der Oxydation des Bleis gefunden wurde. Nach der Ansicht von Traube könnten die Autoxydationen nur bei Gegenwart von Wasser unter diesen Bedingungen verlaufen.

Engler und Wild⁴⁾ geben folgende Erklärung, die im wesentlichen mit der schon vorher von A. Bach⁵⁾ ausgesprochenen übereinstimmt:

„Bei Autoxydationsprocessen werden nicht einzelne Sauerstoffatome, sondern immer ganze Sauerstoffmoleküle aufgenommen, indem sich unter Sprengung der doppelten

1) C. Engler u. seine Schüler u. W. Wild, Ber. **30**, 1669, 1897; u. J. Weissberg, Ber. **31**, 3046 u. 3055, 1898; Ber. **33**, 1090, 1097, 1109, 1900.

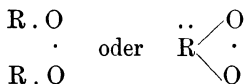
2) M. Traube, Ber. **15**, 666, 1882; **26**, 1471, 1893.

3) Schönbein, Journ. pr. Ch. **93**, 25,

4) C. Engler u. W. Wild. Ber. **30**, 1671, 1897.

5) A. Bach, Compt. rend. **124**, 951; Monit. scient. 479, 1897.

Bindung des Moleküls zunächst Superoxydverbindungen von der Form



bilden. Diese Verbindungen können wie das Wasserstoff-superoxyd ein Sauerstoffatom an andere oxydable Substanzen abgeben, indem sie hierbei in normale einfache Oxyde übergehen. Der aktivirte Sauerstoff ist also nicht Sauerstoff in Gestalt freier Atome, sondern es ist chemisch gebundener, aber leicht abspaltbarer Sauerstoff.“

Da sich aus den bisherigen Beobachtungen über Autoxydationsvorgänge der Schluss ziehen lässt, dass dieselben eine Folge der ungesättigten Natur des Autoxydaters oder des Vorhandenseins labiler Wasserstoffatome in demselben sind, so lassen sich nach C. Engler¹⁾ folgende Fälle unterscheiden:

1. Der Sauerstoff lagert sich an oxydirbare Körper an und bildet Superoxyde.

Beispiele:

Wasserstoffgas²⁾: Beim Verbrennen von Wasserstoff findet sich unter gewöhnlichen Umständen in dem verdichteten Wasser nur eine so geringe Menge Wasserstoffsuperoxyd, dass der direkte Nachweis, zumal durch die Chromsäurereaktion, nicht gelingt. Wie M. Traube gefunden hat, lässt sich das Wasserstoffsuperoxyd nachweisen, wenn man eine Wasserstoffflamme so auf Wasser leitet, dass sie sich ausbreitet. Noch besser lässt sich das Wasserstoffsuperoxyd nachweisen, wenn man die Flamme auf Eis leitet und immer in Berührung mit dem Eisstückchen weiterbrennen lässt, bis das Eis geschmolzen ist. In dem gebildeten Schmelzwasser lässt sich das Wasserstoffsuperoxyd leicht durch Zusatz einiger Tropfen Jodkaliumstärke, Ansäuern und Zugabe einer Spur Eisenvitriollösung oder aber durch Schütteln mit Aether und Chromsäure nachweisen.

Kohlenoxyd: Wie Bach³⁾ gefunden hat, bildet das Kohlenoxyd beim Verbrennen zunächst Karbonylsuperoxyd, welches mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd bildet. Diese Wasserstoffsuperoxydbildung ist schon von M. Traube beobachtet worden und zeigt sich beim Verbrennen von Leuchtgas, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff u. s. w.

Oxydation von Metallen: Beim Verbrennen von Natrium auf einem Aluminiumblech lässt sich nach Engler das gebildete Natrium-superoxyd durch Eintragen des verbliebenen Restes in Wasser nachweisen.

1) C. Engler, Ber. **33**, 1107, 1900.

2) C. Engler, Ber. **33**, 1109, 1900.

3) A. Bach, Monit. scient. (4), **12**, 484, 1897; Compt. rend. **124**, 951, 1897; Chemiker Ztg. **1897**, 398, 436.

„Auch beim Verbrennen von Magnesium lagert sich zunächst molekularer Sauerstoff an; das gebildete Superoxyd wird jedoch bei der grossen Hitze zersetzt. Zerschneidet man aber dünnes Magnesiumband der Länge nach in etwa 1 mm breite Streifen und brennt diese also in kleiner Flamme ab, oder hält man brennendes Magnesiumband an Eis oder auf kaltes Wasser, wobei die Flamme wenigstens theilweise abgekühlt wird, so kann man in dem Verbrennungsprodukt mit Jodkaliumstärkekleister in der angesäuerten Flüssigkeit das Peroxyd nachweisen.“

Rubidium geht nach den Untersuchungen von Erdmann und Köthner¹⁾ bei der langsamen Oxydation quantitativ in Rubidiumsuperoxyd RbO_2 über, das sich dann mit Wasser in $\text{Rb}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ umwandelt.

Zink + Wasser + Sauerstoff: Bei der Einwirkung von Zink und Sauerstoff auf Wasser bildet sich neben Zinkhydroxyd Wasserstoffsuperoxyd. Man kann den Vorgang am einfachsten so erklären, dass die in das Wasser tretenden Zinkionen Wasserstoff ausscheiden, der dann mit Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd oxydirt wird.

Aehnliche Erscheinungen zeigen sich bei der Oxydation des Bleis, des Kupfers, einer schwach salzsauren Kupferchlorürlösung u. s. w.

Oxydation des Kathodenwasserstoffs: Wie M. Traube²⁾ gezeigt hat, lässt sich die primäre Bildung des Wasserstoffs bei langsamer Verbrennung des Wasserstoffs durch die quantitative Ueberführung des an der Kathode sich ausscheidenden Wasserstoffs durch hinzugeleiteten Sauerstoff nachweisen. Hier kommt jedenfalls die primäre Bildung von Wasserstoffatomen bei der Elektrolyse in Betracht, da ja die Oxydation von molekularem Wasserstoff unter gewöhnlichen Umständen gar nicht oder nur mit nicht merklicher Geschwindigkeit verläuft.

Phosphor: Die Autoxydation des Phosphors findet bei Gegenwart von Feuchtigkeit bis zu einem Partialdruck des Sauerstoffs von 700 mm noch statt, während sie im trocknen Sauerstoff schon bei 377 mm aufhört³⁾. „Höchst wahrscheinlich wird auch bei der Autoxydation des Phosphors zunächst ein Superoxyd gebildet, wie sich aus der Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Wasser schliessen lässt. Van't Hoff⁴⁾ schloss aus seinen Versuchen, dass das primäre Produkt im durch Phosphor erregten Sauerstoff nicht Ozon ist, weil es das Leuchten des Phosphors hemmt, während Ozon dasselbe begünstigt. Er glaubt, dass dieses primäre Produkt elektrisch geladener Sauerstoff sei. Die Ansicht von Engler und Wild (l. c.) geht dahin, dass es ein Superoxyd ist,

1) Erdmann u. Köthner, Liebig's Ann. **294**, 66.

2) M. Traube, Ber. **26**, 1473, 1893.

3) Ewan, Zeitschr. physik. Ch. **16**, 325, 328.

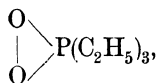
4) van't Hoff, Zeitschr. physik. Ch. **16**, 410.

welches durch Wasser unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zersetzt wird, während Verminderung des Sauerstoffdrucks Dissociation in ein gewöhnliches Phosphoroxyd und atomischen Sauerstoff herbeiführt, welcher letzterer dann Ozon bildet. So ist es vielleicht möglich auf Grund dieser Anschauung auch über den bisher unerklärten Vorgang der Autoxydation und Sauerstoffaktivierung des Phosphors, namentlich auch über die bekannte, geheimnisvolle Druckgrenze, die wahrscheinlich nichts anderes als die Dissociationsgrenze des betreffenden Phosphorsuperoxyds ist, Aufschluss zu erhalten.“

Kobaltocyankalium, $\text{Co}(\text{CN})_2$, 4 KCN, geht unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd in Kaliumkobaltcyanid über, wie Manchot und Herzog¹⁾ gefunden haben. Es wird hierbei das Wasserstoffsuperoxyd durch den nascenten Wasserstoff, der sich bei der Zersetzung des Kobaltocyankaliums bildet, reducirt.

Chromverbindungen geben auch bei Zufügung eines Acceptors kein Wasserstoffsuperoxyd. Hierbei erfolgt also die Umwandlung in Chromverbindungen unter Aufspaltung des Sauerstoffmoleküls. Ebenso verhält sich Ferrohydroxyd.

Triäthylphosphin: Die Sauerstoffaufnahme des Triäthylphosphins wurde von Jorissen²⁾, sowie von Engler und Wild bzw. Weissberg³⁾ untersucht. Letztere fanden, dass bei der Oxydation des Triäthylphosphins nicht ein Atom, sondern ein Molekül pro Molekül Phosphin aufgenommen wird. Bei Anwesenheit von Wasser ist die Sauerstoffabsorption durch Triäthylphosphin eine andere, indem hierbei nur die Hälfte, also ein Atom Sauerstoff pro Molekül Phosphin aufgenommen wird; allein dies ist bei der zersetzenden Wirkung des Wassers auf die Superoxyde, wobei, wie bei den Alkalisuperoxyden Sauerstoff entwickelt werden kann, nicht merkwürdig. Zuerst bildet sich also durch Anlagerung von Sauerstoffmolekülen an das Phosphin ein Superoxyd,



welches sich aber sofort entweder dem Aethylester anlagert oder auch mit Triäthylphosphinoxyd Mono- oder Diäthylester bildet.

Terpentinöl: „Schönbein⁴⁾ führt die stark oxydirenden Eigenschaften des Terpentinöls auf Bildung bzw. Gehalt an Ozon und Antozon zurück, während Berthelot⁵⁾ drei Arten von Sauerstoff darin an-

1) W. Manchot u. J. Herzog, Ber. **34**, 1742, 1901.

2) Jorissen, Zeitschr. physik. Ch. **22**, 38.

3) C. Engler u. W. Wild, Ber. **30**, 1669, 1897; C. Engler u. Weissberg, Ber. **31**, 3055, 1898.

4) Schönbein, Verh. d. Naturf. Ges. Basel I, 501.

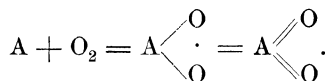
5) Berthelot, Ann. d. Chim. Phys. (3), **58**, 445.

nimmt: gelösten gewöhnlichen Sauerstoff, organisirten Sauerstoff in Form einer losen Verbindung und Sauerstoff als Terpentinharz; auch Houzeau¹⁾ nimmt eine Verbindung mit lose gebundenem Sauerstoff an. Radunowitsch²⁾ erklärt die oxydirende Wirkung der Dämpfe durch Ozon und die des flüssigen Terpentinöls durch darin gelöstes Wasserstoff-superoxyd. Schär³⁾, welcher Terpentinöl mit Wasser destillirte, nahm in dem wässrigen Destillat Wasserstoffsuperoxyd, in dem Oeldestillat Ozon an. Kingzett⁴⁾ führt die oxydirenden Eigenschaften des Oeles auf ein sauerstoffreiches Peroxyd zurück, welches mit Wasser Wasserstoff-superoxyd u. a. Produkte bildet. Löw⁵⁾ nimmt atomistischen Sauerstoff an, der mehr physikalisch als chemisch gebunden, „noch mit der Wärme-hülle umgeben“ im Oele gelöst ist.“

C. Engler und J. Weissberg⁶⁾, deren Arbeit vorstehende Zusammenstellung entnommen ist, finden, dass der aktive Sauerstoff des Terpentinöls weder aus Ozon, noch aus atomistischem Sauerstoff besteht. Auch ist das Vorhandensein von Wasserstoffsuperoxyd ausgeschlossen, da sich nichts von der Verbindung mit Wasser ausschütteln lässt, wie schon Kingzett beobachtete. Ebenso konnte Löw zeigen, dass oxydirtes Terpentinöl aus Jodkalium beim Schütteln auch bei Abwesenheit von Säure, direkt starke Jodausscheidung zeigt, eine Eigenschaft, die das Wasserstoff-superoxyd nicht besitzt.

Die meisten Superoxyde, auch das Wasserstoffsuperoxyd, zeigen mit Titansäure Gelbfärbung, aber nur für Wasserstoffsuperoxyd ist bis jetzt bekannt, dass es mit Chromsäure und Aether Blaufärbung giebt. Oxydirtes Terpentinöl giebt die Gelbfärbung, aber nicht die Blaufärbung. Es ist also kein Wasserstoffsuperoxyd vorhanden.

In Wirklichkeit bildet sich aus dem Terpentinöl ein Superoxyd nach der Gleichung:



Das oxydirte Terpentinöl kann auf sich selbst wirken und den Sauerstoff übertragen. Im Dunkeln aufbewahrt vermag es den Sauerstoff Jahre lang unverändert in der Form des Superoxyds zu erhalten und an hinzukommende oxydable Körper abzugeben. Auf diese Weise lassen sich bekanntlich leicht organische Farbstoffe, Zinnoxidulsalze, Jodkalium unter Jodausscheid-

1) Houzeau, Compt. rend. **50**, 829.

2) Radunowitsch, Journ. d. Russ. chem. Ges. **5**, 347, 1873.

3) Schär, Ber. **6**, 406, 1873.

4) Kingzett, Journ. Chem. Soc. (2), **12**, 511.

5) Löw, Chem. Centralbl. **1870**, 821.

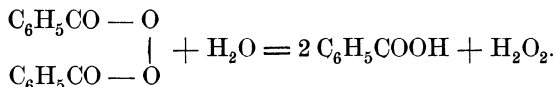
6) C. Engler u. J. Weissberg, Ber. **31**, 3046, 1898; C. Engler, Ber. **33**, 1090, 1900.

ung, arsenige Säure u. s. w. oxydiren. Auch Metalle wie Blei, Quecksilber u. s. w. nehmen unter Vermittlung des Terpentingöles Sauerstoff auf. Alle diese Prozesse verlaufen nach dem Schema:



wobei B den oxydablen Körper bedeutet.

Viele organische Superoxyde, wie z. B. Acetylsuperoxyd und Butyrylsuperoxyd nach Brodie¹⁾, Phtalylsuperoxyd nach v. Pechmann und Vanino²⁾ sowie das Aethylsuperoxyd nach Berthelot³⁾ und das Benzoylsuperoxyd nach Engler und Wild bilden mit Wasser allmählig oder rascher Wasserstoffsuperoxyd nach der für Benzoylsuperoxyd gegebenen Gleichung:



Hierbei muss die Wasserstoffsuperoxydbildung als sekundäre Reaktion angesehen werden, indem beim Schütteln mit Wasser sich zuerst eine andere Superoxydverbindung bildet und ans Wasser abgegeben wird.

Mit steigender Temperatur nimmt die Menge des absorbirten Gesamtsauerstoffs rapid zu, ebenso steigt die Menge der gebildeten superoxydartigen Verbindung, jedoch nur bis etwa 100°, und darüber geht sie rasch zurück, um über 140° auf Null zu sinken. Oberhalb dieser Temperatur wird der Sauerstoff von dem heissen Terpentingöl noch sehr stark an andere Körper übertragen, so dass angenommen werden muss, dass die bei höherer Temperatur primär gebildete superoxydartige Verbindung bei Abwesenheit oxydabler Stoffe für die Selbstoxydation des Terpentingöls verwendet wird.

Bei den Versuchen kam reines, über Natrium im Wasserstoffstrom destillirtes Pinen zur Anwendung, als Acceptor $N/_{100}$ -Lösung von indigschwefelsaurem Natron (1 ccm = 0,00008 g Sauerstoff).

Aehnlich wie Terpentingöl verhalten sich Amylen, Trimethylenäthyl, Hexylen, Styrol, Cyklopentadien, Diallyläther, Benzylallyläther, Bienenwachs, Palmöl; hierher gehört wahrscheinlich ebenfalls das Nachbleichen des Paraffins auf Lager, der Process des Ranzigwerdens der Fette, wobei nach Ritsert⁴⁾ die Sauerstoffaufnahme am energischsten am Licht und in trockenem Zustande erfolgt.

1) Brodie, Ann. d. Chem. Suppl. **3**, 214.

2) v. Pechmann u. Vanino, Ber. **27**, 1512, 1894.

3) Berthelot, Bull. soc. chim. **36**, 72.

4) Ritsert, Inaug. Dissert. d. Univ. Bern. Fischer's Jahresb. der chem. Technol. **1891**, 1167.

Kissling¹⁾, der das Leinöl untersuchte, fand, dass dasselbe an der Luft rasch Sauerstoff aufnimmt, aber erst beim darauffolgenden Erhitzen flüchtige Oxydationsprodukte bildet.

Weiterhin ist hier die Beobachtung von Schützenberger und Riesler²⁾ zu erwähnen, wonach eine Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium beim Schütteln mit lufthaltigem Wasser gerade doppelt so viel Sauerstoff aufnimmt, als für seine Umwandlung in Natriumbisulfit, das Endprodukt der Reaktion, erforderlich ist. Aehnlich verhält sich ammoniakalische Kupferoxydullösung, und nach Jorissen³⁾ wird beim Schütteln eines Lösungsgemisches von Natriumsulfit und Natriumarsenit mit Luft von dem Sulfit gerade so viel Sauerstoff aufgenommen, als zur Oxydation von Sulfit und Arsenit nöthig ist. Hierbei spielt das Arsenit die Rolle des Acceptors.

2. Der Sauerstoff verbindet sich mit labilem Wasserstoff des Autoxydators zu Wasserstoffsperoxyd; der Rest wird weiter oxydirt unter Bildung eines Superoxyds.

Benzaldehyd. Wie Engler und Wild⁴⁾ (l. c.) fanden, ergab das Studium der von Erlenmeyer aufgefundenen Superoxydbildung aus Aldehyden bei Gegenwart von Säureanhydriden einen gründlichen Einblick in den Mechanismus der Oxydation der Aldehyde. Bereits Jorissen (l. c.) hatte beobachtet, dass hierbei genau das doppelte Volum des zur Bildung von Benzoësäure nöthigen Sauerstoffs absorbiert wird. Die Untersuchung der Menge des bei der Oxydation gebildeten Superoxyds ergab, dass auf ein Molekül Aldehyd nicht ein, sondern zwei Moleküle Superoxyd gebildet werden.

Pyrogallol. Alkalische Pyrogallollösung nimmt Sauerstoff auf unter Bildung von Wasserstoffsperoxyd. Da hierbei eine Abspaltung von Wasserstoff unter gleichzeitiger Oxydation des Pyrogallolrestes anzunehmen sein wird, dürfte diese Reaktion in der vorerwähnten Klasse unterzubringen sein.

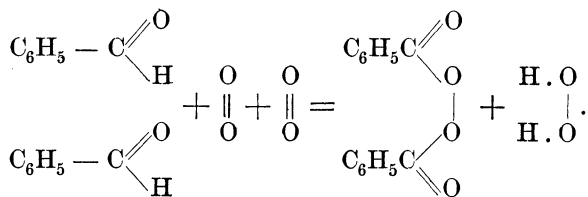
Die Oxydation des Benzaldehyds geht also in der Weise vor sich, dass sowohl der Acylrest wie auch der Wasserstoff zu dem entsprechenden Superoxyd oxydirt wird, entsprechend der Gleichung:

1) Kissling, Zeitschr. angew. Ch. **1899**, 398; vgl. hierzu Hazura, *ibid.* **1888**, 396; Jorissen, *Chem. Ztg.* 1898, 162; Weger, *Chem. Rev.* über die Fett- u. Harz-Industrie 1898, Heft 11 u. 12.

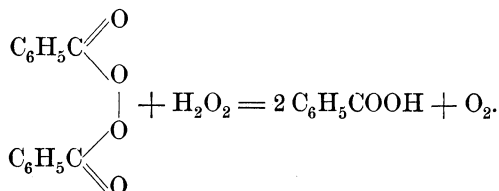
2) Schützenberger u. Riesler, *Ber.* **6**, 678, 1873; vgl. auch Tiemann u. Preusse, *Ber.* **12**, 1768; Bernthsen, *Ber.* **33**, 126, 1900.

3) Jorissen, *Zeitschr. physik. Ch.* **23**, 667.

4) Vgl. hierzu Erlenmeyer, *Ber.* **27**, 1959, 1894.

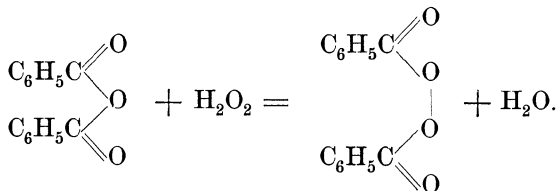


Das gebildete Wasserstoffsperoxyd setzt sich dann unter gewöhnlichen Verhältnissen mit dem Acylsperoxyd in Säure und Sauerstoff um nach der Gleichung:



„In Uebereinstimmung hiermit fand schon Brodie¹⁾ bei der Darstellung des Benzoylsperoxyds, dass überschüssiges Baryumsperoxyd auf dieses zersetzend unter Bildung von Baryumbenzoat und Sauerstoff einwirkt. Ferner erklärt diese Gleichung, weshalb bei der Oxydation eines Aldehyds bei Abwesenheit anderer Stoffe nur die zum Uebergang in Säure nöthige Sauerstoffmenge verbraucht wird.“

„Durch Gegenwart von Säureanhydriden wird jedoch die erste Phase des Oxydationsprocesses festgehalten, indem das Wasserstoffsperoxyd sich mit dem Säureanhydrid zu Acylsperoxyd umsetzt:



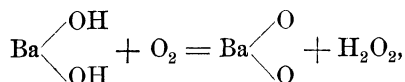
„Das gebildete Wasser wird natürlich wieder von einem weiteren Molekül Säureanhydrid aufgenommen. Es werden also dann entsprechend den experimentellen Ergebnissen auf zwei Moleküle Aldehyd zwei Moleküle Sauerstoff aufgenommen und zwei Moleküle Superoxyd gebildet.“

3. Der Sauerstoff vereinigt sich mit labil gebundenem Wasserstoff des Autoxydators zu Wasserstoffsperoxyd, der dabei entstehende Rest des Autoxydators wird nicht weiter oxydirt und bleibt einzeln oder gepaart erhalten.

¹⁾ Brodie, Ann. d. Ch. Suppl. III, 207.

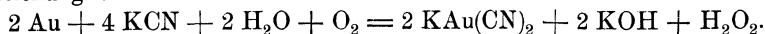
Beispiele:

Baryumsuperoxyd: Die Bildung desselben verläuft folgendermassen:

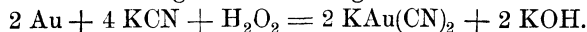


wobei das Wasserstoffsperoxyd in der Hitze selbstverständlich zersetzt wird. Saussure¹⁾ hat nachgewiesen, dass verdünnte wässrige Baryhydratlösung bei Berührung mit Luft in der Kälte Baryumsuperoxyd bildet. Hier seien auch die Versuche von Boussingault²⁾ erwähnt, wonach wasserfreies Baryumoxyd mit trockenem Sauerstoff so viel wie gar kein Superoxyd bildet, während die Anwesenheit einer minimalen Menge Wasser genügt, um grosse Mengen Superoxyd zu bilden.

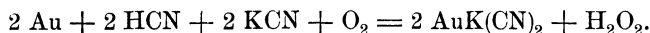
Gold in Cyankaliumlösung: Gold löst sich nach den Beobachtungen von G. Bodländer³⁾ unter Bildung von Wasserstoffsperoxyd in Cyankaliumlösung. Dabei ist ein reichlicher Luftzutritt nothwendig. Die Umsetzung geht alsdann bei schnellerem Auflösen nach folgender Gleichung vor sich:



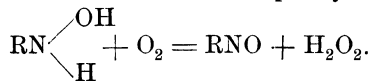
Bei langsamerem Auflösen wird das Wasserstoffsperoxyd zur Auflösung von Gold nach folgender Gleichung verwandt:



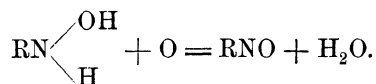
Um die Uebereinstimmung mit den oben angegebenen Unterscheidungsmerkmalen zu bewerkstelligen, lässt sich, da ja Cyankalium weitgehend hydrolytisch gespalten ist, die erstere Gleichung auch folgendermassen schreiben:



Arylhydroxylamine: Wie E. Bamberger⁴⁾ gefunden hat, bildet sich auf ein Molekül Nitrosoaryl bei der Autoxydation der Arylhydroxylamine immer 1 Mol. Wasserstoffsperoxyd nach der Gleichung:



Hierbei zeigt sich deutlich der Unterschied der Wirkung von molekularem und gebundenem Sauerstoff, indem der letztere hierbei neben Nitrosobenzol nur Wasser liefert:



1) Saussure, Ann. chem. phys. **44**, 19.

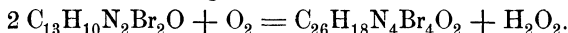
2) Boussingault, Ann. d. chim. phys. (3), **35**, 5, 1851.

3) G. Bodländer, Zeitschr. angew. Ch. **1896**, 583.

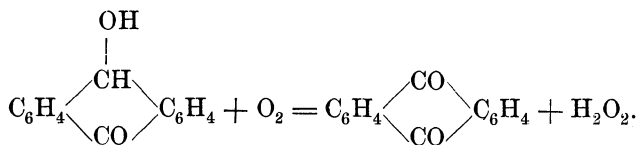
4) E. Bamberger, Arch. d. scienc. phys. et. nat. VI. Oct. 1898. Ber. **33**, 113, 1900; Baum, Inaug.-Diss. Zürich **1899**, 19.

Hydrazone: Nach H. Biltz¹⁾ oxydiren sich die Hydrazone in alkalischer Lösung mittels Luftsauerstoff zu α -Osazonen, bei welchem Vorgang wahrscheinlich ebenfalls Wasserstoffsperoxyd gebildet wird.

Für Dibrom-*p*-Oxybenzaldehydphenylhydrazon konnte Biltz nachweisen, dass die Reaktion folgendermassen verläuft:

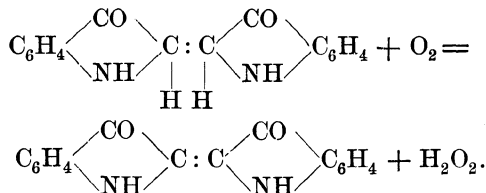


Oxanthranol: Manchot²⁾ wies nach, dass Oxanthranol in alkalischer Lösung mit Luftsauerstoff quantitativ Anthrachinon und Wasserstoffsperoxyd giebt.



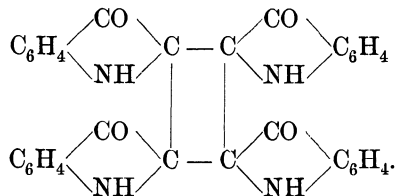
Dasselbe hat Manchot auch für andere Hydrochinone, sowie Hydrazokörper nachgewiesen.

Indigweiss: Wie schon Schönbein gefunden hat, bildet sich bei der Umwandlung von Indigweiss in Indigblau Wasserstoffsperoxyd. Jedoch haben erst Manchot und Herzog³⁾ nachgewiesen, dass dieser Vorgang nahezu quantitativ verläuft nach der Gleichung:



Ein Theil des gebildeten Wasserstoffsperoxyds wird zur weiteren Oxydation des noch vorhandenen Indigweiss gebraucht.

Wie die Untersuchungen von W. Vaubel⁴⁾ dargethan haben, vereinigen sich alsdann zwei Moleküle Indigblau in folgender Weise:



1) H. Biltz, Liebig's Ann. **305**, 165; Ber. **33**, 2298, 1900.

2) Manchot, Habilitationsschrift, Göttingen 1900.

3) Manchot u. Herzog, Liebig's Ann. **316**, 318, 1901.

4) W. Vaubel, Zeitschr. angew. Ch. **14**, 892, 1901; Chemiker Ztg. **25**, 725, 1901.

2. Katalytische und Enzymwirkung.

Allgemeines.

Die katalytischen und Enzymwirkungen, die auf der Zerlegung eines Körpers in kleinere Bestandtheile beruhen, ohne dass der zur Zersetzung anregende Körper dabei wesentliche Veränderungen erfährt, sind schon seit sehr langer Zeit der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, ohne dass es bis jetzt gelungen ist, eine allseitig befriedigende Hypothese zu schaffen.

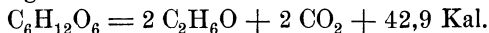
Es finden sich dabei die zahlreichsten Uebergänge, und dies erschwert wesentlich die Behandlung der theoretischen Seite der Frage. Wenn wir von dem Grundsatz ausgehen *corpora non agunt nisi liquida*“, so liegt darin schon die Berufung auf eine katalytische Wirkung, sei dieselbe durch den Flüssigkeitszustand selbst oder durch das Vorhandensein einer Lösung hervorgerufen. Einzelne der nachstehend abgehandelten Beispiele werden dies noch näher erweisen.

Erwähnt sei noch, dass auch das Licht in gewisser Hinsicht katalytisch auf chemische Reaktionen einwirken kann. Eine ausführliche Besprechung findet an anderer Stelle statt.

Die über die katalytischen Vorgänge gehegten Ansichten sind äusserst zahlreich. Eine Klärung ist noch nicht erfolgt, ist auch nach Lage der Sache vorerst nicht zu erwarten. Soweit die durch die Fermente bewirkten Zerlegungen u. s. w. thermochemisch untersucht sind, lässt sich mit ziemlicher Sicherheit behaupten, dass alle katalytischen Vorgänge exothermischer Natur sind; diese Annahme ist bereits von mir seit einiger Zeit in meinen Vorlesungen vertreten worden, sie findet sich auch in dem Werke von C. Oppenheimer, „Fermente und ihre Wirkungen“ und wird wahrscheinlich als durchaus naheliegend schon früher von irgendetwas einer anderen Seite ausgesprochen worden sein.

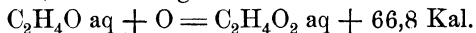
Als Stütze dieser Behauptung seien folgende Wärmetönungen angeführt:

a) Bildung von Alkohol aus Glukose.



Zieht man von dieser Zahl die Lösungswärme der Dextrose ab, und addirt die des Alkohols und der Kohlensäure (11,8 Kal.) zu, so ergibt sich als Endresultat 57,5 Kal.

b) Bildung von Essigsäure aus Aethylalkohol. Nur die Bildung der Essigsäure aus Acetaldehyd und nicht die aus Aethylalkohol ist gemessen worden, und sie ergibt:



W. Ostwald¹⁾ definirt die Katalyse folgendermassen:

1) G. Bredig u. R. Müller v. Berneck, Zeitschr. physik. Ch. **31**, 258, 1899.

„Katalyse ist die (ev. auch negative) Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorganges durch die Gegenwart eines fremden Stoffes.“

Bereits Schönbein zeigte, dass besonders die katalytische Wirkung auf die H_2O_2 -Zersetzung dem Blute und allen Enzymen mit dem Platin und den Superoxyden wie PbO_2 , MnO_2 u. s. w. gemeinsam ist.

Die Analogie der kolloidalen Platinflüssigkeit mit dem Blute und den organischen Enzymen (Schönbein und Buchner) zeigt sich auch in auffallender Weise in der starken Lähmung, welche ihre Wirkung durch Spuren gewisser Gifte, wie Schwefelwasserstoff, Blausäure oder Sublimat, erfährt. Schon Schönbein hatte gezeigt, dass die pflanzlichen Enzyme ihre Fähigkeit, H_2O_2 zu zersetzen und H_2O_2 -haltige Guajak tinktur zu bläuen, durch Spuren von Schwefelwasserstoffzusätzen verlieren.

Unter Zugrundelegung der bei der Umlagerung von Cinchonin statthabenden Einwirkung der Mineralsäure kommt R. Wegscheider¹⁾ zu folgender Ansicht über die katalytischen Vorgänge: katalytische Beschleunigungen in homogener Lösung lassen sich durch die Annahme erklären, dass bei jeder chemischen Reaktion eine kontinuierliche Folge von Zwischenzuständen durchlaufen wird, und dass der Katalysator, indem er mit den reagierenden Körpern in Wechselwirkung tritt, die Art der Zwischenzustände derart verändert, dass die Reaktion ermöglicht oder beschleunigt wird.

Von weiteren auf katalytische Erscheinungen sich beziehenden Arbeiten seien erwähnt:

H. Euler, Zur Theorie katalytischer Reaktion. Zeitschr. physik. Ch. **36**, 641, 1901.

K. Drucker, Die Geschwindigkeit und Katalyse im inhomogenen System. *ibid.* **36**. 593, 1901.

Chemische Fernwirkungen.

Unter chemischen Fernwirkungen versteht W. Ostwald²⁾ solche Erscheinungen, bei denen eine chemische Reaktion durch die Berührung einer der reagierenden Substanzen mit einem andern Bestandtheil wesentlich beeinflusst wird, ohne dass der fremde Körper an der Reaktion selbst theilnimmt. Das bekannteste Beispiel ist die ausserordentliche Beschleunigung, welche das Auflösen von Zink in Salzsäure oder Schwefelsäure durch das Vorhandensein von Platin oder Verunreinigungen in Zink erfährt.

¹⁾ R. Wegscheider, Zeitschr. physik. Ch. **34**, 290, 1900.

²⁾ W. Ostwald, Zeitschr. physik. Ch. **9**, 540, 1892. vgl. hierzu A. Wright u. C. Thomson, Journ. Chem. Soc. 1887, 672; P. Drude, Beilage zu Wied. Ann. **62**, 1897.

Ostwald beschreibt hier folgende äusserst interessante Versuche:

a) Bildet man aus Zink und Platin einen Bügel, dessen beide Arme in einiger Entfernung von einander sind, und senkt diese in eine Kaliumsulfatlösung so ein, dass die Flüssigkeitsantheile, welche die beiden Arme umgeben, durch eine Scheidewand von porösem Material, wie Thon oder Pergamentpapier, getrennt sind, so muss man den Theil der Flüssigkeit ansäuern, in dem sich das Platin befindet, um eine reichliche Auflösung des Zinks zu bewirken. Dagegen löst es sich nur in Spuren, wenn man nur den Theil der Flüssigkeit ansäuert, in dem sich das Zink befindet. Ebenso verhält sich Kadmium.

b) Man kann Silber in verdünnter Schwefelsäure nach wenigen Minuten in reichlicher Menge auflösen, wenn man dieses Metall mit einem Platindraht verbindet und in der Nähe des letzteren einige Tropfen Chromsäurelösung bezw. Kaliumbichromatlösung der Schwefelsäure zusetzt. Man kann dabei jede Vorsicht anwenden, um das Silber gegen die Berührung mit dem Chromat zu schützen, und findet doch, dass die Berührung des Platins mit dem Oxydationsmittel bedingt ist. Aehnlich kann man Silber in Natriumacetat auflösen.

c) Gold löst sich in Kochsalzlösung, wenn man das Platin mit Chlor (einer mit Chlor gesättigten Kochsalzlösung) umgiebt.

d) Bringt man eine Lösung von Eisenchlorür mit einer freien Chlor enthaltenden Kochsalzlösung in Berührung und taucht in beide Lösungen leitend verbundene Elektroden von Kohle oder Platin, so gehen im Eisenchlorür die zweiwerthigen Ferroionen in dreiwerthige Ferriionen über. Die dem Plus von positiver Elektrizität entsprechende negative Menge entladet sich durch die Elektrode in die Chlorklösung und liefert dort die zur Umwandlung des molekularen Chlors in Chlorionen erforderliche Elektrizitätsmenge, und dieser Vorgang setzt sich fort, bis alle Ferroionen oder alle Chlormolekeln verbraucht sind.

Diese Erklärungsweise ist für alle diese Fälle durchführbar. Sie wird unterstützt durch die Beobachtung, dass man bei einem galvanischen Element, das aus Zink in Natrium- oder Kaliumsulfatlösung und Kupfer in der gleichen Lösung besteht, die Schwefelsäure zu dem Kupfer und nicht zu dem Zink geben muss, um einen Strom zu erhalten.

Eine ausführliche Arbeit über diesen Gegenstand bezw. Oxydationsketten führte W. D. Bancroft¹⁾ auf Veranlassung von Ostwald aus. Er benutzte dazu obenstehenden

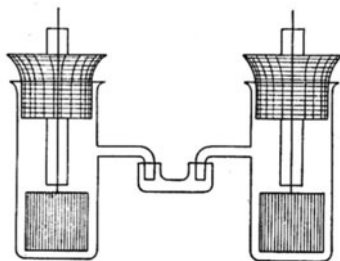


Fig. 12.

¹⁾ W. D. Bancroft, Zeitschr. physik. Ch. **10**, 387, 1892.

Apparat (Fig. 12), der weiter keiner Erklärung bedarf. Die Ergebnisse waren die, dass die elektromotorische Kraft der Oxydationsketten eine additive Eigenschaft ist, dass sie innerhalb weiter Grenzen von der Koncentration unabhängig ist. Das Gleiche gilt für die Natur der Elektroden, so lange diese nicht angegriffen werden. Auch von der Natur des elektrolytischen Schliessungsbogens ist sie unabhängig. Dabei ist eine freie Säure ein stärkeres Oxydationsmittel als das entsprechende Salz; umgekehrt ist das Verhalten der Reduktionsmittel.

Ueber die Geschwindigkeit der Einwirkung des bleihaltigen Zinks auf einige Säuren bei verschiedenen Koncentrationen und Temperaturen haben W. Spring und E. van Aubel¹⁾ gearbeitet. Sie konnten die Annahme de la Rive's, als ob es sich um eine elektrolytische Erscheinung handele, nur in beschränktem Maasse bestätigt finden. Während z. B. die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Einwirkung von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure²⁾ sowie anderer Säuren auf Marmor gleich gross ist, verhält es sich beim Zink nicht so; die Bromwasserstoffsäure reagirt viel leichter als die andern. „Wir wissen die Ursache dieses Verhaltens nicht, doch scheint es uns unmöglich zu sein, dasselbe auf die Umstände zurückzuführen, welche auf den ersten Blick die Hauptrolle zu spielen scheinen und welche sind: die elektrische Leitfähigkeit der Säuren, die Neutralisationswärmen der Säuren, die Löslichkeit der Zinkhaloidsalze in Wasser.“

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Schwefelsäure ist etwa 27 mal geringer als die der Chlorwasserstoffsäure. Dieser enorme Unterschied lässt vermuthen, dass die Auflösung des Zinks in Schwefelsäure ein anders beschaffener Vorgang ist als die in den Halogenwasserstoffsäuren.

Die Einwirkung der Säure auf Zink beginnt langsam und geht durch ein Maximum. Bei tiefen Temperaturen und schwacher Koncentration wird das Maximum erreicht, wenn der Gehalt an Säure auf die Hälfte des ursprünglichen Werthes gefallen ist. Sonst stellt es sich früher ein. Alsdann vermindert sich die Geschwindigkeit proportional der Koncentration, so dass das Diagramm der Geschwindigkeit vom Maximum an bis zum Ende des chemischen Vorgangs durch eine Gerade dargestellt wird. In der Fig. 13 wird der aufsteigende Ast OM als Induktion bezeichnet.

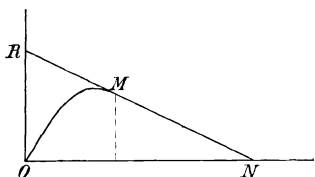


Fig. 13.

¹⁾ W. Spring u. E. van Aubel, Zeitschr. physik. Ch. **1**, 465, 1887.

²⁾ Boguski, Ber. **9**, 1442, 1599, 1646, 1876; Zeitschr. physik. Ch. **1**, 558, 1887; W. Spring, Ber. **10**, 34, 1877.

Wasser als Katalysator.

Bekanntlich wirkt das Wasser auf Elektrolyte in der Weise ein, dass es dieselben in Ionen zerlegt, und diese dann zu einer intensiveren Wirksamkeit gelangen können, als es bei den unzersetzten Elektrolyten der Fall ist. Aber auch auf Nichtelektrolyte wirkt das Wasser in eigenartiger Weise, man kann sagen katalytisch.

Es giebt eine grosse Zahl von Reaktionen, die nur vor sich gehen, wenn eine Spur Feuchtigkeit da ist. Wir wissen z. B., dass Kohlenoxydknallgas in absolut trockenem Zustande nicht zur Explosion gebracht werden kann.

Wie R. E. Hughes¹⁾ beobachtete, wirkt trockener Schwefelwasserstoff nicht auf trockene Magnesia, Baryumoxyd, Eisenoxyd, Bleiacetat, arsenige Säure u. s. w., Chlorwasserstoff wirkt in trockenem Zustande nicht auf Kalkspath sowie auf Lackmus. Das sind alles Beweise für die Reaktionslosigkeit dieser Säuren, so lange keine Ionenbildung stattgefunden hat.

Weitere ausführliche Untersuchungen hat H. Breveton Baker²⁾ angestellt.

Metalle als Katalysatoren.

Wie bereits Döbereiner fand, wird die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff durch Platinmohr und Palladium katalytisch beeinflusst. Einen geringeren Grad der Wirkung zeigten nach Dulong und Thénard alle Metalle noch unter dem Siedepunkte des Quecksilbers, ausserdem Glas, Bimsstein, Kohle, Porcellan u. s. w. Die katalytische Wirkung des Platinmohrs wird nach den Beobachtungen von R. Böttger aufgehoben durch NH_3 , H_2S , CS_2 , C_2H_2 und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Aehnliches wurde von Faraday und Saussure, von letzteren wahrscheinlich bei Einwirkung von Bakterien beobachtet.

Weitere Versuche von van't Hoff, V. Meyer und Berthelot ergaben den besonders starken Einfluss, den die Gefässwandung auf die Bildung von Wasser aus Knallgas ausübt. Nach den Versuchen von Gautier und Hélier³⁾ geht die Vereinigung beim Durchströmen durch ein erhitztes Porcellanrohr nur bis zu einem bestimmten, von der Temperatur abhängigen kleinen Bruchtheil vor sich. Weitere Versuche von Bodenstein⁴⁾ bestätigten diese Beobachtung nicht.

¹⁾ R. E. Hughes, Phil Mag. (5), **33**, 471, 1892; (5), **75**, 531, 1893; R. E. Hughes u. F. R. L. Wilson, ibid. (5), **34**, 117, 1892.

²⁾ H. Breveton Baker, Journ. Chem. Soc. **1894**, 611; Ref. Zeitsch. physik. Ch. **15**, 519, 1895.

³⁾ Gautier u. Hélier, Compt. rend. **122**, 566; Ann. Chim. Phys. (7), **10**, 521.

⁴⁾ M. Bodenstein, Zeitschr. physik. Ch. **29**, 665, 1899.

Wie C. Ernst¹⁾ fand, bildet sich bei der Knallgaskatalyse durch Platinmohr kein Ozon oder Wasserstoffsperoxyd. Die pro Zeiteinheit umgesetzte Menge Knallgas ist direkt proportional der absoluten Menge des Platins. Bei „reinem“ Knallgas verläuft die Katalyse direkt proportional der Konzentration des Gases. Bei beliebigem Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff verläuft die Reaktion so, als ob das im Ueberschuss befindliche Gas nur als Verdünnungsmittel dient. Der Temperaturkoeffizient ist sehr klein und wird bei höheren Temperaturen negativ. Ausserdem wurde der Einfluss hemmender bzw. beschleunigender Versuche auf kolloidales Platin + Knallgas entsprechend dem von kolloidalem Platin + Wasserstoffsperoxyd untersucht.

Für die Absorption von Wasserstoff in Platinschwarz nimmt Berthelot²⁾ an, dass die Verbindungen $Pt_{30}H_2$ und $Pt_{30}H_3$ existiren. L. Mond, W. Ramsay und J. Shields³⁾ bezweifeln dies. Die von Berthelot bei der Absorption gemessene Wärme kann man nicht zu Gunsten dieser Ansicht anführen, da dieselbe bedingt ist durch den im Platinschwarz occludirten Sauerstoff, der sich mit dem Wasserstoff zu Wasser vereinigt. Wenn eine Verbindung des Platins mit Wasserstoff existirt, glauben die oben erwähnten Forscher eher, dass ihr die Formel Pt_2H zukommt, entsprechend der für Pd_2H angenommenen, jedoch in Frage gestellten. Vgl. Bd. I, S. 268—270.

Temperaturerhöhung bewirkt eine Zunahme der Absorption des Sauerstoffs durch Platin bis zu $360-380^{\circ}$, wo der Sauerstoff wieder abgegeben wird.

Die Wasserstoffaufnahme des Acetylens und Aethylens unter dem Einfluss von Kobalt, Nickel sowie Platinschwarz ist von P. Sabatier und J. B. Senderens⁴⁾ untersucht worden. Acetylen kondensirt sich dabei zum Theil, Aethylen bildet Aethan. Dieselben Forscher wiesen auch nach, dass frisch reducirtes Nickel und Kobalt Kohlenmon- und -dioxyd unter gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserstoff bei Temperaturen von 250° bzw. 350° in Methan überführen. Nach Untersuchungen von J. Uhl und W. Vaubel findet auch unter dem Einfluss von Palladiumasbest eine Wasserstoffaufnahme unter starker Kohlenstoffabscheidung statt.

R. Raymann und O. Šulc fanden, dass bei der Inversion der Saccharose durch ganz reines Wasser gewisse Metalle, namentlich diejenigen der Platingruppe einen starken katalytischen Einfluss

1) C. Ernst, Zeitschr. physik. Ch. **37**, 448, 1901.

2) Berthelot, Ann. chim. phys. **30**, 519, 1883; vgl. auch Cailletet u. Colardeau, Compt. rend. **129**, 380, 1895.

3) L. Mond, W. Ramsay u. J. Shields, Zeitschr. physik. Ch. **13**, 61, 1895; **25**, 657, 1898; H. de Hemptinne, **27**, 929, 1898.

4) P. Sabatier u. J. B. Senderens, Compt. rend. **130**, 1628, 1900; **131**, 40, 187, 1766, 1900; Ref. Chem. Ztg. **26**, 313, 1902.

ausüben. Platin, Rhodium, Osmium, Palladium, in Pulverform angewandt, beschleunigten die Inversion, Iridium dagegen verzögerte sie. Nach Versuchen von Šulc¹⁾ ist auch Silberschwamm und Kupferschwamm wirksam, ersterer bedingt eine langsame, letzterer eine ziemlich energische Beschleunigung der Hydrolyse.

Palladium zeigte bei der Hydrolyse von Maltose und Raffinose durch Salzsäure eine Verlangsamung, wenigstens bei den Versuchen in der Kälte. Aehnlich verzögerten auch Palladium, Osmium, Rhodium, Iridium, Kupfer und Silber die Esterersetzung durch kochendes Wasser bei Amylacetat und Isobutylacetat. Auch bei Methylacetat wirkte Palladium in gleicher Weise verzögernd bei der Zerlegung mit N_2 Salzsäure.

P. Rohland²⁾ beobachtete einen solchen katalytischen Einfluss der Metalle auf die Umwandlung der einen Form des Chromichlorids in die isomere.

Wie die nachstehende Uebersicht zeigt, ergibt sich ein annähernder Parallelismus zwischen der Lähmung der Katalyse des Wasserstoffsperoxyds beim Blute und beim kolloiden Platin. G. Bredig und K. Ikeda³⁾, welche diese Zusammenstellung gegeben haben, benutzten hierbei die von Jacobson sowie von E. Schaer gelieferten Versuchsergebnisse.

Lähmung der H_2O_2 -Katalyse.

bei Zusatz von	bei Blut (Schaer)	bei Platin (Bredig, v. Bernecke, Ikeda)
Schwefelwasserstoff, Jod,	gar keine Katalyse, sehr starke Abschwächung,	äußerst starke Lähmung, " " "
Quecksilberchlorid, Quecksilbercyanid,	fast gänzliche Aufhebung, sehr erhebliche Abschwächung,	" " " sehr " "
Blausäure,	äußerst starke Lähmung, (Schönbein)	äußerst " "
Hydroxylsäure, Amylnitrit,	ganz aufgehoben, äußerst starke Abschwächung,	starke Lähmung, " "
Nitrobenzol,	geringe, aber erkennbare Abschwächung,	sehr schwache Lähmung,
Pyrogallol, Arsenige Säure,	keine Schwächung, unerhebliche Abnahme,	schwache Lähmung, " "

1) O. Šulc, Zeitschr. physik. Ch. **33**, 47, 1900; **21**, 481, 1896.

2) P. Rohland, Zeitschr. anorg. Ch. 1901.

3) G. Bredig u. K. Ikeda, Zeitschr. physik. Ch. **37**, 1, 1901; **38**, 122, 1901; vgl. W. Raudnitz, *ibid.* **37**, 551, 1901.

bei Zusatz von	bei Blut (Schaer)	bei Platin (Bredig, v. Bernecke, Ikeda)
Kaliumchlorat,	deutliche, wenn auch schwache Abnahme,	keine Lähmung,
Salpetrige Säure,	ganz sistirt,	schwache, aber noch merkliche Abnahme,
Anilin,	Katalyse sehr verstärkt,	erhebliche Lähmung,
Phosphor,	keine ersichtliche Ab- schwächung,	sehr starke „
Schwefelkohlenstoff,	keine ersichtliche Ab- schwächung,	starke „
Natriumthiosulfat,	Katalyse sehr verstärkt,	„ „

Erwähnt sei noch die Beobachtung von R. Höber¹⁾, dass die elektrolytische Kraft von Gasketten mit Sauerstoff erheblich vermindert wird, wenn an die Sauerstoffelektrode aus platinirtem Platin Cyankalium oder Hydroxylaminchlorhydrid gebracht wird.

Die Katalyse bei der Reaktion zwischen H_2O_2 und HJ wurde von J. Brode²⁾ untersucht; die Goldkatalyse des Wasserstoffsperoxyds bearbeiteten G. Bredig und W. Reinders³⁾.

Ionen als Katalysatoren.

Allgemeines. Der katalytische Einfluss der Säuren und Basen auf die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester und der Inversion der Zucker ist schon seit langem bekannt. Aber auch seit der Verwendung der Arrhenius'schen Theorie der Dissociation der Elektrolyte ist man dazu gelangt, den wirklichen Gang der Katalyse in einzelnen Theilen besser zu erkennen. Es hat sich herausgestellt, dass es bei den Säuren im wesentlichen die Wasserstoffionen und bei den Basen die Hydroxylionen sind, welche katalytisch wirken.

Je nach der Konzentration dieser Ionen verläuft die Katalyse langsam oder rasch, und es lassen sich aus der Reaktionsgeschwindigkeit direkt Schlüsse auf die elektrolytische Dissociation ziehen. Da Wasser ebenfalls in sehr geringem Grade elektrolytisch dissociirt ist, so wirkt auch es katalytisch, wenn gleich entsprechend der geringen Ionenkonzentration nur sehr langsam.

Auch die sog. Neutralsalze wirken in ganz geringem Maasse katalytisch, und man nimmt neuerdings demgemäss an, dass auch diese Salze wie NaCl, KCl, KNO_3 u. s. w. schwach hydrolytisch dissociirt sind⁴⁾.

1) R. Höber, Arch. f. ges. Physiolog. **82**, 631, 1900.

2) J. Brode, Zeitschr. physik. Ch. **37**, 257, 1901.

3) G. Bredig u. W. Reinders, ibid. **37**, 323, 1901.

4) K. Arndt, Zeitschr. anorg. Ch. **28**, 364, 1901.

Hier sei jedoch auch auf die Untersuchung von J. M. Crafts¹⁾ hingewiesen, dass gesteigerte Konzentration, welche doch der elektrolytischen Dissociation entgegenwirkt, also die Ionenkonzentration vermindert, doch eine Beschleunigung der Katalyse bewirken kann.

Ueber die Einwirkung von Nichtelektrolyten bei Verseifung von Aethylacetat ist von C. Kullgren²⁾ gearbeitet worden. Dieselbe nimmt ab bei Zusatz von Rohrzucker, Glycerin, Methylalkohol, Aethylalkohol und Aceton. Die Abnahme ist am grössten bei Rohrzucker und sinkt in der angegebenen Reihenfolge bis zum Aceton, und zwar bildet die Natronlauge dabei mit Rohrzucker Natriumsaccharat; eine entsprechende Reaktion findet wahrscheinlich bei Glycerin statt.

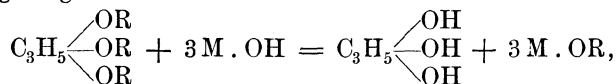
Auf den Einfluss der Wasserstoffionen bei der Zersetzung der Thioschwefelsäure macht W. Ostwald³⁾ aufmerksam. Natriumthiosulfat dissociirt in $\text{Na}_2 + \text{S}_2\text{O}_3$, die freie Thioschwefelsäure in $\text{H}_2 + \text{S}_2\text{O}_3$. Trotzdem dasselbe Ion S_2O_3 in beiden Fällen vorhanden ist, ist die freie Thioschwefelsäure unbeständig infolge der Wirkung der Wasserstoffionen, die hier einen katalysirenden Einfluss ausüben. Ostwald bezeichnet dies als Autokatalyse.

Ein weiteres Beispiel hierfür glaubt Una Collan⁴⁾ in der Umsetzung verschiedener Oxysäuren in Laktone gefunden zu haben, bei denen bereits Hjelt⁵⁾ beobachtete, dass, während die Berechnung der Reaktionskonstante für alle übrigen der von ihm damals untersuchten Säuren einigermassen konstante Werthe erhalten liess, sich bei der in Phtalid übergehenden α -Oxymethylbenzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} (1) \text{CH}_2\text{OH} \\ (2) \text{COOH} \end{matrix}$, dagegen ein mit fortlaufender Umsetzung immer wachsender Werth der Konstante ergab.

Den gleichen Vorgang findet P. Henry⁶⁾ in betreff des Uebergangs der γ -Oxyvaleriansäure in das entsprechende Valerolakton.

Theorie des Verseifungsprocesses der Triglyceride.

Die Verseifung der Triglyceride ist bisher durch folgende allgemeine Gleichung ausgedrückt worden:



in welcher M ein einwerthiges Metallatom oder Wasserstoff bedeuten soll.

1) J. M. Crafts, Ber. **34**, 1350, 1901.

2) C. Kullgren, Zeitschr. physik. Ch. **37**, 613, 1901.

3) W. Ostwald, Zeitschr. physik. Ch. **7**, 522, 1892; vgl. auch H. v. Oettinger, ibid. **33**, 1, 1900.

4) Una Collan, ibid. **10**, 130, 1892.

5) E. Hjelt, Ber. **24**, 1232, 1891.

6) P. Henry, Zeitschr. physik. Ch. **10**, 96, 1892.

Diese Gleichung stellt jedoch nur den Endzustand dar und giebt keinen Aufschluss darüber, wie der Verseifungsprocess verläuft, d. h. sie beantwortet nicht die Frage, ob das Triglycerid gerade auf in drei Mol. Fettsäure und ein Mol. Glycerin gespalten wird, oder ob der chemische Umsatz stufenweise erfolgt, so dass zuerst Diglycerid, dann Monoglycerid und schliesslich Fettsäure und Glycerin gebildet werden.

Geitel¹⁾ hat jüngst auf Grund von physikalisch-chemischen Reaktionen nachgewiesen, dass der Verseifungsprocess bimolekular verläuft, und dass demnach ein Glycerid unter dem Einflusse verseifender Agentien zunächst in Diglycerid, dann in Monoglycerid u. s. w. gespalten wird.

J. Lewkowitsch²⁾ suchte nun auf die Weise zwischen den beiden Anschauungen zu entscheiden, dass er die Acetyl-, Hehner- und Verseifungszahlen von partiell verseiften Fetten bestimmte. Der Theorie nach mussten dieselben folgende sein.

	Acetyl- zahl.	Hehner- zahl.	Verseifungs- zahl.
Tristearin, $C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_3$	0	95,73	189,5
Stearinsäure, $C_{28}H_{36}O_2$	0	100,00	197,5
Monostearin, $C_3H_5(OH)(OH)(OC_{18}H_{35}O)$	253,8	—	—
Distearin, $C_3H_5OH(OC_{18}H_{35}O)_2$	84,2	—	—
Monacetyldistearin, $C_3H_5(OC_2H_3O)(OC_{18}H_{35}O)_2$	—	85,3	252,7
Diacetylmonostearin, $C_3H_5(OC_2H_3O)_2(OC_{18}H_{35}O)$	—	64,2	350,8

Der fast absolute Parallelismus bei den von Lewkowitsch im Verein mit C. D. Robertshaw und J. G. Read ausgeführten Versuchen zwischen dem Verlaufe der Acetylzahlen und den Verseifungszahlen zeigt deutlich die Berechtigung der Annahme einer theilweise vor sich gehenden Verseifung. Weniger frappant sind die Zahlenreihen für die unlöslichen Fettsäuren (Hehnerzahlen), weil sie ein sehr viel kleineres Intervall bei der graphischen Darstellung bedeuten. Natürlicherweise zeigen die Hehnerzahlen den umgekehrten Verlauf der beiden vorangehenden Zahlen, sie stellen das Spiegelbild derselben dar und beweisen daher dieselbe Gesetzmässigkeit.

Lewkowitsch giebt die Resultate von 11 verschiedenen Versuchen, die zum Beweise der partiell vor sich gehenden Verseifung dienen.

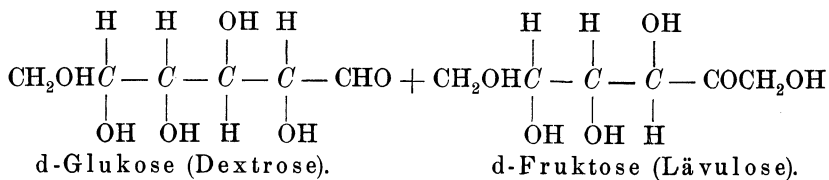
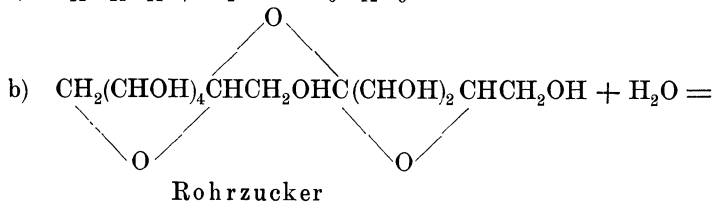
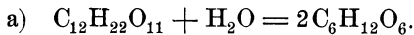
Inversion der Polysaccharide.

Mit dem Namen Inversion bezeichnete man ursprünglich die Erscheinung, dass in bestimmter Weise veränderter Rohrzucker seine Drehungsrichtung von rechts nach links verändert; der Rohrzucker ist alsdann invertirt worden. Wir wissen, dass Rohrzucker ein Disaccharid ist, das

¹⁾ Geitel, Journ. pr. Ch. **55**, 429, 1897.

²⁾ J. Lewkowitsch, Ber. **33**, 89, 1900.

aus gleichen Theilen Glukose (Dextrose) und Fruktose (Lävulose) unter Wasseraustritt gebildet ist. Wird der Rohrzucker mit Säuren u. s. w. behandelt, so nimmt er wieder Wasser auf und zerfällt in d-Glukose und d-Fruktose. Da die Drehung der d-Fruktose die der d-Glukose überwiegt, ist die Drehungsrichtung des erhaltenen Produktes links im Gegensatz zu dem des rechtsdrehenden Ausgangsmaterials. Der Vorgang ist folgender:



Nach den Untersuchungen von E. van Melckebecke¹⁾ beruht die bei langem Aufbewahren des Rohrzuckers eintretende Inversion auf der Einwirkung von Mikroorganismen, deren Lebensthätigkeit durch Feuchtigkeit und Luftzufuhr erhöht wird. Die Magazine müssen also trocken gehalten werden; ausserdem muss auch entgegen der herrschenden Ansicht jedes Lüften vermieden werden. Das Magazin soll aus Abtheilungen bestehen, die vollständig getrennt beschickt und geleert werden können, und zwar soll jede Abtheilung mit Zuckersäcken möglichst voll gepackt werden, um möglichst wenig Luft dazwischen zu lassen. Die Qualität des Zuckers hat weniger Einfluss, doch scheinen sich alkalische Zucker besser zu halten als solche mit saurer oder neutraler Reaktion.

Nach der Vorschrift von Herzfeld wird die Inversion des Rohrzuckers in der Weise vorgenommen, dass man das halbe Normalgewicht des Zuckers, also 171 g in 75 ccm Wasser löst, auf dem Wasserbade nach Zusatz von 5 ccm konzentrierter Salzsäure (38 % = spec. Gew. 1,118) bei 67—70° C. 7¹/₂ Minuten lang unter Umschwenken erwärmt, wovon 2¹/₂ Minuten auf das Anwärmen kommen, sofort abkühlt, auf 100 ccm auffüllt. Die betreffende Lösung giebt dann bei reinem Lösungsmittel eine Drehung von —16,33°, bei normaler Lösung von —32,66°.

1) E. van Melckebeke, Chem. Ztg. **24**, 579, 1900.

Ein zu langes Erhitzen mit der Salzsäure ist zu vermeiden, da sonst die Lävulose zerstört wird.

Unter Zugrundelegung folgender Beobachtungen:

d-Glukose (Dextrose) $[\alpha]^{20}_D = + 52,50 + 0,0188 p + 0,000517 p^2$,

(Tollens),

d-Fruktose (Lävulose) $[\alpha]^{20}_D = - 88,13 - 0,2583 p$,

(Hönig und Jesser),

Invertzucker $[\alpha]^{20}_D = - 19,447 - 0,06068 p + 0,000221 p^2$,

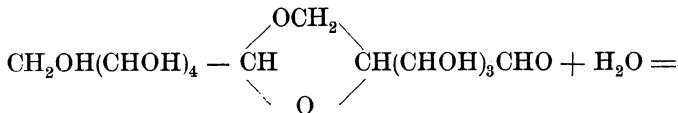
(Gubbe)

haben Hönig und Jesser¹⁾ nachstehende orientirende Tabelle über das Verhältniss von Dextrose und Lävulose einerseits gegenüber Invertzucker anderseits gegeben.

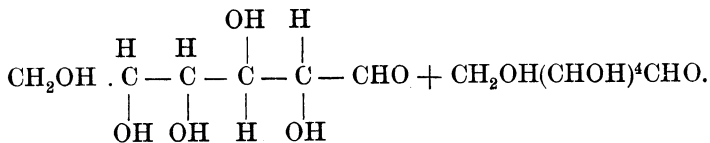
p.	Dextrose.	Lävulose.	Arithmetisches Mittel.	Invertzucker.	Differenz.
20	+ 53,08	- 93,30	- 20,11	- 20,57	+ 0,46
25	+ 53,29	- 94,59	- 20,65	- 20,83	+ 0,18
30	+ 53,52	- 95,88	- 21,18	- 21,07	- 0,11
35	+ 53,79	- 97,17	- 21,69	- 21,30	- 0,39.

Man erfährt die Drehung des Invertzuckers aus der des vorhandenen Rohrzuckers durch Multiplikation mit 0,33.

In ähnlicher Weise wie der Rohrzucker wird auch der Milchzucker durch die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure invertirt, indem unter Wasseraufnahme Galaktose und Dextrose entstehen.



Milchzucker.



d-Glukose (Dextrose).

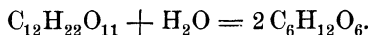
d-Galaktose.

Da Dextrose und d-Galaktose beide nach rechts drehen, und das Gleiche beim Milchzucker selbst der Fall ist, so ergibt sich als Endprodukt der Inversion ein ebenfalls rechts drehendes Produkt; also findet entgegen der in dem Ausdrucke Inversion liegenden Bezeichnung keine Umwandlung der Drehung von rechts nach links statt.

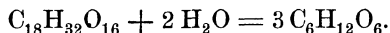
¹⁾ Hönig u. Jesser, Zeitschr. Ver. Rübenz.-Ind. 1888, 1037; H. Ost, Ber. 24, 1640, 1891.

Von andern Polysacchariden seien noch erwähnt:

a) Die Maltose (Malzzucker), welche bei der Inversion mit verdünnter Schwefelsäure nahezu theoretisch in zwei Moleküle Dextrose zerfällt:



b) Die Raffinose (Melitriose, Melitose) zerfällt in je ein Molekül Dextrose, Lävulose und Galaktose:

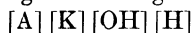


c) Die Trehalose liefert nach Winterstein¹⁾ ausser Dextrose noch einen andern Zucker.

Die Theorie der Inversion der Polysaccharide ist von verschiedenen Seiten bearbeitet worden, ohne dass es jedoch gelungen wäre, eine allseitig befriedigende Erklärung zu finden, eine Thatsache, die ja auch für die Gesammtheit der katalytischen Erscheinungen gilt. Eine Zusammenstellung und kritische Beleuchtung der einzelnen Hypothesen findet sich in der Arbeit von Edm. O. von Lippmann²⁾ „Zur Frage der Inversion des Rohrzuckers“.

„Die auf einem ohnehin schon so schwierigen Gebiete arbeitenden Vorkämpfer würden sich zweifellos ein Verdienst um viele ihrer mitstrebenden Fachgenossen erwerben, wollten sie in derartigen Fällen ihre Gedanken fassbarer klarlegen und ihre Hypothesen eingehender präzisieren.“

H. Euler³⁾ nimmt an, dass bei der Inversion des Rohrzuckers aktive Moleküle desselben in Frage kommen, die eine Zerlegung in Ionen gestatten. Für die Umsetzung würde folgendes Produkt:



die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen, wobei [A] und [K] Anionen und Kationen des Rohrzuckers bedeuten, [OH] und [H] die des Wassers. Wird einer der Faktoren = 0, so kann die Inversion nicht stattfinden. Da nun Wasser und ganz besonders Rohrzucker sehr wenig dissociirt sind, so wird das Produkt sehr klein. Fügt man nun durch Zusatz einer Säure verhältnissmässig viele Ionen H und Cl der Lösung zu, so wird das Ionenprodukt vergrössert.

5. Enzyme und Fermente.

a) Natur und Arten der Enzyme oder Fermente.

Die Enzyme oder Fermente sind eigenartige Stoffe, welche nach Art der Katalysatoren eine zerlegende, spaltende oder überhaupt umsetzende und umlagernde Wirkung auf gewisse Substanzen ausüben können.

1) Winterstein, Dingl. polyt. Journ. **301**, 209; Ber. **26**, 3094, 1894.

2) Edm. O. v. Lippmann, Ber. **33**, 3560, 1900.

3) H. Euler, Ber. **33**, 3302, 1900; **34**, 1568, 1901; Zeitsch. physik. Ch. **36**, 641.

Der Umstand, dass man die Enzyme nur an ihrer spezifischen Wirkung, der Zerlegung von gewissen Stoffen, ohne dass sie selbst stoffliche Veränderung dabei erfahren, erkennen kann, dass aber eigentliche chemische Methoden der qualitativen oder gar quantitativen Bestimmung fehlen, hat es mit sich gebracht, dass man über die Natur der Enzyme im Unklaren ist. Vielfach neigt man der Ansicht zu, dass man es hier mit eiweissähnlichen oder eiweissartigen Stoffen zu thun hat. Dies mag jedoch mehr in der Schwierigkeit der Trennung und Abscheidung gelegen sein, wodurch es den Anschein gewinnt, dass hier solche Stoffe vorliegen. Für Pepsin z. B. ist die eiweissartige Natur sehr fraglich¹⁾, viel eher ist dieselbe schon für Trypsin oder Diastase anzunehmen. Wir können also sagen, über die eigentliche Natur der Enzyme wissen wir nichts, als was mit ihrer spezifischen Wirkung zusammenhängt.

Um einen Ueberblick zu erhalten, ist es am besten die Enzyme bezw. die Lebewesen Pilze, Bakterien oder Bacillen, welche enzymartige Wirkungen hervorbringen, dementsprechend in Unterabtheilungen unterzubringen. Dies ist in der nachfolgenden kurzen Zusammenstellung der wichtigsten derselben geschehen. Man unterscheidet:

b) Amylolytische Fermente.

Unter amylytischen Fermenten versteht man solche, welche die Eigenschaft besitzen, Stärke in Zucker und zwar in Maltose zu verwandeln.

Hierzu gehören:

die Diastase der Gerste;

die Diastase des Speichels oder das Ptyalin;

die Diastase des Pankreassaftes, das Amylopsin.

Die günstigste Temperatur für die Wirkung der Diastase der Gerste ist 50—60°.

c) Proteolytische Fermente.

Die proteolytischen oder Eiweiss lösenden Fermente sind das im Magensaft vorkommende Pepsin, das Trypsin des Pankreassaftes sowie das Papaïn, welches aus den Früchten und dem Milchsafte des Melonenbaums, *Carica papaya*, gewonnen wird. Diese drei Enzyme unterscheiden sich zunächst in Bezug auf die Verhältnisse, in welchen ihre Wirkung am günstigsten ist. Pepsin wirkt nur in saurer, am besten in salzsaurer Lösung, Trypsin in alkalischer und Papaïn in neutraler. Dann aber auch differiren sie hinsichtlich der Spaltungsprodukte. Pepsin liefert Albumosen und Peptone, Trypsin bildet wohl auch Pepton (Antipepton

¹⁾ H. Friedenthal, Arch. Anat. Phys. (His.-Engelmann) Physiol. Abthl. 1900, 181 glaubt, dass das Pepsin und auch das Papayotin Nukleoproteide sind.

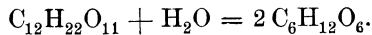
von Kühne), aber ausserdem noch Lysin, Arginin, Histidin (die sogen. Hexonbasen), dann noch Leucin, Tyrosin. Bei der Einwirkung von Papaïn entsteht Globulin, daraus Pepton, Leucin, Tyrosin.

d) Ester, Anhydride und Laktone spaltende Fermente.

Von diesen seien erwähnt, die Lipase¹⁾, welche Fette zerlegt und in Leber, Magen und Dünndarm vorkommt, sowie die Tannin spaltende Tannase²⁾, welche aus *Aspergillus niger* hergestellt wird. Die Lipase kann auch wiederum aus Buttersäure und Aethylalkohol eine Synthese des Buttersäureäthylesters bewirken.

e) Invertirende Fermente.

Hierzu gehören die Maltase, welche in Pflanzenreich und Thierreich weit verbreitet ist und die Fähigkeit besitzt, Maltose in Glukose zu verwandeln:



Das Optimum der Wirkung liegt bei 40°, bei 55° findet Zerstörung statt. Auch in der Hefe findet sich dieses Ferment, und gelang es E. Fischer³⁾ die Glukose als solche bei der Hefegährung der Maltose in der Form des Glukosazons nachzuweisen.

Weiterhin sind noch bekannt die Trehalase in *Aspergillus* vorkommend, welche die Fähigkeit besitzt, die Trehalose zu spalten, dann die Laktase, welche den Milchzucker in d-Glukose und d-Galaktose spaltet.

Auch eine Invertase oder ein Invertin, das Rohrzucker in Glukose und Fruktose zerlegt, ist aus der Hefe dargestellt worden⁴⁾.

f) Glukosidspaltende Fermente.

Von diesen sind besonders erwähnenswerth das Emulsin und das Myrosin.

Das Emulsin ist ein in den Mandeln vorkommendes Enzym, das die Fähigkeit besitzt, Amygdalin, d. i. das in den Mandeln vorhandene Glukosid in Glukose, Benzaldehyd und Blausäure zu spalten. Emulsin findet sich ausser in den Mandeln auch noch in verschiedenen andern Pflanzen. Die günstigste Temperatur liegt bei 45--50°, bei 70° wird es zerstört.

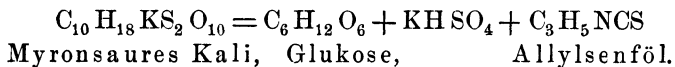
1) J. H. Kastle u. A. S. Loevenhart, Amer. Chem. J. **24**, 491, 1900.

2) A. Fernbach, Compt. rend. **131**, 1214, 1900; H. Pottevin, ibid. **131**, 1215, 1900.

3) E. Fischer, Ber. **28**, 1433, 1895; Zeitschr. physiol. Ch. **26**, 74, 1898.

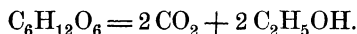
4) Vgl. z. B. E. Salkowski, Zeitschr. physik. Ch. **31**, 304, 1900.

Das Myrosin, welches im Senfsamen vorkommt, spaltet das darin befindliche myronsaure Kali in Glukose, saures schwefelsaures Kali und Senföl nach der Gleichung:



g) Glukose spaltende Fermente.

Glukose spaltende Enzyme finden sich in den Hefen. Buchner¹⁾ gelang es, die wirksame Substanz, die Zymase, von lebenden Zellen befreit, darzustellen. Die Zymase spaltet die Glukose in Alkohol und Kohlensäure.



Nebenher bilden sich noch geringe, aber ziemlich konstante Mengen von Glycerin (2,5—3,6 ‰) und Bernsteinsäure (0,4—0,7 ‰).

Nicht vergährbar sind die Pentosen, dagegen aber die Hexosen. Jedoch finden sich auch bei diesen Ausnahmen. Von den Aldosen gähren nach E. Fischer²⁾ nur d-Glukose, d-Mannose und d-Galaktose; dagegen sind die l-Formen nicht gährfähig, ebensowenig wie Gulose, Talose und Idose. Vgl. Bd. I, S. 584—586.

Von den Ketosen vergährt mit Sicherheit nur die d-Fruktose (= Lä-vulose), dagegen sind Sorbose und Tagatose sowie auch l-Fruktose nicht gährfähig.

Im übrigen sind nur solche Zucker gährfähig, die der Reihe der Triosen, Hexosen oder Monosen angehören.

Die Polysaccharide vergähren erst nach der Zerlegung.

Die Geschwindigkeit des Gährprozesses ist ebenfalls verschieden. So vergährt d-Glukose rascher als d-Fruktose.

Die günstigste Temperatur ist 25° für die Vergährung. Bei 53° hört die Vergährung auf und bei untergährigen Hefen mitunter schon bei 38°.

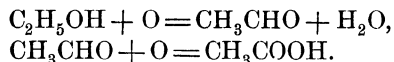
h) Durch Oxydation oder Spaltung Säure liefernde Fermente.

Hierzu gehören die die Essigsäuregährung, Milchsäuregährung, Citronensäuregährung u. s. w. bedingenden Fermente.

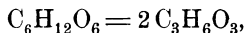
Unter dem Einfluss des Essigpilzes, *Mycoderma aceti*, bildet sich bei der Essiggährung aus dem Aethylalkohol zunächst Aldehyd und dann Essigsäure.

¹⁾ E. Buchner, Ber. **30**, 117, 1110, 2668, 1897; **31**, 209, 568, 1084, 1090, 1531, 1898; **32**, 127, 1899; Buchner u. Albert, Ber. **33**, 266, 971, 1900.

²⁾ E. Fischer, Ber. **23**, 2137, 1890.



Bei der Milchsäuregährung bildet sich aus den Hexosen die Milchsäure nach der Formel



es entsteht fast immer die α -Oxypropionsäure, $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$, und zwar meist in ihrer racemischen, also aus d- und l-Milchsäure zusammengesetzten Form.

Die günstigste Temperatur liegt bei 35—40°.

Die Bildung der Citronensäure aus Zuckern durch *Citromyces Pfefferianus* und *glaber*, welche von Wehmer¹⁾ beobachtet und technisch ausgebildet worden ist, kann wie auch die Essiggährung als Oxydationsgährung aufgefasst werden.

i) Koagulirende Fermente.

Hierzu sind zu rechnen: das die Eiweissstoffe der Milch, das Kasein, koagulirende Labferment, welches sich in der Schleimhaut des Magens bildet, ausserdem das die Gerinnung des Blutes bedingende Fibrinferment sowie die Pektase, welche die Koagulation pektinhaltiger pflanzlichen Stoffe bewirkt.

6. Theorie der Enzymwirkung.

Obgleich man bereits früher die Eigenschaft der Hefe kannte, an Wasser einen Stoff, die Invertase, abzugeben, der im stande ist, Rohrzucker zu spalten, war doch die Meinung vorherrschend, dass die Gährung eine Erscheinung der Lebensthätigkeit der lebenden Zelle sei. Zwar hatte bereits Pasteur die Ansicht ausgesprochen, dass in der Hefe auch ein die Gährung bewirkender Stoff vorhanden sei. Denselben aus den Hefezellen zu isoliren, gelang ihm aber nicht. Dies war erst der Fall, als Buchner²⁾ seine interessanten Versuche anstellte, den Presssaft der Hefe so von allen lebenden Protoplasmastückchen zu reinigen. Auf diese Weise erhielt er den wirksamen Bestandtheil der Hefe, die Zymase, und vermochte zu zeigen, dass dieser Substanz alle Eigenschaften zukommen, wie wir sie von diesem Bestandtheil der Hefe erwarten durften.

Mit diesem Presssaft tritt selbst nach Zusatz von Toluol, Thymol, Glycerin u. dgl., wodurch die Gährthätigkeit der Hefe sicher aufgehoben wird, trotzdem die Gährung auf. Man kann den Presssaft im Vakuum bei 20—30° C. eintrocknen und erhält so eine eingetrocknetem Hühner-eiweiss ähnliche Masse, welche ebenfalls die Gährung in zuckerhaltigen Lösungen veranlasst. Man kann den Presssaft neun Monate lang auf-

1) Wehmer, Sitzber. Berl. Accad. 1891, 519.

2) E. Buchner, l. c.

bewahren, ohne dass er seine Gährfähigkeit verliert. Setzt man dem Presssaft Blausäure zu, so verliert er seine Wirkung; bei Luftdurchleiten kehrt die Wirksamkeit wieder, während die Protoplaststückchen, welche etwa noch vorhanden sein könnten, hierdurch sicher abgetötet würden. Bei schnellem Trocknen der Hefe bei niedriger Temperatur und darauf folgendem sechs Stunden langen Erhitzen auf 100° C. ist die Lebenskraft der Hefe abgetötet, dagegen ihre Gährwirkung noch vorhanden. Das gleiche Ergebniss findet man, wenn Hefe in Aether-Alkohol einge-tragen wird, wodurch sie selbst abgetötet, ihre Gährwirkung aber nicht aufgehoben wird¹⁾.

Alle diese Gründe sprechen dafür, dass wir es bei der Gährfähigkeit der Hefe und somit wohl bei allen übrigen entsprechenden Vorgängen nicht mit der Lebensthätigkeit der Zelle, sondern mit chemischen Individuen zu thun haben, welche die Zersetzung bewirken.

Diese die Zerlegung bedingenden Stoffe, die Enzyme oder Fermente sind Katalysatoren, d. h. sie üben ihre zersetzende Wirkung aus, ohne selbst dadurch zerstört zu werden. In gleicher Weise wie man mit einem Schlüssel unendliche viele Schlösser derselben Art zu öffnen vermag, so üben auch die Enzyme und Fermente ihre Wirksamkeit aus²⁾.

Nach den Untersuchungen von V. Henri³⁾ ist das von den meisten Autoren angenommene Gesetz, nach welchem die Geschwindigkeit der

Fermentreaktion den Verlauf einer logarithmischen Kurve $K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ besitzt, für die Wirkung der Inversion auf Rohrzucker nicht anwendbar. Die Reaktion verläuft schneller als die logarithmische Kurve. Für dieselbe ergibt sich vielmehr die Formel

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left(1 + \frac{x}{a}\right)(a-x) \text{ oder } 2k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a+x}{a-x}.$$

Die Konstante k_1 ändert sich mit der Anfangskonzentration a , und zwar ist sie umso grösser, je kleiner a ist. Das Produkt $2k_1a$ bleibt aber nicht konstant, wie es nach der Annahme von Duclaux sein dürfte; es wächst mit steigendem a für kleinere Konzentration, wird konstant für die mittlere Konzentration und sinkt für weiter steigende Konzentration a .

7. Physiologische Wirkungen.

Allgemeines.

Eine durchgreifende Systematik für die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung steht noch aus. Nach-

1) Vgl. R. Albert, Ber. **33**, 3775, 1900.

2) E. Fischer, l. c.

3) V. Henri, Zeitschr. physik. Ch. **39**, 194, 1901.

stehend sei der Versuch gemacht, eine solche zu geben, soweit es die derzeitigen Beobachtungen und Untersuchungen gestatten. Um ein möglich umfassendes Bild von diesen Verhältnissen zu erhalten, ist es nothwendig, dieselben von möglichst vielen Seiten aus zu betrachten, und ist demgemäss die Eintheilung.

Versuche der Feststellung der Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung sind bereits mehrere gemacht worden. Hiervon sei nachstehend ein Auszug gegeben.

a) Physiologische Wirkungen und die Gruppen des periodischen Systems.

Fasst man allein die chemischen Verhältnisse der einzelnen Gruppen des periodischen Systems ins Auge, so findet man da häufig auffällige Uebereinstimmungen, abgesehen von den gradweisen Aenderungen, die mit der Zunahme des Atomgewichtes eintreten. Ein besonders auffälliges Beispiel ist z. B. in den Halogenen vorhanden.

Chlor-, Brom- und Jodkalium geben mit Silbernitrat eine Ausscheidung von Silberhalogenverbindungen, die sich durch ihre Unlöslichkeit im Wasser auszeichnen, dagegen aber verschiedenes Verhalten gegen Ammoniaklösung zeigen. Chlorsilber ist bekanntlich in Ammoniak löslich, Bromsilber schwer löslich und Jodsilber unlöslich. Wir finden also genügend Uebereinstimmungen, die sich auch in dem sonstigen Charakter der Elemente selbst sowie auch ihrer Verbindungen aussprechen. Dagegen sind aber auch erhebliche Differenzen vorhanden. Und dies zeigt sich auch in der physiologischen Wirkung.

So ist es z. B. durchaus nicht gleichgiltig, ob man Chlor-, Brom- oder Jodkalium als Medikament giebt. Wahrscheinlich sind die geringen Mengen von Jodalkalien, die wir täglich durch die Luft oder die Nahrung in uns aufnehmen, durchaus nicht bedeutungslos für den menschlichen bezw. thierischen Organismus. Gehen wir über diese kleinen Mengen hinaus und versuchen etwa einen grösseren Theil des als Nahrungsbestandtheil nothwendigen Chlornatriums durch Jod- oder Bromnatrium zu ersetzen, so tritt eine Erkrankung des Organismus ein.

Die Desinfektionswirkung der Halogene Cl, Br, J nimmt, wie Th. Paul und B. Krönig¹⁾ gefunden haben, entsprechend ihrem sonstigen chemischen Verhalten mit steigendem Atomgewicht ab.

Ueber die zur Ernährung der Schimmelpilze nothwendigen Metalle hat W. Beneke²⁾ eine Arbeit veröffentlicht, deren Ergebnisse folgende sind: Die Gegenwart des Kaliums ist schlechterdings nothwendig; ohne dieses Metall tritt keine, oder richtiger nur spuren-

1) Th. Paul u. B. Krönig, Zeitschr. physik. Ch. **21**, 450, 1896.

2) W. Beneke, Jahrb. f. wiss. Bot. **28**, 487, 1895; Naturw. Rundsch. **11**, 87, 1896.

weise Keimung ein. Natrium und Lithium sind untauglich, auch von einer theilweisen Vertretbarkeit durch sie ist nichts zu bemerken. Wehmer hatte dagegen einen widersprechenden Befund.

Dem Rubidium ist insofern eine besondere Stellung anzuweisen, als es zwar das Kalium nicht ganz, wohl aber zum Theil vertreten kann, insofern es Mycelbildung, aber keine Sporenbildung erlaubt; ob diese Wirkung des Rubidiums nur im Verein mit den geringen Kaliumspuren, von denen eine vollkommene Nährlösung nicht ganz befreit werden kann, zu stande kommt, bleibt fraglich. In guten Nährlösungen mit Rubidium ohne Kalium ist das Gewicht der sterilen Pilzdecke ungefähr gleich dem einer entsprechenden Decke auf Kaliumnährlösung; in schlechteren Nährlösungen tritt die hemmende Wirkung des Rb mehr hervor; es erzeugt ein viel geringeres Erntegewicht. Wird das Rubidiumsalsz hingegen nicht allzu subtil gereinigt, d. h. enthält es noch Kalium, so kommt die vereinigte Rb-K-Wirkung zur Geltung, dass meist ein bedeutend höheres Erntegewicht als in blossen K-Kulturen erzielt wird. Ob das Rubidium hier thatsächlich als Stimulans wirkt oder etwa nur negativ derart, dass es die Sporenbildung behindert und dadurch den Pilz zu länger fortgesetztem vegetativen Austreiben veranlasst, ist zweifelhaft.

Das Caesium schliesst sich in seiner Wirkung im allgemeinen dem Rubidium an, scheint aber ein viel geringeres Erntegewicht zu geben.

Wie die Versuche ergeben haben, sind speciell Baryumsalze für den thierischen Organismus schädlich und in verminderter Weise auch Strontiumsalsz.

Wie fernerhin beobachtet wurde, werden gewisse Bakterien schon durch das Eintauchen von Blei, Kupfer und Quecksilber in Wasser getödtet. Also rufen schon die geringen Spuren dieser Metalle, welche sich in Wasser lösen (entsprechend der Nernst'schen Lösungstension) eine Giftwirkung hervor.

Th. Paul und B. Krönig¹⁾ haben gefunden, dass die Ansicht Behring's²⁾, der desinficirende Werth der Quecksilberverbindungen sei im wesentlichen nur von dem Gehalt an löslichem Quecksilber abhängig, die Verbindung möge sonst heissen, wie sie wolle, nicht zu Recht besteht.

Wie Th. Paul und B. Krönig³⁾ gefunden haben, kommt den Salzen der Edelmetalle mit Ausnahme des Platins, den Gold-, Silber- und den Quecksilbersalzen eine specifisch giftige Wirkung gegenüber den Milzbrandsporen sowie für *Staphylococcus pyrogenes aureus* zu.

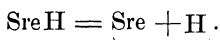
1) Th. Paul u. B. Krönig, Zeitschr. physik. Ch. **21**, 449, 1896.

2) Behring, Zeitschr. physik. Hygiene **9**, 400.

3) Th. Paul u. B. Krönig, Ztg. physik. Ch. **21**, 449, 1896.

b) Physiologische Wirkung als Ionenreaktion.

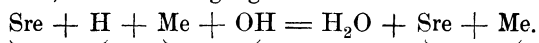
Die elektrolytisch dissociirbaren Verbindungen, die Säuren, Basen und Salze zeigen in ihren in wässriger Lösung stattfindenden Reaktionen überwiegend den Charakter von Ionenreaktionen. Bei der Zerlegung der Säuren z. B. haben wir es mit dem betreffenden Anion, dem Säurerest, und dem Wasserstoffion als Kation zu thun. Bei jeder Säure ist also der eine Bestandtheil des infolge der Einwirkung des Wassers in seine Ionen dissociirten Säuremoleküls das Wasserstoffion:



Es giebt nun eine Menge von Beispielen, bei denen der Eintritt einer Reaktion nur von dem Vorhandensein der Konzentration der Wasserstoffionen abhängig ist. Es sei hier an die Inversion des Rohrzuckers, die Verseifung der Ester erinnert, in welchen Beispielen die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration der Wasserstoffionen ab- oder zunimmt. Der andere Bestandtheil, das Anion, spielt hierbei nur eine untergeordnete Rolle.

Die angeführten Reaktionen waren solche, bei denen die Wasserstoffionen nur katalytisch wirken, d. h. sie selbst verschwinden nicht, sondern wirken nur anregend. Dementsprechend wird der Verlauf der Reaktion in den Fällen ein anderer werden, wo ein Abstumpfen der Säuren, ein Neutralisiren, stattfindet. Aber auch dieses ist ja eine Ionenreaktion.

Wir wissen, dass der Vorgang bei der Neutralisation der folgende ist:

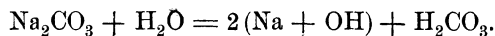


Es findet also bei der Neutralisation nur eine Vereinigung der Wasserstoffionen mit den Hydroxyionen statt, die andern Bestandtheile bleiben ungeändert. Der beste Beweis hierfür ist die Gleichheit der Neutralisationswärmen bei der Vereinigung von starken Säuren und starken Basen. Diese sind ihrer „Stärke“ entsprechend schon in konzentrierteren Lösungen nahezu vollständig dissociirt, d. h. in ihre Ionen gespalten. Die auftretende Neutralisationswärme wird also nur bedingt durch die Vereinigung von Wasserstoffionen und Hydroxyionen zu dem indifferenten Wassermolekül. Es ergeben sich hierbei bekanntlich immer ca. 13800 bis 14000 cal., einerlei ob wir als Säure Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Salpetersäure, Chlorsäure und als Basen Kali- oder Natronlauge wählen.

Dieser Konstanz der Neutralisationswärmen entsprechend sind die aus starken Basen und starken Säuren gebildeten Salze nahezu vollständig elektrolytisch dissociirt in den wässrigen Lösungen und zumal in den verdünnten. Bei diesen werden wir es also ebenfalls überwiegend mit Ionenreaktionen zu thun haben. Es wird also, wenn wir die Wirkung von Kaliumionen untersuchen wollen, einerlei sein, ob wir Chlorkalium,

Bromkalium, Jodkalium, Kaliumnitrat wählen, sofern nur die Wirkung der Anionen eine zu vernachlässigende ist. Dies wird allerdings nur in den seltensten Fällen eintreten.

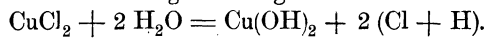
Bei den aus starken Basen und schwachen Säuren bzw. den aus schwachen Basen und starken Säuren gebildeten Salzen haben wir es dagegen noch mit einer sog. hydrolytischen Dissociation zu thun und die Sache wird dadurch ungleich complicirter. Nehmen wir z. B. Soda, so haben wir es in der wässerigen Lösung hauptsächlich mit folgenden Theilen zu thun:



Da nur die von der schwachen Säure abgespaltene Base elektrolytisch dissociirt ist, reagirt die Sodalösung infolge des Vorhandenseins der Hydroxylionen alkalisch.

Aehnlich verhalten sich Borax, Wasserglas, die Alkalisalze der höheren Fettsäuren, die Seifen.

Bei den Salzen, die dem Kupfersulfat, Zinksulfat, Quecksilberchlorid, Silbernitrat u. s. w. entsprechen, haben wir es mit folgender Zerlegung hauptsächlich oder doch häufig überwiegend zu thun:



In dem durch die Gleichung wiedergegebenem Beispiel des Kupferchlorids ist also das Kupfer als Hydroxyd vorhanden und die Salzsäure elektrolytisch dissociirt. Dementsprechend reagirt die Lösung sauer.

So einfach, wie hier geschildert wurde, liegen nun die Verhältnisse bei der hydrolytischen Dissociation nur äusserst selten, vielmehr treten da sehr häufig Komplikationen durch Bildung von Hydraten oder basischen, bzw. sauren Salzen u. s. w. ein.

Wir sehen also, dass die Bezugnahme auf Ionenreaktionen im Falle der starken Basen und Säuren eine sehr einfache ist. Bei den Salzen liegen die Verhältnisse complicirter, indem hier die hydrolytische Dissociation eine grosse Rolle spielt. Neuerdings sucht man dieselbe sogar bei Salzen aus starken Basen und starken Säuren, den sog. Neutralsalzen nachzuweisen, um deren Einfluss auf die Inversion der Rohrzucker erklären zu können.

Die Oxydationsmittel HNO_3 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HClO_3 , HMnO_4 wirken nach Paul und Krönig (l. c.) entsprechend ihrer Stellung in der für Oxydationsmittel auf Grund ihres elektrischen Verhaltens aufgestellten Reihe. Das Chlor passt sich dieser Reihenfolge nicht an, sondern übt eine sehr starke spezifische Wirkung aus.

Von weiteren Arbeiten seien hier erwähnt die von M. Oker-Blom¹⁾ über thierische Säfte und Gewebe in physikalisch-chemischer Beziehung,

¹⁾ M. Oker Blom, Arch. f. d. ges. Phys. **79**, 111, 510, 534; **81**, 167, 1900.

in welcher die elektrische Leitfähigkeit des Blutes, eine Normalelektrode für physiologische Zwecke, die Durchlässigkeit der rothen Blutkörperchen für verschiedene Stoffe, beurtheilt nach der elektrischen Leitfähigkeit, sowie die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des Blutes von den Blutkörperchen besprochen werden. Es folgt dann eine Arbeit von R. Höber¹⁾ über die Hydroxylionen des Blutes.

Ueber die Giftwirkung gelöster Salze und ihre elektrolytische Dissociation²⁾ wurden noch folgende Arbeiten veröffentlicht.

Kahlenberg und True stellten fest, dass die Wirkung der vier starken Mineralsäuren HCl, HBr, HNO₃ und H₂SO₄ dieselbe war; in der Verdünnung von 3200 Litern pro Grammäquivalent gingen die 2 bis 4 cm langen Keimlinge der Feldlupine (*Lupinus albus* L) zu Grunde, während diese bei der doppelten Verdünnung noch am Leben blieben. Sie schliessen daraus, dass die toxische Wirkung der Säuren in so verdünnten Lösungen nur von der Konzentration der Wasserstoffionen abhängt. Dies konnte bei einer grossen Reihe weiterer Säuren bestätigt werden. Ausserdem zeigte sich, dass Komplexbildung die Giftwirkung vermindert, so bei $1 \text{ CuSO}_4 + 1 \text{ C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 3 \text{ KOH}$, bei $\text{AgNO}_3 + 3 \text{ KCN}$. Erwähnt sei, dass im übrigen Silbersalze die grösste Giftwirkung entfalteten.

Heald benutzte die Keimlinge von *Pisum sativum*, *Zea Mais* und *Cucurbita Pepo*. Er erhielt ziemlich ähnliche Resultate.

Nach den Untersuchungen von Th. W. Richards³⁾ bzw. auch J. H. Kastle⁴⁾ lässt sich die Konzentration der Salzsäure gut durch den Geschmack unterscheiden. Richards führt die Beobachtung, dass schwache Säure und saure Salze viel saurer schmecken im Vergleich mit Salzsäure, als aus der Annahme einer Proportionalität zwischen saurem

1) R. Höber, *ibid.* **81**, 522, 1900.

2) L. Kahlenberg u. R. K. True, *Botanical Gazette* **23**, 81, 1896; *Ref. Zeitschr. physik. Ch.* **22**, 473, 1896.

L. Kahlenberg. *Bull. Univ. of Wisconsin* **2**, Nr. 11, 1898.

E. D. Heald, *ibid.* 125, *Ref.* **22**, 477, 1896.

H. L. Stevens, *Botanik. Gaz.* **26**, 377, 1898.

J. F. Clark, *Journ. Phys. Ch.* **3**, 263, 1899.

R. H. True, *Amer. Journ. of Sc.* (4), **9**, 183, 1900.

3) Th. W. Richards, *Amer. Chem. Journ.* **20**, 121, 1898; *Journ. physik. Ch.* **4**, 207, 1900.

4) J. H. Kastle, *ibid.* **20**, 466, 1898; vgl. auch G. Tammann, Die Thätigkeit der Niere im Lichte der Theorie des osmotischen Druckes. *Zeitschr. physik. Ch.* **20**, 180, 1895; H. Köppe, Ueber den osmotischen Druck des Blutplasmas und die Bildung der Salzsäure im Magen. *Arch. f. ges. Physiol.* **62**, 567, 1896; M. Roloff, *Zeitschr. angew. Ch.* **15**, 969, 1902.

Geschmack und Konzentration der Wasserstoffionen folgen würde, darauf zurück, dass die Einwirkung derselben in einem Verbrauch und dementsprechender Neubildung der Wasserstoffionen bestehe. Einen entgegengesetzten Standpunkt vertritt Kahlenberg¹⁾.

Jedenfalls ergibt sich daraus, dass nicht nur die Ionenkonzentration massgebend ist für die Giftwirkung der Elektrolyte.

Die Fähigkeit der Quecksilbersalze baktericid zu wirken, hängt in hohem Grade von der Grösse der elektrolytischen Dissociation ab. Demgemäss ordnen sich dieselben in beiden Richtungen in gleicher Weise, nämlich: Chlorid, Bromid, Rhodanid, Jodid, Cyanid, welch' letzteres am wenigsten dissociirt ist und demgemäss am schwächsten baktericide Wirkung zeigt.

Th. Paul und B. Krönig²⁾ stellten noch folgende Beziehungen hier fest:

a) Metallsalzlauge, in denen das Metall Bestandtheil eines komplexen Ions und infolgedessen die Konzentration seines Ions sehr gering ist, üben nur eine äusserst schwache Desinfektionswirkung aus.

b) Die Wirkung eines Metallsalzes hängt nicht nur von der spezifischen Wirkung des Metallions ab, sondern auch von der des Anions bzw. des nichtdissociirten Antheils.

c) Die Halogenverbindungen des Quecksilbers inkl. des Rhodans und Cyans desinficiren nach Massgabe ihres Dissociationsgrades.

d) Die Desinfektionswirkung wässriger Quecksilberchloridlösung wird durch Zusatz von Metallchloriden herabgesetzt.

e) Die starken Säuren wirken noch in Konzentrationen von 1 l und darüber nicht nur entsprechend der Konzentration ihrer Wasserstoffionen, sondern auch vermöge der spezifischen Eigenschaften des Anions. Die verdünnten starken und die schwachen organischen Säuren scheinen nach Massgabe ihres Dissociationsgrades zu wirken.

f) Die annähernd gleich dissociirten Basen KOH, NaOH, LiOH desinficiren fast gleich; das viel schwächer dissociirte $\text{NH}_4(\text{OH})$ desinficirt sehr wenig.

Untersuchungen von L. Maillard³⁾ ergaben, dass die Giftwirkung der Kupfersalze auf *Penicillium glaucum* durch Zusatz von Ammoniumsulfat, also Verminderung der SO_4 -Ionen, herabgedrückt wird.

Nachdem Kahlenberg und True nachgewiesen hatten, dass die Giftwirkung mehrerer Säuren und Salze in verdünnten wässrigen Lösungen auf wachsende Pflanzen nur von den Wasserstoffionen und nicht

1) L. Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. **4**, 533, 1900.

2) Th. Paul u. B. Krönig, Zeitschr. physik. Ch. **21**, 449, 1896.

3) P. Maillard, Bull. soc. chim. **21**, 26, 1899.

von den Anionen herrührt, hat J. Loeb¹⁾ die physiologische Ionenwirkung einer Reihe von Elektrolyten an anderen Reaktionen geprüft, welche eine exakte quantitative Bestimmung zulassen. Er wählte hierfür die Wasseraufnahme der Muskeln bei Einwirkung der betreffenden Elektrolyte.

Froschmuskeln, insbesondere der Wadenmuskel, besitzen ungefähr denselben isotonischen Druck wie eine 0,7%ige Kochsalzlösung, in welcher daher das Gewicht des Muskels unverändert bleibt. Werden aber der Kochsalzlösung Säuren oder Basen zugesetzt, so nimmt das Gewicht des Muskels zu, und zwar wesentlich durch Wasseraufnahme. Molekulare Lösungen verschiedener Säuren und Basen, und zwar $N/10$, wurden verschiedenen Volumen der physiologischen Kochsalzlösung zugesetzt und die jedesmalige Gewichtsänderung des Muskels in diesen Lösungen gemessen. Die gefundenen Wasseraufnahmen, welche als „Giftwirkungen“ der der Kochsalzlösung zugesetzten Substanzen qualificiert werden, sind eine Funktion der osmotischen Druckdifferenz zwischen dem Muskel und der umgebenden Flüssigkeit, wobei der Umstand, dass die etwa 0,7%ige Kochsalzlösung niemals mit diesem eine Gewichtsänderung bewirkt, den bisher noch nicht bestimmten osmotischen Druck des Muskels zu berechnen gestattet. Derselbe beträgt 4,91 Atmosphären.

Nachdem hierbei festgestellt worden war, dass die Wirkung der Elektrolyte (Säuren, Basen und Salze) nur auf der Wirkung der Ionen beruht, war es wichtig, Versuche über die relative Giftfähigkeit der Ionen anzustellen. Als Maass für die Giftwirkung wurde die Grösse der Reizschwelle verwendet, obwohl der Moment, in welchem der Muskel für einen bestimmten, kleinen Reiz erregbar wird, sich nicht mit absoluter Schärfe feststellen lässt.

Die Versuchsergebnisse waren folgende:

1. Zusatz einer kleinen Menge einer stark verdünnten Säure oder Base veranlasst eine starke Gewichtszunahme eines in physiologischer Kochsalzlösung befindlichen Muskels. Für die anorganischen Säuren, HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , $KHSO_4$, $NaHSO_4$, in starker Verdünnung ist diese Gewichtszunahme lediglich eine Funktion der Zahl der in der Volumeinheit der physiologischen Kochsalzlösung enthaltenen Wasserstoffionen. Lösungen dieser verschiedenen Säuren, und die, welche die gleiche Zahl von H-Ionen in der Volumeinheit haben, bewirken quantitativ gleiche Gewichtszunahmen. Für organische Säuren, wie Essigsäure, Milchsäure, Aepfelsäure gilt diese einfache Beziehung nicht; hier macht sich der Einfluss des Anions bezw. des nichtdissociierten Moleküls geltend. Die Oxalsäure hingegen kommt den anorganischen Säuren ziemlich nahe. Für die Basen $LiOH$, $NaOH$, KOH , $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, ist diese Gewichtszunahme lediglich ein Funktion der Zahl der Hydroxylionen in der Volumeinheit der Lösung. Ver-

4) J. Loeb, Pflüger's Arch. **79**, 1, 1897.

dünnte Lösungen dieser verschiedenen Basen, welche eine gleiche Zahl von Hydroxylionen in der Volumeinheit besitzen, bewirken auch eine gleiche Gewichtszunahme.

2. Bringt man den Muskel in verschiedene NaCl-Lösungen, deren osmotischer Druck höher oder niedriger ist als der des Muskels, so findet man, dass die Gewichtsänderung des Muskels der Druckdifferenz zwischen Muskel und umgebender Lösung nicht proportional ist. In hypisotonischen Lösungen nimmt der Muskel rascher an Gewicht zu, in hyperisotonischer Lösung nimmt er langsamer an Gewicht ab, als der Druckdifferenz entspricht.

3. Die Giltigkeit der van't Hoff'schen Theorie des osmotischen Druckes für diese Vorgänge wird dadurch bewiesen, dass Lösungen von LiCl, KCl, RbCl, CsCl, MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂ und BaCl₂ ungefähr dieselbe Gewichtsänderung herbeiführen wie eine NaCl-Lösung von gleichem osmotischen Drucke.

4. Natrium- und Kaliumkarbonat bewirken eine Wasseraufnahme des Muskels infolge der in dieser Lösung enthaltenen Hydroxylionen. Die letzteren dürften wohl auch die bekannte erregende Wirkung des Na₂CO₃ bedingen, die meist fälschlich auf das Na zurückgeführt wird.

5. Die relative Giftigkeit der Ionengruppen: Li, Na, K, Rb, Cs für den Muskel geht parallel der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen und nicht dem Atomgewicht. Ebenso besteht ein solcher Parallelismus zwischen Ionengeschwindigkeit und relativer Giftigkeit für die Gruppe der Be-, Mg-, Ca-, Sr- und Ba-Ionen. Eine solche Beziehung ist natürlich nur zwischen Ionen zu erwarten, welche derselben engeren Gruppe des natürlichen Systems angehören.

Ueber eine Systematik des Geschmackes der verschiedenen Körper ist bis jetzt noch keine zusammenfassende Abhandlung erschienen. Erwähnt seien die Arbeiten von R. Höber und F. Kiesow¹⁾ über den Geschmack von Salzen und Laugen.

H. Oehrwall²⁾ arbeitete über die Schmackfähigkeit der einzelnen Zungenpapillen.

Höber und Kiesow's Resultate waren folgende:

a) Der Geschmack, den die wässerige Lösung eines Elektrolyten verursacht, setzt sich zusammen aus einer Anzahl verschiedener elementaren Geschmacksempfindungen, die zum Theil durch die Ionen erregt werden.

b) Der Salzgeschmack von KCl, NaCl, MgCl₂, CH₃NH₃Cl, C₂H₅NH₃Cl, NaBr, NaJ, K₂SO₄ und Na₂SO₄ wird von den Anionen verursacht; die Salzschwelle liegt bei einer Konzentration von 0,020—0,025 g Ion auf 1 l.

¹⁾ R. Höber u. F. Kiesow, Zeitschr. physik. Ch. **27**, 601, 1899.

²⁾ H. Oehrwall, Philosoph. Stud. **14**, 591, 1899.

c) Auch der Salzgeschmack von AmCl , AmBr und Am_2SO_4 steht in bestimmtem Verhältniss zur Konzentration der Anionen; die Schwelle liegt aber bei den Ammoniumsalzen viel tiefer, als bei den unter b) genannten, nämlich bei einer Konzentration von ungefähr 0,009 g Ion auf 1 l.

d) Der Süssgeschmack von BeCl_2 und BeSO_4 tritt an der Zungenspitze bei einem Gehalte von 0,00025—0,00035, an den hinteren Zungenrändern bei einem Gehalte von 0,0007 g Ion Be auf 1 l auf.

e) Sämmtliche (sieben) untersuchten Laugen fangen bei annähernd der gleichen Konzentration der H-Ionen an süss zu schmecken, nämlich von 0,006—0,009 g Ion auf 1 l.

8. Physiologische Wirkung und Konstitution.

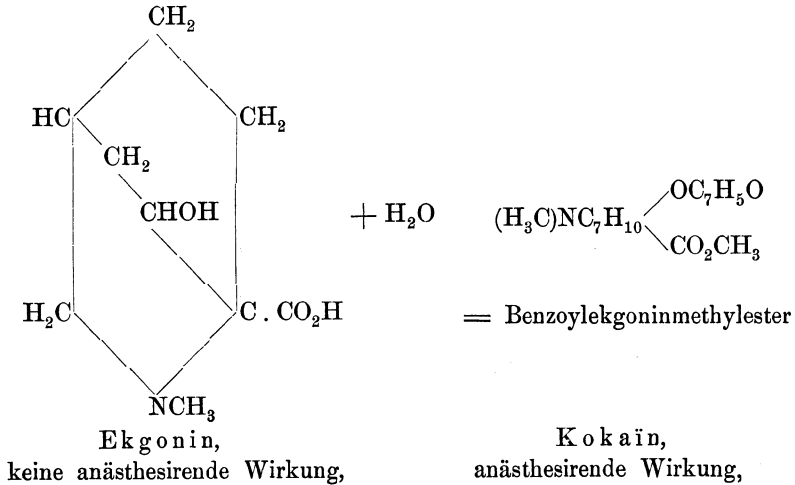
Es ist selbstverständlich, dass die Konstitution einer chemischen Verbindung, abgesehen von den Ionenreaktionen, einen erheblichen Einfluss in Bezug auf die physiologische Wirkung derselben äussern wird. Hier sei nur daran erinnert, dass selbst so nahe verwandte Körper, wie es die stereoisomeren Formen der optisch aktiven Verbindungen sind, sich häufig durchaus verschieden gegenüber den Lebensprocessen der Schimmelpilze verhalten, derart dass meist bei racemischen Verbindungen die eine Form aufgezehrt, die andere aber mehr oder weniger vollständig unberührt gelassen wird. Auf diese Weise ist es ja bekanntlich möglich, eine Trennung der beiden optischen Antipoden zu bewirken; indem man das eine Mal diesen Pilz, das andere Mal jenen verwendet, gelingt es aus einem Racemkörper das eine Mal den linksdrehenden, das andere Mal den rechtsdrehenden Stoff zu isoliren.

Anästhesiophore Gruppen¹⁾.

Ueber die Gesetzmässigkeiten, die zwischen der Konstitution der organischen Verbindungen und ihrer physiologischen Wirkung bestehen, hat A. Einhorn einige Ausführungen gebracht.

Nur bestimmte aromatische Gruppen, welche Ehrlich anästhesiophore Gruppen nannte, geben bei ihrem Eintritte in das Molekül anästhesirende Alkaloide. Es ergab sich bei den Untersuchungen des Ekgonins und Kokains,

¹⁾ Vgl. hierzu auch das später folgende Kapitel über Narkotika. A. Einhorn Liebigs Ann. **311**, 26 u. 154, 1900.

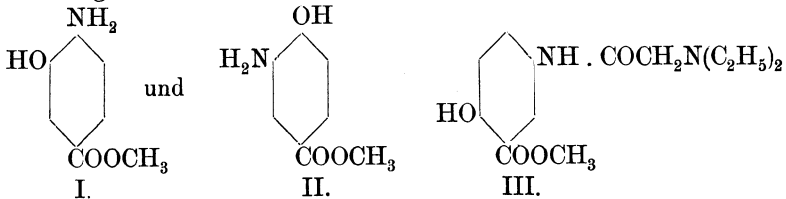


dass den Trägern des Benzoyls und Karboxylmethyls in bezug auf Anästhesierungsvermögen nur eine ganz untergeordnete Bedeutung zukommt, dass dieses vielmehr lediglich auf der geeigneten Kombination des Benzoyls mit dem Karboxyl beruht.

Schon die Benzoyloxyamidobenzoëster, $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{OCOC}_6\text{H}_5 \\ \text{COOCH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{cases}$, vermögen

in Form ihrer salzsauren Salze eine schwache Anästhesie zu erzeugen. Der Benzoësäureester selbst vermag vollständige Anästhesie zu erzeugen.

Ausser Benzoyl sind von Ehrlich noch andere anästhesiophore Gruppen nachgewiesen worden. Einhorn stellte als neue anästhesirende Verbindungen das Orthoform (I) und Orthoform neu (II) her,



sowie das Nirvanin, den 5-Diäthylglykokollamidosalicylsäuremethylester (III), indem er diese theoretischen Gesetzmässigkeiten zu Grunde legte.

Purinderivate.

Eine Untersuchung über die pharmakologische Wirkung der Purinderivate ist von O. Schmiedeberg¹⁾ ausgeführt worden. „Ganz eigenthümlich ist den Purinderivaten die charakteristische Muskel-

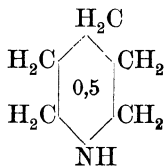
1) O. Schmiedeberg, Ber. **34**, 2550, 1901.

wirkung. Für diese ist wohl die eigenartige Konstitution des Purinkerns als massgebend anzusehen. Alle bisher bekannten pharmakologischen Thatsachen weisen darauf hin, dass die pharmakologische Wirksamkeit einer Substanz von der stereochemischen Konfiguration, die Art der pharmakologischen Wirkungen dagegen mehr von der chemischen Konstitution abhängig sind. Wenn wir von dem Ausbleiben der Muskelstarre nach 6 Oxypurin und des Tetanus nach 8 Oxypurin absehen, da diese Abweichungen wahrscheinlich durch besondere Resorptionsverhältnisse bedingt sind, so hat sich in allen übrigen Fällen ergeben, dass durch den Eintritt von Sauerstoff und von Alkylgruppen in den Purinkern nur die Wirksamkeit im allgemeinen und das gegenseitige Stärkeverhältniss der verschiedenen Wirkungen verändert wird. Eine Gesetzmässigkeit in der Beeinflussung dieser Verhältnisse durch die Anzahl und die Stellung der Sauerstoffatome und der Alkylgruppen im Molekül lässt sich aber nicht erkennen. Es bleibt sogar zweifelhaft, ob bei einer solchen Veränderung der gegenseitigen Stärke der Wirkung die eine abgeschwächt wird und die andere deshalb schärfer hervortritt, oder ob es sich um eine direkte Verstärkung der in den Vordergrund tretenden Wirkung handelt. Auch hier spielen vielleicht die Resorptionsverhältnisse eine hervorragende Rolle.“

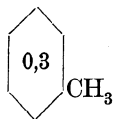
Die Vergleiche wurden mit Koffein bzw. Theobromin durchgeführt.

Verbindungen der Piperidinreihe.

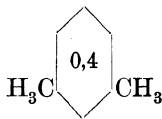
Ueber den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung in der Piperidinreihe haben R. und E. Wolfenstein¹⁾ eine Arbeit veröffentlicht. Sie untersuchten die am Kohlenstoff alkylierten Verbindungen, die am Stickstoff alkylierten Verbindungen und die am Stickstoff acylierten Verbindungen



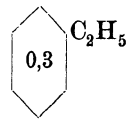
Piperidin.



α -Pipecolin.



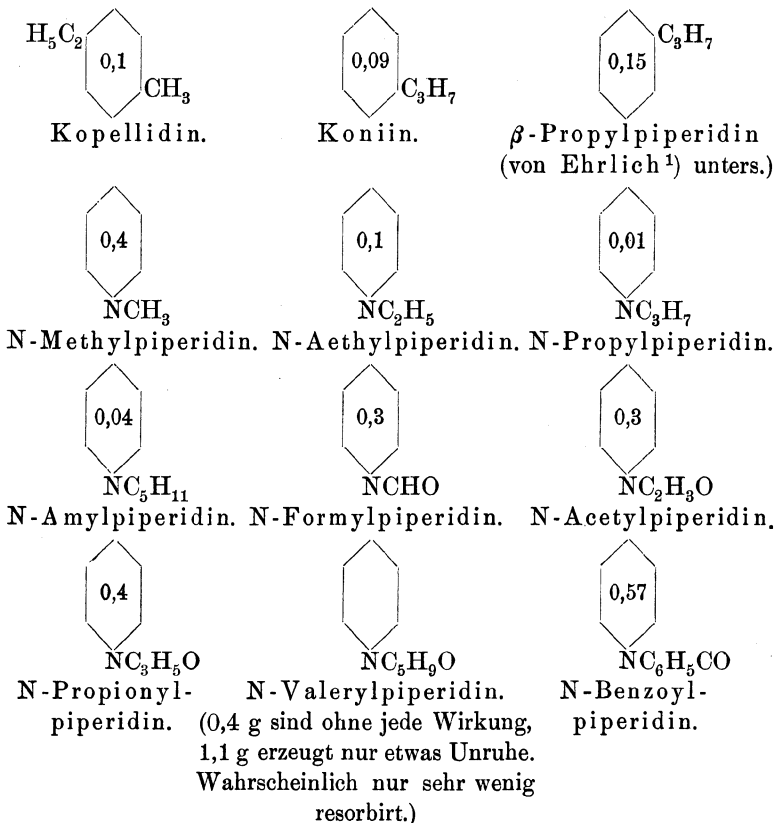
α - α_1 -Dimethylpiperidin.



β -Aethylpiperidin
(von Ehrlich²⁾ unters.).

1) R. u. E. Wolfenstein, Ber. **34**, 2408, 1901.

2) P. Ehrlich, Ber. **31**, 2141, 1898.



Die am Kohlenstoff wie am Stickstoff alkylierten Verbindungen verhalten sich qualitativ einander gleich, nur in quantitativer Beziehung war ein Wirkungsunterschied vorhanden.

Bei Fröschen zeigte sich eine Lähmung des Centralnervensystems und der peripherischen Endigungen der motorischen Nerven. Bei Warmblütern machte sich zuerst eine centrale Lähmung geltend, und kam es durch vorzeitige Erstickung vielfach nicht zur Lähmung der peripherischen Nervenendigungen.

Bei den Acylderivaten treten vorwiegend Krämpfe auf, die sich z. B. beim Formylderivat bis zum vollständigen Tetanus steigern.

Farbstoffe.

Von P. Ehrlich ist vorgeschlagen worden speciell die Farbstoffe zu verwenden, um die Verwandtschaft der Gewebezellen zu dem einen

¹⁾ Granger-Ehrlich, Ber. **30**, 1060, 1897.

oder ändern festzustellen und damit ein Characteristicum für die einzelnen Arten zu erhalten.

Antitoxine.

Die Bezeichnung Antitoxine ist im Jahre 1893 von Behring¹⁾ für die specifisch giftwidrigen Substanzen im Tetanusheilserum und im Diphtherieheilserum eingeführt worden, und zwar nennt er diese wegen ihrer Herkunft aus dem Blute isopathisch immunisirter Thiere zum Unterschiede von antitoxischen Substanzen anderer Herkunft Blutantitoxine. Dieselben gehen bei der Gerinnung des extravaskulären Blutes in das Serum über, in welchem sie durch intakte Moleküle genuiner Eiweisskörper repräsentirt werden. Wasser, Salze und alle in gesättigter Ammonsulfatlösung gelöst bleibenden Serumbestandtheile lassen sich ohne jeden Verlust an Serum von dem Albumin und Globulin trennen, aber jeder physikalische und chemische Eingriff, welcher zu einer Denaturisirung der genuinen Eiweisskörper im Serum führt, hat auch einen Antitoxinverlust zur Folge.

Die antitoxischen Eiweisskörper fliessen dem Blute aus solchen Zellen zu, welche während der Immunisirung durch das Tetanusgift bezw. durch das Diphtheriegift Zustands- und Thätigkeitsänderungen erfahren.

Nach den Untersuchungen von Aronson (Patentanmeldung vom 8. Mai 1893) lässt sich das antitoxische Eiweiss theilweise von dem nicht-antitoxischen trennen. Hierbei werden 100 ccm Blutserum mit 100 ccm destillirtem Wasser verdünnt, mit 30 ccm 10 %iger Aluminiumsulfatlösung versetzt und zu der Mischung unter Umrühren ca. 4 ccm 20 %iger Ammoniaklösung gegeben. Man filtrirt, wäscht mit mässigen Mengen destillirten Wassers aus, schüttelt alsdann den Niederschlag in einem Schüttelapparat 24 Stunden lang mit 25 ccm schwach ammoniakhaltigen Wassers (0,08 %), filtrirt und verdampft das wenig trübe Filtrat im Vacuum bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockne. Der Rückstand beträgt ca. 0,85 eines weissen organischen Körpers, der alle Reaktionen der Eiweisskörper giebt, und dessen Prüfung am Thier eine ca. 100 mal grössere Wirksamkeit ergiebt, als das angewandte Serum.

Soweit man also die Antitoxine vom chemischen Standpunkt aus zu beurtheilen vermag, sind es Eiweisskörper. Ueber den Unterschied zwischen antitoxischem Eiweiss und nichtantitoxischem Eiweiss wissen wir ebenso wenig, wie über den von magnetischem Eisen und nichtmagnetischem, abgesehen von dem Nachweis ihrer specifischen Funktion.

Alle Blutantitoxine besitzen weitgehende Analogien, die von Behring für das Tetanusantitoxin und durch Martin und Cherry für das Schlangenantitoxin festgestellt worden sind. Die antitoxische Wirkung

1) E. Behring, Deutsch. med. Wochenschr. 1899, 3.

ist eine ganz spezifische Funktion von Eiweisskörpern, die im übrigen sich ebenso indifferent verhalten gegenüber dem Thierkörper wie normales Bluteiweiss.

„Die Specificität der antitoxischen Funktion des Tetanusheilserums kommt dadurch zum Ausdruck, dass kein anderes Gift durch Tetanusantitoxin unschädlich gemacht wird, als bloss das von den Bacillen des Wundstarrkrampfes producirt Gift. Da ferner keine andere Leistung, die über die Leistungen des normalen Serumeiweiss hinausginge, dem Tetanusantitoxin zukommt, als die giftwidrige, so giebt es nichts in der Welt, wodurch wir ein Tetanusantitoxin kenntlich machen könnten, als einzig und allein die experimentell zu konstatirenden Beziehungen zu den spezifischen Eigenschaften und Leistungen des Tetanusgiftes, die ihrerseits wiederum qualitativ und quantitativ bis jetzt bloss durch die Erzeugung des Tetanus bei giftempfindlichen Thieren erkannt werden können.“

Wenn nun Behring weiter ausführt, dass die besondere Wirkung eines antitoxischen Eiweisskörpers sich eben nur gegenüber dem Tetanusgift äussert, und dass nichts ausserdem auf die antitoxische Kraft des Tetanusheilserums reagirt, so darf man wohl dem hinzufügen, soweit bis jetzt unsere Kenntniss reicht: Es steht zu erwarten, dass wir auch andere Maasse für die Wirksamkeit eines derartigen Heilserums finden werden

In seiner Arbeit über die Werthbemessung des Diphtheriegiftes hatte P. Ehrlich¹⁾ nachgewiesen, dass in dem Diphtheriegift ausser dem eigentlichen Toxin noch andere Stoffe von sehr geringer Toxicität vorhanden sind, die aber den Antikörper genau so binden wie das eigentliche Toxin. Diese Stoffe, Toxoide genannt, vermehrten sich nach längerem Stehen der Diphtheriebacillen, während die Toxine sich verringerten. Die Toxoide können nun in drei Formen gedacht werden; in einer, in welcher sie eine grössere Verwandtschaft zum Antitoxin haben als das echte Toxin (Protoxoide), in einer, in welcher die Verwandtschaft genau die gleiche ist (Syntoxoide), und in einer, in welcher sie schwächer ist (Epitoxoide oder Toxone).

Die Resultate der Untersuchungen von Ehrlich sind in folgenden Sätzen zusammengefasst:

a) „Der Diphtheriebacillus producirt zwei Arten von Substanzen α) Toxine, b) Toxone, die beide Antikörper binden. Toxine und Toxone wurden bei drei frischen Giftbouillons genau in denselben Mengenverhältnissen vorgefunden.“

b) „Die Toxine (und wohl auch die Toxone) stellen keine einheitlichen Körper dar, sondern zerfallen in mehrere Unterabtheilungen, die sich durch ihre verschiedene Avi-

¹⁾ P. Ehrlich, Deutsch. med. Wochenschr. 1898, 595; vgl. hierzu Th. Madsen, Oversigt over Videnskabernes Selskaps Forhandling 1899, Nr. 2.

dität gegen das Antitoxin unterscheiden. Man unterscheidet daher in absteigender Skala Prototoxine, Deuterotoxine und Tritoxine als Gruppenbezeichnungen, von denen also das letztere die geringste Verwandtschaft zum Antitoxin hat, eine Verwandtschaft, die aber immer noch erheblich grösser ist als die der Toxone.“

c) „Mit dieser Eintheilung ist die Komplikation noch nicht erschöpft, sondern es ist anzunehmen, dass jede Toxinart aus genau gleichen Theilen zweier verschiedenen Modifikationen besteht, die sich dem Antitoxin gegenüber zwar gleich verhalten, aber untereinander den zerstörenden Einflüssen gegenüber differiren. Wahrscheinlich sind sie von einander etwa so verschieden, wie rechts und links drehende Spielarten.“

d) „Von diesen beiden Modifikationen geht die eine, die wir als α -Modifikation bezeichnen wollen, ausserordentlich leicht bei allen Toxinen in Toxoid über. Diese Umwandlung wird schon während der Giftbereitung im Brutschrank eingeleitet, manchmal sogar beendet. Die vollständige und reine Umwandlung der α -Modifikation in Toxoid, die mehr oder weniger partiell in allen durch die Beobachtung gegebenen Kurven erkennbar ist, führt dahin, dass in der entsprechenden Zone wegen des Schwundes der einen Hälfte des Giftes ein halbwerthiges Gift übrig bleibt, welches wir Hemitoxin nennen wollen.“

e) „Die zweite Modifikation im Sinne von Satz c, die wir β -Modifikation nennen wollen, ist bei den verschiedenen Abarten des Giftes, den Prototoxinen, den Deuterotoxinen und Tritotoxinen verschieden haltbar. Relativ leicht zerstörbar ist das β -Tritoxin, das gelegentlich schon im Brutofen zerstört werden kann. Weit haltbarer ist das β -Protoxin, das immer erst beim Lagern der Bouillon, und zwar gewöhnlich erst nach mehreren Monaten in Toxoid übergeht. Die β -Modifikation des Deuterotoxins endlich ist, wenn die Bouillon unter gehörigen Vorsichtsmassregeln aufbewahrt wird, vollkommen stabil. Auf diese Weise erklärt sich die von Ehrlich, Madsen und anderen Untersuchern festgestellte Thatsache, dass beim Lagern von Diphtheriebouillon schliesslich nach einer gewissen Zeit ein Punkt erreicht wird, von welchem ab die Toxicität und die Prüfungskonstanten dauernd unverändert bleiben. Die Möglichkeit dieser Konstanz ist nur bedingt durch die Stabilität des β -Deuterotoxins. Nur diejenigen Gifte, in denen diese Stabilität eingetreten ist, dürfen nach der Instruktion als Testgifte benutzt werden.“

f) „Nach erfolgter Tritoxoidbildung finden wir in der Tritoxoidzone noch geringe Reste von Giftigkeit vor, etwa so, dass auf 7—9 Theile Toxoid ein Theil aktives Toxin kommt. Diese Erscheinung beruht darauf, dass der Tritoxinzone noch geringe Mengen des stabilen Deuterotoxins beigemischt sind, die nach erfolgter Umwandlung des gesammten Tritotoxins in das entsprechende Toxoid manifest werden.“

g) „Bei der Umwandlung von Toxin in Toxoid erfährt die Avidität zum Antitoxin nicht die geringste Veränderung. Es bindet z. B. das Toxoid des Prototoxins das Antitoxin genau so stark wie das Prototoxin selbst. (Bildung von Hemitoxin).“

h) „Die das Antitoxin schwächer bindenden Varietäten des Giftes werden langsamer und schwerer vom Antitoxin neutralisirt als die stärker bindenden. Daher kommt es, dass bei gewissen Giften der Tetanusreihe (Tetanolysin und Tetanospasmin) nur konzentrierte Lösungen von Antitoxin und Gift schnell und glatt neutralisirt werden.“

i) „Die von uns gefundenen Thatsachen lassen sich am besten dadurch erklären, dass man in den Giftmolekülen zwei von einander unabhängige Atomkomplexe annimmt. Der eine davon ist haptophorer Natur und bewirkt die Bindung an das Antitoxin resp. an die diesem entsprechenden Seitenketten der Zellen. Der andere Atomkomplex ist toxophor, d. h. er ist die Ursache der spezifischen Giftwirkung. Ebenso liegt die Sache bei den Toxonen. Bei diesen ist die haptophore Gruppe wohl identisch mit derjenigen der Toxine, der toxophore Atomkomplex aber ist von schwächerer und andersartiger Wirkung.“

k) „Die haptophore Gruppe bewirkt es, dass das Giftmolekül an die Zelle gefesselt wird, und dass dadurch die letztere dem Einflusse der toxophoren Gruppe unterworfen werden kann. Aehnlich verschiedene Atomgruppen wie die haptophore und toxophore, sind, wie Dr. Morgenroth wahrscheinlich gemacht hat, beim Labferment vorhanden.“

l) „Die Wirkungen der haptophoren und toxophoren Gruppe lassen sich in gewissen Fällen experimentell von einander trennen. So bindet, wie Herr Dr. Morgenroth durch successive Injektion von Toxin und Antitoxin zeigen konnte, das Nervensystem des Frosches Tetanusgift auch in der Kälte. Erkrankungen treten aber unter diesen Umständen, entsprechend den Angaben von Courmont, nicht auf. Werden dagegen die Frösche, welche in entsprechenden Zeiträumen erst mit Gift, dann mit Antikörpern behandelt sind, in den Brutofen gebracht, so bricht bei ihnen der Tetanus auch dann aus, wenn alles cirkulirende Gift durch den Antikörper gebunden und letzterer sogar im Ueberschuss vorhanden ist. Es wirkt also die haptophore Gruppe schon in der Kälte, die toxophore erst in der Wärme auf die Zellen ein.“

„Durch den zeitlichen Unterschied in der Wirkung der haptophoren und toxophoren Gruppe findet auch die Inkubationsperiode, welche fast allen Inkubationsgiften (Behring) eigen ist, eine ausreichende Erklärung, nachdem Dömitz nachgewiesen hat, dass das Gift vom Nervensystem sehr schnell gebunden wird.“

m) „Die toxophore Gruppe ist komplicirter gebaut und daher weniger haltbar als die haptophore. Durch diese Labilität der toxophoren Gruppe

gegenüber der Stabilität der haptophoren ist die quantitative Umbildung von Toxinen in Toxoide verständlich. Bei einem so complicirten Bau ist eine asymmetrische Atomgruppierung des toxophoren Komplexes sehr wohl denkbar, und eine solche würde am leichtesten die Anwesenheit zweier Modifikationen (α und β) in genau denselben Mengen verständlich machen.“

n) „Die unter gewöhnlichen Umständen stabile haptophore Gruppe kann freilich durch stärkere chemische oder physikalische Einflüsse (Hitze, Jod u. s. w.) zerstört werden. Erkannt wird diese Zerstörung am einfachsten durch die Erhöhung der letalen Dosis, die den Verlust an bindenden Gruppen markirt.“

o) „Der durch die Gifte erzeugte Antikörper wendet sich ausschliesslich an die haptophore Gruppe. Dadurch dass er vermittelt dieser haptophoren Gruppe das ganze Giftmolekül an sich fesselt, leitet er auch die toxophore Gruppe von den Organen ab. Er braucht demnach zur Unschädlichmachung des Giftes gar keine Zerstörung von dessen toxophorem Komplexe zu bewirken.“

p) „Es geht aus dem Gesagten hervor, dass man spezifische Antitoxine auch mit Toxoiden, nicht bloss mit Toxinen erzeugen kann, ja hochempfindliche Thiere (Mäuse und Meerschweinchen) können gegen Tetanusgift nur mit Hilfe von Toxoiden in leichter und schneller Weise immunisirt werden. Wohl gemerkt handelt es sich hierbei nur um die Erzeugung der Grundimmunität, nicht um die Hochtreibung des Immunisierungsgrades, wie sie zur Heilserumgewinnung nöthig ist. Hingegen kann sehr wohl die Immunisirung durch Toxoide direkt zu Heilzwecken benutzt werden, nämlich dann, wenn es sich darum handelt, Kranke und daher überempfindliche Individuen in möglichst schonender Weise aktiv zu immunisiren.“

q) „Bei den natürlichen Immunisirungen, also bei derjenigen Form, bei welcher nicht die isolirten Gifte, sondern die Krankheitserreger selbst in Frage kommen, spielen wahrscheinlich die Toxone, d. h. die natürlichen Analoga der Toxoide eine hervorragende Rolle. Die Toxoide kommen hierbei nicht in Frage, da sie ja erst ein Zersetzungsprodukt des fertigen Giftes sind. Man wird auch daran denken müssen, dass ein Theil der künstlichen Immunisirungen, die durch gleichzeitige Zufuhr von Immuniserum und lebenden Bakterien erfolgen (Rinderpest, Schweinerotlauf), und welche, ohne erhebliche Krankheiterscheinungen zu bedingen, eine dauernde Immunität schaffen, zu einem gewissen Theile ins Gebiet der Toxonimmunisirung fallen.

r) „Es ist auch möglich, dass die Prototoxoide unter gewissen Umständen im stande sind, direkt dadurch Heilung zu bewirken, dass sie vermöge ihrer stärkeren Verwandtschaft das Gift aus der Verbindung mit den Gewebeelementen verdrängen. Eine solche Möglichkeit wird allerdings nur dann gegeben sein, wenn die das Gift bindenden Gruppen in

den lebenswichtigen Organen nur in sehr geringer Menge vorhanden sind. Etwas Derartiges liegt vielleicht bei der Diphtherie des Kaninchens vor, während aus den Wassermann'schen Untersuchungen hervorgeht, dass gerade das Gegentheil beim Tetanus Geltung hat.“

Ehrlich schliesst diese ausserordentlich interessanten Darlegungen mit dem Hinweis, dass wohl noch Jahrzehnte vergehen mögen, ehe wir in dieses so schwierige Gebiet vollen Einblick erhalten, sowie dass bei der ausserordentlich complicirten Zusammensetzung der Diphtheriekulturen, die Aussicht auf rein chemischem Wege die specifischen Gifte zu isoliren und deren Konstitution klarzulegen, in weite Ferne gerückt erscheint.

9. Physiologische Wirkung und Koncentration.

Von K. Arndt¹⁾ ist das biologische Grundgesetz aufgestellt worden, welches folgendermassen lautet: „Schwache Reize unterhalten die Lebensthätigkeit, mittelstarke erhöhen sie, noch stärkere hemmen sie, und ganz starke heben sie auf.“ In dieser Formulirung liegt schon der Einfluss, den die Koncentration auszuüben vermag, ausgesprochen. Danach können sogar, je nach der Koncentration mit demselben Mittel, die gerade entgegengesetzten Reaktionen erzielt werden, was Arndt durch folgenden Satz wiedergiebt: Schwache Reize haben die umgekehrte Wirkung von starken.

Als Beispiele seien folgende erwähnt:

„Beim Chloroformiren tritt anfangs eine mehr oder weniger heftige Erregung mit heftigem, vielen, lauten Sprechen, heftigen Körperbewegungen und Verengerung der Pupillen ein, nachher eine Lähmung mit Lallen, vollständiger Schloffheit der Glieder und Erweiterung der Pupillen.“

„Beim Alkohol, — dessen Wirkung grosse Aehnlichkeit mit der des Chloroforms hat, — bemerkt man zuerst eine Erregung im Sprechen, in den Bewegungen, im Gedankenablauf u. s. w., nachher von allem das Gegentheil.“

„Es lassen sich noch eine grosse Zahl von Beispielen finden, in denen durch die verschiedenartigen Gifte zuerst — so lange nur wenig von dem Gifte in den Blutkreislauf gelangt ist, oder bei deren Aufnahme von ganz kleinen Dosen — alle Organe, die in specifischer Reizbeziehung zu dem betreffenden Gifte stehen, erregt werden, während dieselben Organe bei stärkeren Dosen später gelähmt werden.“

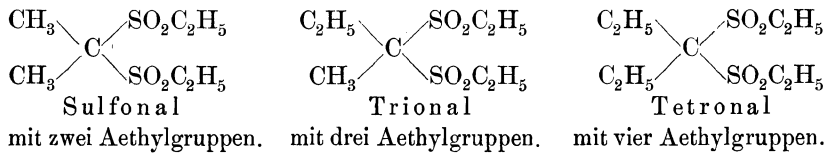
„Umgekehrt hat H. Schulz durch viele Versuche festgestellt, dass bei den stärksten Giften in minimalen Mengen anstatt der gewohnten Abtödtung oder Thätigkeitshemmung eine theilweise abnorme Verstärkung der

1) K. Arndt, Das biologische Grundgesetz. Greifswald 1892.

Gährungsthätigkeit von Hefepilzen eintritt. Wir sehen also, dass das Auftreten von gegensätzlichen Wirkungen gleichartiger, aber durch die Konzentration verschiedenen Reize durchaus nichts Ungewöhnliches ist.“

Narkotika.

Von den Theorien, die hinsichtlich der Narkotika aufgestellt worden sind, sei als erste die von Bibra und Harless (1847) erwähnt, nach welcher diejenigen Substanzen narkotisch wirken, welche Fette zu lösen vermögen, dagegen ist nach Richet der Wirkungsgrad der Narkotika umgekehrt proportional der Wasserlöslichkeit. Nach der Baumann-Kast'schen Theorie sollten die Sulfone, wie Sulfonal, Trional, Tetronal gespalten werden, und die Spaltungsprodukte sollten die wirksamen Bestandtheile sein. Auch sollte die Wirksamkeit dieser Verbindungen mit der Zahl der eintretenden Aethylgruppen zunehmen, also vom Sulfonal zum Tetronal:



Nach den Versuchen von Diehl hat sich jedoch diese Theorie nicht stichhaltig erwiesen.

Die Gruppe der Narkotika ist nun auch aus so verschiedenartigen Verbindungen zusammengesetzt, dass eine nur eine kleine Gruppe umfassende Theorie hier nicht viel Erfolge versprechen kann. Haben wir es doch hier mit so heterogenen Verbindungen¹⁾ zu thun, wie Paraldehyd, $(\text{CH}_3\text{CHO})_3$, Chloralhydrat, $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$, Urethan, $\text{CONH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, die Sulfone, wie Sulfonal, Trional, Tetronal, Aethylalkohol in Form weingeistiger Getränke, die allgemeinen Inhalations-Anästhetika, Chloroform, Aether, Stickoxydul (N_2O), die Kohlensäure (CO_2) u. s. w.

Von umfassender Bedeutung ist nun eine Theorie von H. Meyer²⁾, die auf diejenige von Bibra und Harless zurückgreift, und die in folgenden Sätzen gipfelt:

1. Alle chemisch zunächst indifferenten Stoffe, die für Fett und fettähnliche Körper löslich sind, müssen auf lebendes Protoplasma, sofern sie darin sich verbreiten können, natürlich wirken.
2. Die Wirkung wird an denjenigen Zellen am ersten und stärksten hervortreten müssen, in deren chemischem Baue jene fettähnlichen Stoffe

1) Vgl. E. Rost, Naturw. Rundsch. **14**, 455, 1899.

2) H. Meyer, Arch. exp. Path. u. Pharm. **42**, 1899.

vorwalten und wohl besonders wesentliche Träger der Zellfunktion sind: in erster Linie also an den Nervenzellen.

2. Die verhältnissmässige Wirkungsstärke solcher Narkotika muss abhängig sein von ihrer mechanischen Affinität zu fettähnlichen Substanzen einerseits, zu den übrigen Körperbestandtheilen, d. i. hauptsächlich Wasser anderseits, mithin von dem Theilungskoeffizienten, der ihre Vertheilung in einem Gemische von Wasser und fettähnlichen Substanzen bestimmt.

Für die Zusammengehörigkeit der Nervenzellfette mit den eigentlichen Fetten des Organismus spricht eine Beobachtung von Ehrlich aus dem Jahre 1888, derzufolge ein grosser Theil von Farbstoffen, die das Hirn grau färbten (Neurotropie; Farbstoffe wie z. B. Dimethylphenylengrün) auch gleichzeitig das Fettgewebe des Körpers färbten (Lipotropie).

Eine experimentelle Bestätigung erfuhr einmal die Theorie von H. Meyer durch die Versuche von Baum. Derselbe untersuchte den Uebergang verschiedener Narkotika in Oel und Wasser und erhielt folgende Werthe:

	Wirksame Mole- kularkonzentration:	Theilungs- koeffizient:
Trional	0,0013	4,46
Tetronal	0,0018	4,04
Butyl-Chloralhydrat	0,0020	1,59
Sulfonal	0,0060	1,11
Bromalhydrat	0,0020	0,66
Triacetone	0,010	0,30
Diacetin	0,015	0,23
Chloralhydrat	0,020	0,22
Aethyl-Urethan	0,040	0,14
Monacetin	0,050	0,06
Methyl-Urethan	0,40	0,04

Somit ändert sich also die Stärke der pharmakologischen Wirkung im gleichen Grade wie der Theilungskoeffizient.

Was H. Meyer speciell für die Ganglienzellen erwiesen hat, konnte Overton¹⁾ für alle Zellen bestätigen. Die Theorie H. Meyers ist also ein specieller Fall der Overton'schen Theorie.

„Da Overton bemerkt hatte, dass die Beobachtung des Eintritts der Narkose ein guter Indikator für das Eindringen von gelösten Substanzen in den Zelleib (hier die Ganglienzellen) war, wo alle anderen Methoden ihn im Stiche gelassen hatten, benutzte er Kaulquappen, die er in Lösungen der betreffenden Stoffe hielt und bis zum Auftreten der

1) Vgl. E. Rost, Naturw. Rundsch. 14, 456, 1899; Fortschr. d. Med. 1899. Nr. 23.

Narkose (Aufhören aller Spontan- und Reflexbewegungen, Meyers Maximalstadium) beobachtete.“

Von den nach dieser Methode untersuchten Körpern, einwerthigen Alkoholen, Estern, Ketonen, Kohlenwasserstoffen, Phenolen und ihren Methylestern, zeigten sich alle diejenigen narkotisch, die in Wasser nicht unlöslich und mit Oel mischbar waren oder sich in ihnen merklich lösten. Beide Theorien beweisen also ein und dasselbe; nur solche Körper können in Form der Lösung in den Zelleib von Pflanzen oder Thieren eindringen und gewisse Erscheinungen z. B. Narkose verursachen, die infolge ihrer mechanischen Affinität zu Fetten sich in den fettartigen Substanzen des Protoplasmas lösen können.“

„Einige der Overton'schen Tabellen werden beweisen, dass auch nach seinen Untersuchungen im allgemeinen eine grosse Uebereinstimmung, wenn auch natürlich keine direkte Proportionalität zwischen der narkotischen Kraft und dem Theilungskoeffizienten zwischen Oel und Wasser besteht.“

Zur vollständigen Narkose von Kaulquappen sind nothwendig:

1 Gewichtstheil:	auf Gewichtstheile Wasser:	= Grammmolekül im Liter:	Theilungskoeffizient oder Löslichkeit in Wasser und Oel:
Ester			
Methylacetat	150—200	0,09—0,07	} $\frac{\text{Wasser}}{\text{Oel}} = \frac{1}{4}$
Aethylformiat	200	0,07	
Aethylacetat	400	0,03	
Aethylpropionat	800	0,012	
Propylacetat	800	0,012	
Aethylisobutyrat	1500	0,06	
			Löslichkeit in aqua $1\frac{1}{2}\%$.
Aethylbutyrat (norm.)	2000	0,043	Theilungskoeffizient $\frac{\text{Wasser}}{\text{Oel}} = \frac{1}{100}$.
Butylacetat (iso.)	1500	0,006	
Butylacetat (norm.)	1500—2000	0,006—0,004	
Aethylvalerianat	4000	0,002	
Amylacetat	4000	0,002	
Butylvalerianat	25000	0,000025	in Wasser sehr schwer löslich, in Oel in allen Verhältnissen löslich.

Kohlenwasserstoffe.

1 Gewichtstheil:	auf Gewichtstheile Wasser:	= Grammmolekül im Liter:	Theilungskoeffizient oder Löslichkeit in Wasser und Oel:
Pentan	6000	0,0023	in etwa 2000 Thln. Wasser löslich, mit Oel mischbar.
Benzol	6000	0,0023	in etwa 1000 Thln. Wasser löslich, mit Oel mischbar.
Xylol	25000	0,0004	in etwa 8000 Thln. Wasser löslich, mit Oel mischbar.

„Für die Ansicht, dass das ganze unzersetzte Molekül und nicht Spaltungsprodukte das Wirksame bei der Erzeugung der Narkose sind, hat Overton unter anderem folgende Thatsache aufgefunden: Die Ester der Fettsäuren wirken nur solange narkotisch, als sie sich unverseift vorfinden. Entsprechend dem Gesetze, dass die Verseifungsgeschwindigkeit mit der Länge der Kohlenstoffkette der Säurekomponente abnimmt, dauert die Narkose umso länger, je kohlenstoffreicher ihr Säureradikal ist.“

E. Overton fasst seine Resultate in folgende drei Sätze zusammen:

1. „Bei der Feststellung der Konzentration der verschiedenen Verbindungen, welche einerseits gerade ausreichten, um Pflanzenzellen, Infusorien, Flimmerzellen und dgl. in vollständige Narkose zu versetzen, andererseits um die Ganglienzellen des Grosshirns der Kaulquappen zu narkotisieren, zeigte es sich, dass fast allen solchen Verbindungen, welche in Oel, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln viel leichter löslich sind als in Wasser und bei denen der Theilungskoeffizient zwischen Wasser, und Oel als Lösungsmittel daher stark zu Gunsten des Oels ausfällt, das Verhältniss dieser beiden Konzentrationen (der zur Gehirnnarkose nothwendigen zu der, welche zur Narkose von Pflanzenzellen u. s. w. nothwendig ist) sich meist etwa zwischen den Werthen 1:8 und 1:12 bewegte, während bei solchen Verbindungen, welche weniger löslich in Oel oder Aether als in Wasser — sofern dieselben überhaupt Gehirnnarkose bewirkten, dies erst in Konzentrationen geschieht, die nur etwa zwei bis dreimal niedriger sind, als zur Narkose von Pflanzenzellen hinreichten.“

„Bei der Untersuchung der einwerthigen gesättigten Alkohole zeigte sich nämlich, dass von Methyl- und Aethylalkohol nur etwa die Hälfte oder ein Drittel der zur Narkose der Pflanzenzelle ausreichenden Koncentration nöthig ist, um die Gehirnganglienzellen der Kaulquappen zu betäuben, hingegen von den höheren Gliedern der Reihe, die in Wasser sehr wenig, in Oel dagegen in allen Verhältnissen löslich sind, die Koncentrationen 1:8 oder 1:10 für die Narkose beträgt. Dieselben Verhältnisse fand er bei den Nitrilen, Ketonen und Urethanen.“

2. „In den verschiedenen homologen Reihen nimmt die narkotische Kraft mit der Länge der Kohlenstoffkette, sofern die Glieder gleiche Struktur besitzen, zunächst rasch zu, und zugleich verschiebt sich das Verhältniss der Löslichkeit in Wasser und Oel, oder Wasser und Aether u. s. w. immer mehr zu Gunsten des Oels resp. Aethers. Von einer bestimmten Länge der C-Kette an aber verschwindet die narkotische Wirkung, und zwar geschieht dies, sobald die betreffenden Glieder nicht nur in Wasser äusserst schwerlöslich sind, sondern auch in Oel in der Kälte sich nur noch schwer lösen. Während z. B. Kaprylalkohol ($C_8H_{17}OH$) eine ausserordentlich grosse narkotische Kraft besitzt, führt das sog. Aethyl (Cetylalkohol, $C_{16}H_{33}OH$) nicht zu vollständiger Narkose, selbst nach sehr langer Dauer des Versuches.“

3. „Unter den verschiedenen Isomeren des Alkohols u. s. w. waren stets die in Wasser löslichen Isomeren die von schwächster narkotischen Wirkung, während die in Wasser am schwersten löslichen die stärkste narkotische Kraft besaßen, dem Umstande entsprechend, dass die in Wasser löslichen Isomeren einen Theilungskoeffizienten besitzen, der weniger zu Gunsten des Oels ausfällt.“

Noch unerklärliche Erscheinungen.

Phenollösungen desinficiren bei Zusatz von Salzlösung besser als ohne dieselbe (Scheuerlen, Paul und Krönig (l. c.).

In absolutem Alkohol und Aether gelöste Körper sind fast ohne jede Wirkung auf Milzbrandsporen. Dies ist theilweise erklärlich durch verminderte oder mangelnde Ionenbildung (Paul und Krönig).

. Wässriger Alkohol von bestimmtem Procentgehalte erhöht die Desinfektionswirkung des $HgCl_2$ und des $AgNO_3$ (Paul und Krönig).

III.

Die mechanischen Wirkungen in ihrem Verhältniss zu Zustandsänderungen und Reaktionen.

Als mechanische Wirkungen kommen speciell die Wirkung des Drucks und der Reibung in Betracht. Eine Einzelbetrachtung ist nur bei den Zustandsänderungen und Reaktionen möglich, wo die Einflüsse der gleichzeitig eintretenden Temperaturveränderungen nicht allzu sehr in den Vordergrund treten. Die Eintheilung ist auch hier wieder durch die Verschiedenheit der Zustandsänderungen und chemischen Reaktionen gegeben.

1. Volumänderungen bei Zustandsänderungen und Reaktionen.

Beim Lösen tritt gewöhnlich Kontraktion ein. Ausnahmen hiervon sind Ammoniak, Chlor-, Brom- und Jodammonium, ferner Chlormagnesium ($\text{MgCl}_2 + 6\text{aq}$) und Weinsäure, bei denen eine Dilatation auftritt. Wie F. Braun¹⁾ gefunden hat, streben, ebenso mit mitwachsendem Druck, alle Volumveränderungen, welche die Auflösung von Salzen begleiten, der Dilatation zu.

Ueber die Volumänderungen bei den Neutralisationen sind Untersuchungen von W. Ostwald²⁾, Ruppin³⁾ und G. Tammann⁴⁾ ausgeführt worden.

Ueber die Volumänderung bei der Bildung der Oxyde hat N. Beketow⁵⁾ gearbeitet.

1) F. Braun, Zeitschr. physik. Ch. **1**, 267, 1887.

2) W. Ostwald, Journ. pr. Ch. **18**, 328, 1876.

3) Ruppin, Zeitschr. physik. Ch. **14**, 467, 1894.

4) G. Tammann, ibidem. **13**, 178, 1894; **14**, 167, 1894; **16**, 91, 139, 1895.

5) Beketow, Journ. russ. chem. Ges. **19**, 57, 1887; Zeitschr. physik. Ch. **1**, 418, 1887.

2. Zustandsänderungen durch mechanische Einwirkung.

Druckwirkung bei Gasen.

Das Gesetz, welches die Druckwirkung bei Gasen im Verhältniss zum Volum regelt, ist das Boyle-Mariotte'sche. Es lautet:

Das Volum eines Gases ist umgekehrt proportional seinem Druck:

$$p = \frac{1}{v}, \quad p_1 = \frac{1}{v_1}; \quad pv = p_1 v_1.$$

Das Boyle-Mariotte'sche Gesetz zeigt gewisse Ausnahmen, die sich einmal darauf beziehen, dass die Gase bei sehr hohem Druck in der Nähe ihres Verflüssigungspunktes Abweichungen zeigen, die um so grösser sind, je mehr sie sich dem kritischen Zustand nähern; dann aber auch bei geringem Drucke unter einer Atmosphäre finden sich abnorme Verhältnisse. Am besten gehorchen die sogen. permanenten Gase dem Druckgesetz.

Für die Absorption der Gase durch Flüssigkeit gilt das Henry'sche Gesetz (1803), welches folgendermassen lautet:

Die Grösse der Absorption eines Gases in einem beliebigen Lösungsmittel ist dem Drucke, den das Gas ausübt direkt proportional.

Nach Dalton (1807) löst sich beim Vorhandensein eines Gasgemisches jedes Gas seinem Partialdruck entsprechend auf.

Da der Druck des absoluten vorhandenen Gases dem Druck des gelösten Gases gleich sein muss, wenn Gleichgewicht vorhanden ist, so lässt sich das Henry'sche Gesetz auch derart umformen, dass man sagt:

Bei Gasen, die dem Henry'schen Absorptionsgesetz Folge leisten, wird Gleichgewicht beim Vorhandensein eines Lösungsmittels eintreten, wenn der Druck des ungelösten Gases gleich dem osmotischen Drucke des gelösten Gases wird.

Das Henry'sche Gesetz gilt speciell für die sog. permanenten Gase, weniger gut jedoch bei allen Gasen, die eine gewisse chemische Verwandtschaft zum Lösungsmittel besitzen, wie z. B. H_2S , HCl , NH_3 , CO_2 , SO_2 , zum Wasser.

Druckwirkung bei flüssigen und festen Körpern.

Im allgemeinen ist die Einwirkung des Drucks auf flüssige und feste Körper nur von verhältnissmässig geringen Volumänderungen begleitet. Feste Körper können durch Kompression eine bleibende Veränderung der Form erfahren. So wissen wir z. B. vom Eis, dass dasselbe durch Druck weitgehende Formveränderungen erleiden kann, ja gewissermassen zum

Fliesen gebracht werden kann wie bei den Gletschern. In wie weit hierbei ein Uebergang in den flüssigen Zustand stattfindet, ist für viele Körper noch nicht hinreichend festgestellt.

Ausführliche Untersuchungen über die Kompressibilität von Salzlösungen sind von H. Gibault¹⁾ ausgeführt worden. Weiterhin seien erwähnt de Coppet, Guldberg, Kohlrausch, Bouty, Raoult, Röntgen.

Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit.

Ueber den Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit hat F. Braun²⁾ eine Arbeit publicirt. „Wenn die Löslichkeit eines festen Stoffes z. B. eines Salzes, in einer Flüssigkeit vom Druck abhängig ist, so wird es möglich sein, diese Abhängigkeit zu ermitteln, indem man das Gemenge eines Salzes mit seiner gesättigten Lösung Druck- und Temperaturänderungen unterworfen denkt. Man kann dann offenbar unter Leistung oder Gewinn von äusserer Arbeit einen umkehrbaren Kreisprocess konstruiren. Wendet man auf einen solchen Process die Principien der mechanischen Wärmetheorie an, so gelangt man ohne jegliche Hypothese und Vernachlässigung zu der folgenden Gleichung:

$$(I) \quad \varepsilon (J\lambda - p\nu\varphi) = T\nu\eta\varphi.$$

„Es seien alle Grössen, welche darin vorkommen, gemessen in G-, C-, S-, C-Grammkalorien (cal). Dann bedeutet:

p den Druck, bei welchem alle Grössen gemessen sind $[G, C^{-1} S^{-2}]$.

T die absolute Temperatur des Versuches.

φ das spezifische Volum des Salzes $[G^{-1} C^3]$.

J das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit

$$= 41,6 \cdot 10^6 [G \cdot C^2 S^{-2} \text{ cal}^{-1}].$$

ε die Masse Salz, welche sich bei konstanter Temperatur in 1 g unter dem Drucke p gesättigter Lösung weiter löst durch die Druckzunahme 1. Positives ε bedeutet Zunahme der Löslichkeit mit wachsendem Druck.

$\nu \varepsilon \varphi$ bedeutet die Volumänderung in Kubikcentimetern, welche das Gemisch von Salz und nahezu gesättigter Lösung erleidet, wenn die Salzmenge ε in Lösung geht und dadurch die Lösung gesättigt wird. Positives ν bedeutet Dilatation; ν ist eine reine Zahl.

η bedeutet die Masse Salz, welche sich bei konstantem Druck p in 1 g bei der Temperatur t gesättigter Lösung weiter löst durch die Tem-

1) H. Gibault, Zeitschr. physik. Ch. **24**, 385, 1897.

2) F. Braun, Zeitschr. physik. Ch. **1**, 259, 1887; Wied. Ann. **31**, 332, 1887; vgl. hierzu die Arbeiten von M. Schumann. „Ueber die Kompressibilität wässriger Chloridlösungen“. Wied. Ann. **31**, 14, 1887; W. Röntgen u. J. Schneider, Wied. Ann. **31**, 1000, 1887.

peratursteigerung von 1°C . Positives η bedeutet Zunahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur, $\eta = \frac{1}{^{\circ}\text{C}}$.

Sonach stellt $\lambda - \frac{p\psi\varphi}{J} = \mathcal{A}$ die latente Lösungswärme dar (mit Einschluss der äusseren Arbeit), wie sie beim Druck p direkt beobachtet wird.“

„Berücksichtigt man nur Stoffe, deren Löslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt, so werden:

a) Stoffe, welche sich unter Wärmeverbrauch in ihrer nahezu gesättigten Lösung auflösen und dabei Kontraktion bewirken, durch gesteigerten Druck sich stärker lösen.

b) Stoffe, bei welchen entweder das Vorzeichen der obigen Wärmetönung oder dasjenige der Volumänderung das entgegengesetzte ist, durch Drucksteigerung theilweise ausfallen.“

So wird gesättigte Salmiaklösung durch Drucksteigerung theilweise ausgefällt werden, während Kochsalzlösung, welche bei Atmosphärendruck gesättigt ist, durch Drucksteigerung noch weiteres Salz aufnimmt. Letzteres gilt auch für Alaun und Natriumsulfat.

Nachstehend seien noch die Kompressionskoeffizienten der gesättigten Lösungen der vier Salze und die gleichen Konstanten für die festen Salze selber mitgetheilt. Die letzteren sind nicht sehr genau. Als Druckeinheit gilt 1 Atmosphäre und als Temperatur wurde $+1^{\circ}\text{C}$. angenommen:

	Spec. Gewicht		Kompressionskoeff. (1°C)	
	d. Salzes.	d. Lösung.	d. Salzes.	d. Lösung.
NH_4Cl	1,533	1,073	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$38 \cdot 10^{-6}$.
Alaun, kryst.	1,724	1,030	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$46 \cdot 10^{-6}$.
NaCl	2,15	1,212	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$27 \cdot 10^{-6}$.
Na_2SO_4 , 10 aq.	1,465	1,045	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$42,5 \cdot 10^{-6}$.

Dabei gelten die specifischen Gewichte der bei 1°C gesättigten Lösungen für die Temperatur $+1^{\circ}\text{C}$.

3. Chemische Reaktionen durch mechanische Einwirkung.

W. Spring¹⁾ geht von der Vorstellung aus, dass jeder Körper bei einer bestimmten Temperatur den Zustand annimmt, den man ihm aufzwingt, und zeigte, dass man durch energischen Druck Substanzen in ihre

¹⁾ W. Spring, Bull. de l'Accad. roy. de Belgique (3), **30**, 199, 1895; Naturw. Rundsch. **11**, 13, 1896.

allotropen Modifikationen überführen und Mischungen verschiedener Körper in chemische Verbindungen verwandeln kann, wenn die allotrope Modifikation und die Verbindung ein kleineres Volum einnehmen, als die ursprüngliche Substanz bezw. die einzelnen Bestandtheile der Mischung.

Dass auch der Fall der Zerlegung einer chemischen Verbindung möglich ist, falls die chemische Verbindung ein grösseres spezifisches Volum besitzt, als die Summe der Volume ihrer Komponenten, zeigt der von Spring und van't Hoff¹⁾ untersuchte Fall des Doppelsalzes Kalkkupferacetat, welches unter einem Drucke von 6000 Atmosphären bei der Temperatur von 40° (Umwandlungspunkt bei 1 Atmosphäre 75°) in essigsauen Kalk und essigsaueres Kupfer zerlegt wird. Weiterhin beobachtete Spring, dass das Hydrat des Arsentrisulfids, $As_2S_3 + 6H_2O$ unter einem Drucke von 6000 bis 7000 Atmosphären quantitativ in wasserfreies Sulfid und Wasser zerlegt wird; das Wasser floss nach aussen ab, und das Trisulfid backte zu einer kompakten Masse zusammen von der dunklen Farbe des geschmolzenen Auripigments. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Hydrats ergab, dass ihm bei 25,6° ein spezifisches Volum von 53,174 zukommt, während das spezifische Volum von $As_2S_3 + 6H_2O$ zusammen 50,626 beträgt.

Weitere endothermische Zersetzungen durch Druck ergeben sich aus den Untersuchungen von Carey Lea²⁾ bei folgenden Verbindungen, bei denen der Druck durch Reiben in einer Porcellanschale ausgeführt wurde.

Chlorsilber wird durch Reiben dunkel.

0,5 g Natriumgoldchlorid giebt nach einer halben Stunde 9,2 Milligramm metallisches Gold.

Platinchlorid und Platinsalmiak wird schwarz, Kaliumferrocyanid giebt Ferrosalz, Quecksilberchlorid giebt Chlorür, Silbernitrat, -Karbonat u. s. w. geben Schwarzfärbung.

Eine durch Zusammenpressen bewirkte Reaktion fester Körper beobachtete W. Spring³⁾ bei einer äquimolekularen Mischung von Baryumsulfat und Natriumkarbonat, wobei eine bis zu 20% gehende Umsetzung stattfand. Dieselbe ergab sich beim reciproken System entsprechend zu 80%. Auch spricht die Erscheinung für eine theilweise Mischbarkeit fester Körper, da nach van't Hoff sonst leicht zu beweisen ist, dass vollständige Umwandlung in einem oder andern Sinne eintreten muss.

Ueber die Einwirkung des Druckes auf die Aenderung gelöster Chlorverbindungen arbeitete G. Fousserau⁴⁾. Er fand z. B., dass

1) W. Spring u. J. H. van't Hoff, Zeitschr. physik. Ch. **1**, 227, 1887.

2) Carey Lea, Phil. Mag. (5), **27**, 31, 1894; **37**, 470.

3) W. Spring, Bull. de la Soc. **44**, 166, 299.

4) G. Fousserau, Compt. rend. **104**, 1161, 1887.

eine Lösung, welche 0,00003 g Eisenchlorid enthielt, durch einen Druck von 175 Atmosphären ihren elektrischen Widerstand von 114310 auf 113160 nach 90 Minuten änderte. Nach Aufhebung des Druckes zeigte sich erst nach sechs Tagen wieder der frühere Druck. Aehnlich verhielt sich Aluminiumchlorid, doch waren die Unterschiede geringer.

V. Rothmund¹⁾ setzte die schon von andern angestellte Untersuchung der Einwirkung des Druckes auf die Inversion des Zuckers fort. Hierbei liess sich die Geschwindigkeitskonstante und ihre Beeinflussung durch den Druck berechnen. Die Inversion des Zuckers wurde unter dem Einflusse von normaler Chlorwasserstoffsäure in weiten Glasröhren bei konstanter Temperatur unter Drucken von 250 und 500 Atmosphären und daneben in Kontrollversuchen bei 1 Atmosphäre untersucht. Es gelang der Nachweis, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch Erhöhung des Druckes vermindert wird und zwar um 1% für 100 Atmosphären Drucksteigerung. Die früher zu einem ähnlichen Resultate gekommenen Beobachter nahmen an, dass die Verlangsamung der Reaktion einer Verminderung der Säure zugeschrieben werden müsse; jedoch zeigte sich entsprechende Verlangsamung der Reaktion nicht bei der Katalyse von Estern, indem hierbei die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Druck sehr bedeutend erhöht wird. Während also bei der Inversion des Zuckers der Druck von 500 Atmosphären eine Abnahme um 5% zur Folge hat, wird bei der Verseifung von Methyl- und Aethylacetat eine Zunahme um 20% bewirkt; bei Zusatz von KCl oder bei Aenderung der Konzentration der Säure oder des Esters war die Einwirkung des Druckes nicht merklich verschieden. Die Annahme, dass der Druck die Stärke der Säure ändere, wird also durch diese Beobachtungen nicht bestätigt.

Zur Erklärung zieht Rothmund eine Hypothese von Arrhenius heran, nach welcher in den Zuckerlösungen ein Gleichgewichtszustand zwischen aktiven und inaktiven Theilen existire, und dieser Gleichgewichtszustand werde nach einer von Planck theoretisch entwickelten Formel beeinflusst.

Durch eine zufällige, durch einen eindringenden Quecksilberstrahl veranlasste Explosion einer Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff wurde F. Emich²⁾ dazu bestimmt, Versuche über die Möglichkeit der Entzündung solcher Gasgemische durch Schütteln mit Quecksilber anzustellen. Die unter bestimmten Bedingungen von positivem Erfolge begleiteten Versuche zeigten, wenn sie im Dunkeln ausgeführt

1) V. Rothmund, Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar **1896**, 25, Naturw. Rundsch. **11**, 293, 1896; vgl. auch Zeitschr. physik. Ch. **20**, 168, 1895; u. A. Bogojawlowski u. G. Tamman, *ibid.* **23**, 13, 1897.

2) F. Emich, Sitzber. Wiener Akad. Wiss. II, 6, **16**, 10, 1897; Naturw. Rundsch. **12**, 575, 1897.

wurden, dass die beim Schütteln von Quecksilber im Glas zwischen den Tröpfchen überspringenden Funken meist in ungeheurer Zahl vorhanden waren, bevor die Entzündung vor sich ging. Demnach können sehr kleine Funken unter Umständen ein entzündliches Gasgemisch überhaupt nicht zur Verpuffung bringen. Aus dem Grunde stellte Emich Versuche über die Ermittlung der kürzesten Länge der jeweilig zündenden Funken unter verschiedenen Bedingungen an; dieselbe betrug unter bestimmten Bedingungen 0,22 mm. Mit zunehmendem Druck nahm die Entzündlichkeit zu, dagegen ab mit zunehmender Temperatur. Der Zusatz von Wasserstoff bewirkte nur eine Verringerung der Entzündlichkeit, welche derjenigen ähnlich war, die durch eine Verminderung des Druckes zu stande kommt, die Beimengung von Sauerstoff hingegen erhöhte zunächst die Entzündlichkeit und zwar so lange, bis das Volumverhältniss 1 : 1 erreicht war; eine weitere Verdünnung bewirkte dann ebenfalls Abnahme der Entzündlichkeit. Verdünnte man die aus gleichen Volumtheilen bestehende Mischung einmal mit O, ein ander Mal mit demselben Volum H, so standen die Zunahmen der kleinsten Funkenlängen im Verhältniss 1 : 2. Bei Mischungen von Knallgas mit Stickstoff oder Kohlensäure war die Entzündlichkeit im wesentlichen abhängig vom Partialdruck des Knallgases.

Hieran schliessen sich die Wirkungen von Schlag und Stoss auf explosible Stoffe wie Nitroglycerin, Schiessbaumwolle u. a. m.

IV.

Die Wärme in ihrem Verhältniss zu Zustandsänderungen und Reaktionen.

Wenn wir die Wärme als die Bewegungsenergie der Atome und Moleküle betrachten, so ist es wohl auch nicht weiterhin auffallend, dass wir die Wärme als treibende oder mit zu berücksichtigende Energieart bei allen Zustandsänderungen und chemischen Reaktionen anzusehen haben. Sie ist das Grundprincip, auf welches alle andern Energiearten zurückgeführt werden können, und von dem sie nur Abarten sind. Das Licht, die Elektrizität sind eigenartige Energieformen, die auf den Bewegungen des Lichtäthers und der Elektronen beruhen. Deren Bewegungen, auf die Atome und Moleküle übertragen, liefern uns wieder vermehrte Bewegungen dieser, sie werden in Wärme umgewandelt.

Die Unterschiede in der Bewegungsenergie, d. h. Unterschiede in der Temperatur, sind es, die zur Arbeitsleistung befähigen. Die Grundsätze, nach denen sich das Verhältniss von Wärme zur Arbeit regelt, sind in der mechanischen Wärmetheorie niedergelegt, deren beide Hauptsätze folgendermassen lauten:

I. „In allen Fällen, wo durch Wärme Arbeit entsteht, wird eine der erzeugten Arbeit proportionale Wärmemenge verbraucht und umgekehrt wird durch Verbrauch einer ebenso grossen Arbeit dieselbe Wärmemenge erzeugt werden können.“ (Clausius.)

II. „Bei der Arbeitsleistung durch Wärme geht letztere immer von einem wärmeren Körper auf einen kälteren Körper über, und dadurch wird die Arbeitsleistung hervorgerufen. Dagegen kann Wärme nicht von einem kälteren Körper auf einen wärmeren Körper übergehen und also auf diese Weise keine Arbeitsleistung bewirkt werden.“ (Carnot-Clausius.)

1. Specifiche und Molekularwärme.

Allgemeines.

Die specifiche Wärme ist diejenige Wärmemenge, welche aufgewendet werden muss, um die Temperatur der Gewichtseinheit eines Körpers um 1° C. zu erhöhen. Als Grundlage der specifiche Wärme sieht man die des Wassers an und bezeichnet diejenige Wärmemenge, welche nöthig ist, um die Temperatur eines Grammes Wasser um 1° C. zu erhöhen als Grammkalorie = kleine Kalorie = cal., und diejenige Wärmemenge, welche nöthig ist, um die Temperatur eines Kilogramm Wassers um 1° C. zu erhöhen als Kilogrammkalorie = grosse Kalorie = Cal. Ostwald hat noch eine Kalorieart eingeführt, die er mit K bezeichnet, und die gleich 100 Grammkalorien ist.

Als mittlere Kalorie bezeichnet man die durch Division mit 100 aus der zur Erhöhung der Temperatur von $0-100^{\circ}$ nöthigen Wärmemenge erhaltene, während man andererseits auch diejenige Wärmemenge als Grundlage annimmt, welche zur Erhöhung der Temperatur eines Gramms Wasser von 0 auf 1° nothwendig ist, und dieselbe als Nullpunktskalorie bezeichnet. Jedoch dürfte diejenige Kalorie am meisten Aussicht auf allgemeine Annahme haben, welche die Erhöhung der Temperatur von 15 auf 16° zu Grunde legt, und welche neuerdings wieder von Warburg als Grundlage empfohlen worden ist.

Als Molekularwärme bezeichnet man die auf das Grammmolekül bezogene specifiche Wärme, z. B. also für das Dampfmolekül des Wassers = 18×1 cal. Für analog zusammengesetzte Verbindungen sind nach Neumann die Molekularwärmen gleich, während nach Joule sich die Molekularwärme einer Verbindung als die Summe der Atomwärmen ergibt.

Specifiche Wärme und Temperatur.

Die specifiche Wärme ist für viele Substanzen zwar nahezu, für keine aber in aller Strenge konstant, sondern sie wächst fast allgemein mit der Temperatur¹⁾. Nach den Messungen von E. Wiedemann liegt der Temperaturkoeffizient für die Zunahme der specifiche Wärme bei verschiedenen Dämpfen zwischen 0,001 und 0,0025; für Flüssigkeiten erhält man nach Hirn's Beobachtungen in dem Intervall 0° bis 100° die Temperaturkoeffizienten 0,001 bis 0,003; bei den festen Körpern dagegen ist nach Bède's Messungen der Temperaturkoeffizient meist von demselben Betrage oder kleiner als bei den andern Aggregatzuständen.

„Von der zugeführten Wärme dient bekanntlich nur ein Theil zur unmittelbaren Temperatursteigerung, d. h. zur Erhöhung der Fortschritts-

¹⁾ Vgl. L. Sohncke, Sitzber. Münchener Akad. d. Wissensch. 1897, 337; Naturw. Rundsch. 13, 71, 1898.

oder Schwingungsenergie der Molekeln, während ein anderer Theil zur Leistung äusserer und innerer Arbeit verbraucht wird. Bei den festen Körpern ist nun die äussere Arbeit ganz unerheblich, wegen der geringen Wärmeausdehnung, ebenso ist sie bei den Flüssigkeiten noch klein, während sie bei den Gasen zwar erheblich, aber für ein und dasselbe Gas annähernd bei verschiedenen Temperaturen von derselben Grösse ist. Die Aenderung der specifischen Wärme mit der Temperatur kann daher im wesentlichen nur daher rühren, dass die gelegentlich der Temperaturerhöhung um 1° zu leistende innere oder Disgregationsarbeit nicht für alle Temperaturen denselben Werth hat, sich vielmehr im allgemeinen mit der Temperatur steigert.“

„Die innere Arbeit besteht selbst wieder aus zwei Theilen: nämlich aus der Arbeit, welche bei der Ausdehnung gegen die gegenseitigen Anziehungen der Molekeln zu leisten ist, d. i. die sog. äussere Disgregationsarbeit nach Sohncke, und aus der Arbeit, welche zur Auflockerung der einzelnen Molekeln und zur Vermehrung der Atombewegungen innerhalb der Molekeln verbraucht wird (innere Disgregationsarbeit). Bei Gasen ist die äussere Disgregationsarbeit äusserst unerheblich; die Zunahme der specifischen Wärme mit der Temperatur kann also im wesentlichen nur daher rühren, dass die Vermehrung der inneren Energie der einzelnen Molekeln bei höherer Temperatur, einen grösseren Arbeitsaufwand beansprucht. Bedenkt man nun, dass die Aenderung der specifischen Wärme mit der Temperatur für die andern Aggregatzustände von derselben Grössenordnung ist, wie für die Gase, so wird es in hohem Grade wahrscheinlich, dass wenigstens in hinreichender Ferne von einer Aggregatzustandsänderung, die Aenderung der specifischen Wärme mit der Temperatur überhaupt für alle Körper, vornehmlich durch den Arbeitsaufwand zur Vermehrung der inneren Energie der Molekeln bedingt ist.“

„Aus dieser Auffassung folgt, dass, wenn die Molekeln eines Körpers einatomig sind, ihre innere Energie nicht vermehrt werden kann, d. h. ihre innere Disgregationsarbeit = 0 sein muss. Nun ist auch bekanntlich die Molekel des Quecksilberdampfes einatomig, und wenn man annimmt, dass auch das flüssige Quecksilber aus einatomigen Molekeln bestehe, so darf die specifische Wärme des Quecksilbers mit steigender Temperatur nicht zunehmen, was mit den Beobachtungen von Winkelmann, Naccari und Milthaler in Uebereinstimmung ist. Die specifische Wärme des Quecksilbers erfährt sogar eine geringe Abnahme mit steigender Temperatur. — Vom Kadmium, dessen Dampf gleichfalls aus einatomigen Molekeln besteht, ist gleichfalls eine Abnahme der specifischen Wärme mit der höheren Temperatur behauptet, aber von anderer Seite nicht bestätigt worden. — Auch für Antimon ist ein ähnliches

Verhalten der specifischen Wärme, eine Abnahme mit steigender Temperatur beobachtet worden.“

„Es bleibt nun nach der hier entwickelten Auffassung zu erklären, warum bei den Körpern mit einatomigen Molekeln (für Antimon muss eine besondere Erklärung gefunden werden), die specifische Wärme mit steigender Temperatur abnimmt. Sie nimmt nicht zu, weil die innere Disgregationsarbeit bei den einatomigen Molekeln ausfällt; denn ihre innere Arbeit besteht nur in der Ueberwindung der gegenseitigen Anziehungen der Molekeln, bezw. in der Vermehrung der potentiellen Energie der Molekeln bei ihren grösseren Schwingungsbewegungen, in der äusseren Disgregationsarbeit. Nun sind bei der höheren Temperatur wegen der Volumvergrösserung die Molekelschwerpunkte weiter von einander gerückt als zuvor; die Molekeln wirken mit geringeren Kräften auf einander, daher ist die äussere Disgregationsarbeit geringer als zuvor.“

Dulong-Petit'sches und Neumann-Joule'sches Gesetz.

Das Dulong-Petit'sche Gesetz lautet folgendermaassen: Die Atomwärme, d. h. die Wärmemenge, die einem Atom zugeführt werden muss, um seine Temperatur um 1° zu erhöhen, ist für alle im festen Aggregatzustande befindlichen Elemente annähernd konstant, und zwar beträgt sie ungefähr 6,4.

Ausgenommen vom Dulong-Petit'schen Gesetze sind die Elemente C, B, Si, S, P, Be und Ge, sowie die flüssigen und gasförmigen Elemente, bezüglich deren noch keine allgemein giltigen Beziehungen entdeckt werden konnten. Jedoch lassen sich auch für diese Elemente aus der specifischen Wärme der starren Verbindungen Atomwärmen berechnen, deren Betrag für das einzelne Element in den verschiedenen festen Verbindungen konstant bleibt. Hieraus folgte F. Neumann, dass die Konstanz der Atomwärme auch für die im starren Aggregatzustande befindliche Verbindung bestehen bleibt, was auch durch die Versuche von Regnault und Kopp bestätigt wurde. Joule leitete die Molekularwärme als Summe der Atomwärmen ab.

Ehe ich auf die Ausnahmen näher eingehe, will ich zunächst diejenigen Elemente berücksichtigen, die der Regel folgen, und zwar sind dies hauptsächlich die Metalle. Das Dulong-Petit'sche Gesetz besagt also, man muss jedem der betreffenden Elemente eine gleiche Wärmemenge bezw. Quantität der Wärmebewegung zuertheilen, damit das betreffende Atom derartige lebhaft Schwingungen bezw. Stösse gegen die Thermometerkugel ausführen kann, dass sich das Quecksilber um soviel ausdehnt als einem Grad Temperaturerhöhung entspricht. Die Erklärung des Gesetzes ergibt sich aus einer einfachen Ueberlegung, wie ich sie bei Besprechung des Avogadro'schen Gesetzes anwandte. Ein we-

niger schweres Element wird, durch die gleiche Energiemenge angetrieben, lebhaftere Schwingungen ausführen als ein anderes mit grösserem Atomgewicht. Ein leichteres Element muss aber auch, um denselben Effekt zu erzeugen, die betreffende Bewegung öfter wiederholen als ein schweres Element, das nicht so zahlreiche, aber dafür umso wuchtigere Bewegungen zeigt. Da aber beides sich gegenseitig kompensirt, so ist der Effekt derselbe.

Als erste Ausnahme haben wir die Elemente: C mit der aus der Molekularwärme der starren Verbindungen berechneten Atomwärme 1,8, B mit 2,7, Si mit 3,8, Be mit 3,7, S mit 5,4, P mit 5,4 und Ge mit 5,5.

Dem Kohlenstoffatom kommt eine sehr regelmässige Form zu; es können sich deshalb die Atome so an einander lagern, dass wenig oder gar keine Bewegung derselben stattfindet. Auch für Silicium und Bor können wir ähnliche Formen für wahrscheinlich annehmen. Bei den Molekülen dieser Elemente ist also eine Atombewegung nicht in dem Maasse vorhanden wie bei anderen Elementen, wenigstens unter gewöhnlichen Umständen nicht. Dem widerspricht auch nicht die Annahme über die Leitfähigkeit des Graphits für den elektrischen Strom, denn es kann als wohl möglich gelten, dass die Moleküle sich unter dem Einflusse dieses Stromes erst so ordnen, dass sie leitfähig werden, oder aber eine derartige Lagerung im Molekül haben, dass sie den elektrischen Strom zu leiten vermögen, aber im Molekül keine oder nur ganz geringe Schwingungen für gewöhnlich ausführen. Vielleicht lässt sich durch folgende Annahmen dies näher ausführen. Vgl. auch Bd. I, S. 481—389.

Für gewöhnlich werden die Moleküle beim Graphit so liegen, dass der Basis des einen Polygons ein gleiches mit der Basis zugekehrt gegenüberliegt, während auf der anderen Seite ein Theil der Tetraederspitzen sich gegenübersteht. Uebt nun die Wärme ihre Wirkung, so können die etwa anzunehmenden Stösse durch einfache Uebertragung von einem Molekül zum andern weiter befördert werden.

Der Unterschied zwischen den Metallen einerseits und Kohlenstoff, Silicium und Bor andererseits liegt also darin, dass letztere Elemente infolge der wegen der Atomform nicht oder nur in geringem Maasse vorhandenen Atombewegungen keine oder nur eine geringe Menge von Wärmeenergie für innere Arbeit verbrauchen. Aus dem Grunde ist ihre spezifische Wärme bezw. die Atomwärme geringer, und sie nimmt zu mit der Zunahme der Unregelmässigkeit der Atomform der einzelnen Elemente C, B, Si. Den Metallen ist es infolge der Form ihres Anlagerungsfeldes leicht, hin- und herschwingende Atombewegungen auszuführen. Dieselben sind jedoch der ziemlich gleichmässigen Form des Anlagerungsfeldes wegen bei allen Metallen gleichartig, d. h. es sind Schwingungen um eine Kante. Für dieselben gilt also dasselbe, was ich oben bei Besprechung der Atomwärme ausführte. Ein Theil der Atomwärme wird

also für diese Bewegungen bei den Metallen verbraucht. Erhöhen wir jedoch die Temperatur, so erhalten die oben erwähnten Ausnahmen ebenfalls Atombewegung, und die spezifische Wärme und damit auch die Atomwärme nimmt zu, wie dies auch H. F. Weber gefunden hat. Den drei Ausnahmen schliessen sich an Be und Ge, die wahrscheinlich aus derselben oder ähnlichen Ursache eine geringere spezifische Wärme zeigen, während S und P an anderer Stelle ihren Platz finden.

Ausserdem gehören zu den Ausnahmen Flüssigkeiten und Gase. Zunächst wollen wir das Verhalten der letzteren besprechen. Bei Betrachtung der Atomwärme der Gase fällt auf, dass H, O und N unter Zugrundelegung der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck eine Atomwärme besitzen, die für alle drei Elemente nahezu gleich gross ist, nämlich: 3,4. Da nun das Anlagerungsfeld dieser Elemente dem der Metalle ziemlich ähnlich ist, indem ja darauf z. B. die Oxydbildung dieser Elemente beruht, so ist als wahrscheinlich anzunehmen, dass diese gasförmigen Elemente ähnliche Atombewegungen ausführen werden. Dementsprechend sollten auch die spezifischen Wärmen bzw. die Atomwärmen sich verhalten, wenn nicht bei den Metallen noch ein dritter Punkt berücksichtigt werden müsste; dies ist aber die innere Reibung. Die Entstehung derselben lässt sich etwa in folgender Weise erklären: Nehmen wir an, ein Metallmolekül erhalte eine Wärmebewegung mitgetheilt, so werden seine Schwingungen lebhafter. Bei seinen Bewegungen um die Mittellage wird es an ein Molekül stossen, das noch keinen Impuls zur Fortpflanzung der Wärmebewegung erhalten hat. Macht letzteres nun eine Bewegung, die derjenigen des ersteren, mit erhöhter Thätigkeit ausgestatteten Moleküls gerade entgegengesetzt ist, so werden sich beide in ihrer Molekularbewegung schwächen, es wird also Energie verbraucht werden. Diese Schwächung muss aber für alle Metalle eine Konstante sein aus denselben Gründen, wie ich sie schon oben für die Atomwärme u. s. w. entwickelte, denn lebhafter schwingende Atome bzw. Moleküle werden öfter in Kollision mit einander gerathen als langsamer schwingende. Bei letzteren, den schwereren Elementen, wird aber auch der Betrag der Schwächung ein entsprechend höherer sein. Bei den Gasen fällt dieser Betrag für die innere Reibung fast völlig weg, da bei ihnen keine Kohäsionswirkung in dem Maasse vorhanden ist wie bei den Metallen, und sie deshalb als idealelastische Körper der auf sie einwirkenden Bewegung voll und ganz Folge zu leisten vermögen. Wir haben also bei den bis jetzt betrachteten Elementen bezüglich der Atomwärme folgende Gleichungen:

$$1. \text{ Atomwärme für C} = \text{Atomgewicht} \times \text{spezifische Wärme} = 1,8.$$

2. Atomwärme, vermehrt um die Erhöhung der lebendigen Kraft der Moleküle = Atomgewicht \times spezifische Wärme = 3,4. Dies gilt für H, O und N.

3. Atomwärme vermehrt um die Erhöhung der lebendigen Kraft + innere Reibung des Moleküls = Atomgewicht \times spezifische Wärme = 6,4, was für die Metalle gilt.

Der für die Erhöhung der lebendigen Kraft aufgewendete Betrag ist also gleich 1,6, der für die innere Reibung dagegen 3,0. Letzteres Resultat ist bereits von Boltzmann¹⁾ auf anderem Wege in guter Uebereinstimmung mit dem meinigen erhalten worden. Nicht unbemerkt will ich lassen, dass in den Gleichungen unter Atomwärme die eigentliche Atomwärme gemeint ist, bei der also der für die innere Arbeit verwendete Betrag nicht mitgerechnet ist. Hinsichtlich der anderen Gase ist noch zu bemerken, dass sich bisher kaum Beziehungen haben finden lassen. Bei ihnen sind aber auch complicirtere Bewegungen vorhanden als bei den oben erwähnten, sog. permanenten Gasen. Von Interesse ist es jedoch, dass der für die Erhöhung der Molekularthätigkeit verwendete Betrag der Molekularwärme mittels der obigen Gleichungen berechnet werden kann, und wir somit ein Mass für die Molekularbewegung der einzelnen Gase erhalten dürften.

Sauerstoff und die entsprechenden Elemente zeigen nun auch in starren Verbindungen ein anormales Verhalten, indem sich nur die Atomwärme 4 aus den betreffenden Molekularwärmen für O berechnet. Während z. B. bei den Metallchloriden der Quotient aus der Molekularwärme durch die Anzahl der Atome im Mittel 6,4 ist, zeigen die Oxyde ein anderes Verhalten, und zwar ist dieser Quotient für RO = 5,6, für R₂O = 5,4, für RO₂ = 4,6, für RO₃ = 4,7. Im allgemeinen nimmt also der Quotient mit dem Steigen der Anzahl der Sauerstoffatome ab, und zwar berechnet sich die Atomwärme des Sauerstoffs, wie vorhin erwähnt, in starren Verbindungen zu 4. Diese Thatsache lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass je 6 Sauerstoffatome im stande sind, mit einer Kante bzw. je zwei Seitenflächen sich so zusammen zu lagern, wie etwa im Wassermolekül. Auch weniger als 6 Atome vermögen sich an einander zu legen, jedoch ist für das Sauerstoffatom die Zahl 6 die der Atomform entsprechendste. Durch die Bildung eines solchen Molekülkomplexes ist aber die innere Reibung derart beschränkt, dass die 6 Atome im Auftreten von Kollisionen nur als eines in Betracht kommen. Somit kommt auf 1 Atom nur der sechste Theil der für die innere Reibung berechneten Wärmemenge, nämlich $\frac{3}{6} = 0,5$. Addiren wir diese Zahl zu der für die Gasform des Sauerstoffs berechneten Atomwärme, so erhalten wir 4 als Atomwärme für Sauerstoff in starren Verbindungen, was mit dem obigen Werthe völlig übereinstimmt. Wie die Verminderung der inneren Reibung durch Bildung eines Molekül-

¹⁾ L. Boltzmann, Sitzber. Wiener Akad. **63**, II, 1871; vgl. auch Ostwald, Allg. Chemie I, 989.

komplexes zu denken ist, kann noch nicht klar definiert werden, da so manche hier mitwirkende Ursache erst im Laufe der Zeit völlig erkannt werden wird. Eventuell liegt diese Erscheinung auch in einer andern Ursache, die jedoch auch durch die Atomform begründet ist, nämlich in den einspringenden Winkeln, welche bei diesen gasförmigen Elementen vorhanden sind.

Von Interesse ist noch die Besprechung der Verschiedenheit der specifischen Wärmen der drei Aggregatzustände des Wassers:

Eis hat nach Person die specifische Wärme . . .	0,480,
Eis hat nach Regnault die specifische Wärme . .	0,472,
Wasser hat die specifische Wärme	1,000,
Dampf bei konst. Volum hat die specifische Wärme	0,370.

Bei dem flüssigen Wasser wird also nahezu $\frac{2}{3}$ der specifischen Wärme für die innere Arbeit verwendet. Für andere Körper, z. B. Brom, ist der Unterschied längst nicht so gross.

Dies führt uns noch zur Besprechung der Wärmekapazität bei flüssigen Verbindungen. Dieselbe zeigt infolge des für die in grossem Maasse vorhandene, innere Reibung aufgewendeten Betrags eine von konstitutionellen Einflüssen in hohem Maasse abhängige Grösse. Nur bei homologen Reihen organischer Verbindungen zeigt sich für die einzelnen Reihen eine gewisse Regelmässigkeit bezüglich des Verhältnisses der Zunahme der Molekularwärme für den Eintritt der Gruppe CH_2 . Diese Differenz ist aber auch wieder für die verschiedenen Reihen verschieden. Isomere Körper von verwandter Konstitution haben annähernd gleiche specifische Wärmen; dieselbe ist dagegen um so verschiedener, je verschiedener die Konstitution ist.

Das Gesetz von Dulong und Petit ist nicht auf alle Temperaturen anwendbar, da es eine Konstanz der specifischen Wärmen voraussetzt. Dieselbe wechselt jedoch, wie dies z. B. von W. A. Tilden¹⁾ für Kobalt und Nickel gezeigt wurde und für Quecksilber schon längere Zeit bekannt ist:

Temperatur.	Kobalt.	Nickel.
Von 100 ⁰ bis 15 ⁰	0,10303	0,10842
„ 15 ⁰ bis — 78,4 ⁰	0,0939	0,0975
„ 15 ⁰ bis — 182,4 ⁰	0,0822	0,0838
Berechnet — 78,4 ⁰ bis — 182,6 ⁰	0,0712	0,0719.

Es erscheint die Annahme gerechtfertigt, dass beim absoluten Nullpunkte die Werthe der Produkte der specifischen Wärmen, multiplicirt

1) W. A. Tilden, Proc. Roy. Soc. 66, 244, 1900.

mit den Atomgewichten identisch werden, oder nur um einen sehr kleinen, von experimentellen Fehlern herrührenden Werth differiren würden. Weitere Versuche an Silber, Kupfer, Eisen und Aluminium haben das allerdings nicht bestätigt, denn die mittlere spezifische Wärme des Silbers zwischen 15° und $-182,4^{\circ}$ ist z. B. 0,0519, dagegen zwischen 100° und 15° nur 0,0558. Es ist also hier die Abnahme viel geringer.

Auch die Versuche von U. Behn¹⁾ haben dies bereits ergeben.

Es zeigte sich, dass die spezifischen Wärmen um so stärker mit fallender Temperatur abnehmen, je kleiner das Atomgewicht ist. Pb (A = 207) hat auch bei tiefen Temperaturen noch die Atomwärme 6, für A = 195—108 bei Pt, Jr, Sb, Sn, Cd, Ag liegt die Atomwärme um 5,4 herum; Pd und Zn (A = 106 bzw. 65,4) haben die Atomwärme 5,2; Cu, Ni, Fe, Al, Mg (A = 64 bis 24) Atomwärme um 4,3, und Graphit hat bei diesen Temperaturen nur noch eine Atomwärme von 0,9.

Ableitung des Gesetzes von Dulong und Petit nach
F. Richarz.

Eine theoretische Behandlung des Gesetzes von Dulong und Petit ist von F. Richarz²⁾ ausgeführt worden.

Bei der Berechnung für einatomige Gase legt er folgende Gleichungen zu Grunde:

Hierin sind:

$$\begin{array}{l}
 1. \quad (c_p - c_v) \mu_0 \cdot 424 = \alpha p_0, \\
 1a. \quad \mu_0 = 1,293 \text{ d}, \\
 2. \quad c_p - c_v = \frac{0,0691}{d} = \frac{\alpha p_0}{\mu_0 \cdot 424} = \left. \begin{array}{l} c_p = \text{spec. Wärme bei konst. Druck,} \\ c_v = \text{spec. Wärme bei konst. Vol.,} \\ d = \text{Dichte eines Gases.} \end{array} \right\} \\
 3. \quad p_0 v_0 = 273 (c_p - c_v) \cdot 424,
 \end{array}$$

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \alpha = \frac{1}{273} \text{ (Gesetz von GayLussac-} \\
 \text{Dalton-Charles),} \\
 424 \text{ km} = \text{mechanisches Wärme-} \\
 \text{äquivalent,} \\
 p_0 = \text{Druck einer Atmosphäre auf} \\
 \text{1 m}^2 \text{ Fläche} = 10330 \text{ kg.}
 \end{array} \right.$$

$\mu_0 = \text{Gewicht von 1 m}^3 \text{ Luft} = 1,293 \text{ kg.}$

1) U. Behn, *Drude's Ann.* (4), 1, 257, 1900.

2) F. Richarz, *Naturw. Rundsch.* 15, 226, 1900.

<p>4. $p = \frac{N}{3} \mu u^2,$</p> <p>4a. $\frac{N}{2} \mu u^2 = \frac{L}{v},$</p> <p>4b. $p v = \frac{2}{3} L,$ $p_0 v_0 = \frac{2}{3} L^0,$</p> <p>4c. $L_0 = 273 \cdot c_v \cdot 424,$ $p_0 v_0 = \frac{2}{3} 273 c_v 424,$</p> <p>5. $273 (c_p - c_v) 424 = \frac{2}{3} 273 c_v 424,$ $c_p - c_v = \frac{2}{3} c_v.$ $\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3},$</p> <p>6. $c_p - c_v = \frac{0,0691}{d} = \frac{2}{3} c_v,$ $d = \frac{A}{M_e} = \frac{A}{2 \cdot 14,5},$</p>	}	<p>$N =$ Anzahl der Mol. $m =$ Masse $u =$ Geschwindigkeit $L =$ Lebendige Kraft $v =$ Volum</p> <p>(von Kundt und Warburg für Quecksilber als einatomiges Gas bestätigt.)</p> <p>$M_e =$ mittleres Molekulargewicht der Luft $= 2 \times 14,5.$ $A =$ Atomgewicht des Gases.</p>	} kinetische Gastheorie.
--	---	--	--------------------------

und somit:

$$A c_v = 3 \cdot 0,0691 \cdot 14,5 = 3,006.$$

Die Atomwärme eines einatomigen Gases ist also gleich 3,006.

Auf das Verhalten mehratomiger Gase, bei welchen also noch die intramolekulare Bewegung in Betracht kommt, wurde hierbei nicht eingegangen.

Für den festen Aggregatzustand gilt folgende Betrachtung:

Es sei angenommen, dass bei den Schwankungen der Atome der festen Körper um eine gewisse mittlere Lage sich das Atom nur um Abstände aus der Gleichgewichtslage entfernt, welche klein sind gegen seine Abstände von den benachbarten Atomen. Wie sich nun aus den weiteren Betrachtungen von Richarz unter Zugrundelegung des von Clausius gefundenen Satzes vom Virial ergibt, ist das mechanische Aequivalent der einem festen Elemente vom absoluten Nullpunkte an zugeführten Wärmemenge gleich der lebendigen Kraft der Atombewegung plus einer Arbeitsleistung, bei welcher aber jedes Atom wiederum gleich ist der lebendigen Kraft. Jene Wärmemenge ist äquivalent der doppelten lebendigen Kraft.

$A C_v = 2 A c_v = 2 \times 3,006$, also dem doppelten Werth des für Gase erhaltenen Werthes, wobei C_v die spezifische Wärme bei konstantem Volum desselben Elementes in festem Zustand gegenüber c_v bedeutet, womit die spezifische Wärme im einatomigen Gaszustand bezeichnet ist.

Das Verhältniss $K = \frac{C_p}{C_v}$ hatte sich nun nach Edlund und Richarz aus der adiabatischen Temperaturveränderung bei plötzlicher elastischer

Dehnung für Ag, Au, Cu, Pt, Fe, Al, Pb und Zn ergeben zu 1,01 bis 1,04.

Man findet also:

$$A \cdot C_p = (1,01 \text{ bis } 1,04) A C_v = 6,072 \text{ bis } 6,252.$$

Da K mitunter auch noch grössere Werthe hat, berechnen sich auch grössere Zahlen für $A C_p$.

Hierdurch sind nicht erklärt die Abweichungen, welche kleiner sind als die in der Gleichung $A C_v = 6,012$ gegebene Grösse.

Molekularwärme gasförmiger Stoffe.

Die Untersuchungen von Regnault über diesen Gegenstand hatten ergeben, dass bei gewöhnlicher Temperatur weder Gleichheit der Molekularwärmen, noch eine solche der Atomwärme bei Gasen stattfindet.

Aehnliches haben die Versuche von Mallard und Le Chatelier ergeben. Späterhin untersuchte H. Le Chatelier¹⁾ diese Verhältnisse nochmals, indem er vermuthete, dass die Molekularwärmen der Gase sich einem gemeinsamen Grenzwerte nähern. Er versuchte die Hypothese auf die von E. Wiedemann unterhalb 200° bestimmten Veränderungen der spezifischen Wärmen anzuwenden. Es zeigte sich, dass die Versuchsergebnisse innerhalb ihrer Fehlergrenzen durch Formeln von der Gestalt:

$$C = 6,8 + \alpha (273 + t)$$

wiedergegeben werden können, worin C die wahre spezifische Wärme bei konstantem Druck und α einen von der Natur des Gases abhängigen Koeffizienten bedeutet, der um so grösser ist, je zusammengesetzter die Molekel ist.

Folgende Tabelle zeigt die Uebereinstimmung, die sich auch für höhere Temperaturen noch fortsetzt, ausser für Wasserdampf, bei dem z. B. für 3300° noch eine Dissociation in Frage kommt.

1) H. Le Chatelier, Compt. rend. **130**, 1755, 1900.

Bestimmungen von Wiedemann.

G a s.	Temperatur-Grenzen.	Mittlere spez. Wärme.	Grössere Abweichung.	100 α .	Formel. Mittlere spec. Wärme.	Differenz.
Vollkommene Gase	20—200	6,8	—	0,000	6,8	0
NH ₃	25—100	8,85	0,20	6,11	8,85	0
CO ₂	25—200	9,10	0,24	—	9,16	+ 0,06
„	22—100	9,20	0,12	7,42	9,28	+ 0,08
„	25—150	9,47	0,08	—	9,47	0
„	25—200	9,66	0,14	—	9,66	0
N ₂ O	25—100	9,37	0,13	7,92	9,45	+ 0,08
„	25—200	9,85	0,22	—	9,85	— 0
C ₂ H ₄	25—100	10,85	0,26	12,70	11,06	+ 0,21
„	27—200	12,00	0,30	—	11,70	0,30
CHCl ₃	27—117	17,25	0,35	29,50	17,00	— 0,29
„	28—190	17,81	0,40	—	18,05	+ 0,24
C ₂ H ₅ Br	28—116	17,50	0,35	31,40	17,65	+ 0,19
„	29—190	18,97	0,20	31,40	18,77	— 0,20
C ₃ H ₆ O	26—110	20,1	0,40	39,30	20,2	+ 0,10
„	27—180	21,7	0,30	—	21,6	— 0,10
C ₆ H ₆	35—115	23,3	0,75	50,00	24,0	+ 0,70
„	35—180	25,9	0,31	—	25,55	— 0,35
CH ₃ COOC ₂ H ₅	33—113	29,7	0,42	66,4	29,8	+ 0,10
„	35—189	32,6	0,50	—	32,4	— 0,20
(C ₂ H ₅) ₂ O	25—111	31,7	0,30	72,8	31,8	+ 0,10
„	27—189	34,2	0,50	—	34,2	— 0,00

2. Wärmeleitung.

Allgemeines. Man unterscheidet gute Leiter der Wärme und schlechte. Zu den guten Wärmeleitern gehören die Gase und Flüssigkeiten und dann hauptsächlich die Metalle. Die Leitfähigkeit der Gase und Flüssigkeiten beruht vor allem in der schnellen Bewegung der Theilchen, wodurch einmal die Gase im stande sind, die Vermehrung der Bewegungsenergie rasch weiter zu verbreiten bzw. einen Ausgleich herzustellen. Bei den Flüssigkeiten kommt hierzu neben der Beweglichkeit der Theilchen die Nähe derselben, wodurch die Vermehrung durch Bewegungsenergie mit Leichtigkeit fortgepflanzt wird.

Von den festen Körpern sind es vor allem die Metalle, die sich durch mehr oder weniger grosses Wärmeleitungsvermögen auszeichnen. In der später folgenden Tabelle, welche dem Werke von G. Wiedemann „Die Elektrizität“ entnommen ist, sind die Leitfähigkeiten für Wärme und Elektrizität neben einander gestellt.

Ueber die Wärmeleitung von Flüssigkeiten haben Lees¹⁾

1) Ch. A. Lees Phil. Trans. 191, A. 399, 1898.

und van Aubel¹⁾ gearbeitet. Eine Zusammenstellung der Ausdehnung der Flüssigkeiten durch die Wärme hat E. Heilborn²⁾ gegeben.

Schnelligkeit der Wärmeübertragung.

Ein etwas verschiedenes Verhalten zeigen die Gase hinsichtlich der Schnelligkeit der Wärmeübertragung. So stellte z. B. Grove³⁾ folgenden Versuch an. Er schaltete in den Stromkreis einer galvanischen Säule ein Voltameter und einen Platindraht ein, welchen er nach einander mit verschiedenen Gasen umgab. Infolge der gleich starken Abkühlung des glühenden Drahtes änderte sich die Intensität des Stromes, da ja mit der Temperaturerniedrigung die Leitfähigkeit wächst und umgekehrt zunimmt. Demgemäss änderte sich die in einer Minute im Voltameter entwickelte relative Gasmenge. So wurden z. B. folgende Verhältnisszahlen gefunden:

	Cub.-Zoll.		Cub.-Zoll.
Wasserstoff	7,7	Luft von 2 Atm. Druck	6,5
Aethylen	7,0	Stickstoff	6,4
Kohlenoxyd	6,6	Luft von 1 Atm. Druck	6,3
Kohlensäure	6,6	Luft verdünnt	6,4
Sauerstoff	6,5	Chlor	6,1

Bei einem anderen Versuche erhielt er folgende Verhältnisszahlen, als er einen Strom durch einen Platindraht einer mit Wasserstoff gefüllten Röhre und durch eine mit anderem Gase gefüllte Röhre schickte, die sich beide in je einem gesonderten Wasserbade befanden, und deren Temperaturerhöhungen gemessen wurden:

$\frac{H}{1}$	$\frac{C_2H_4}{1,57}$	$\frac{CO_2}{1,90}$	$\frac{O}{2,10}$	$\frac{N}{2,20}$
---------------	-----------------------	---------------------	------------------	------------------

Hierbei erglühete der Draht im Sauerstoff lebhaft, blieb aber im Wasserstoff dunkel.

Auch für Flüssigkeiten erhielt Grove ähnliche Erscheinungen. So betrug die Temperatursteigerung in gleichen Zeiten:

$\frac{H_2O}{68,5-70,5}$	$\frac{\text{Terpentinöl}}{88}$	$\frac{\text{Schwefelkohlenstoff}}{87,6}$	$\frac{\text{Olivenöl}}{85}$	$\frac{\text{Naphta}}{78,8}$
	$\frac{\text{Alkohol (0,84)}}{77}$	$\frac{\text{Aether}}{76,1}$		

1) E. van Aubel, Zeitschr. physik. Ch. **28**, 337, 1899.

2) E. Heilbronn, ibid. **7**, 367, 1891.

3) Grove, Phil. Mag. **27**, 445, 1845; **35**, 114, 1849; Pogg. Ann. **71**, 194, 1847; **73**, 366, 1849.

Einfluss der Temperatur.

Den Einfluss der Temperatur auf die Wärmeleitung einfacher und gemischter, fester und flüssiger Körper bestimmte Ch. H. Lees¹⁾ mittels einer Reihe ebener, kreisrunden Kupferscheiben, an welche je eine Thermokette gelöthet war. Die zu untersuchenden Substanzen wurden zwischen die Scheiben gebracht, eine der Scheiben mittels eines durch eine Spirale gehenden elektrischen Stromes in gemessenem Grade erwärmt und die Temperaturunterschiede zwischen den Scheiben gemessen. Untersucht wurden 30 feste und flüssige Körper in der Nähe ihres Schmelzpunktes und Mischungen von Flüssigkeiten zwischen den Temperaturen 15 und 50°.

Hierbei wurden folgende Resultate erhalten:

1. Die Leitfähigkeit fester, die Wärme nicht sehr gut leitenden Körper nimmt allgemein ab mit steigender Temperatur in der Nähe von 40°; Glas bildet eine Ausnahme.
2. Flüssigkeiten folgen demselben Gesetz in der Nähe von 30°.
3. Die Leitfähigkeit einer Substanz ändert sich nicht immer plötzlich beim Schmelzpunkt.
4. Die Wärmeleitung einer Mischung liegt zwischen denen ihrer Konstituenten, ist aber keine lineare Funktion ihrer Zusammensetzung.
5. Mischungen von Flüssigkeiten vermindern ihre Leitfähigkeit bei steigender Temperatur in der Nähe von 30° in demselben Verhältniss wie ihre Konstituenten.

3. Erzeugung und Messung niederer Temperaturen.

Kältelösungen und Kältemischungen.

Dem Berthelot'schen Princip der grössten Arbeit entgegen findet bei der Lösung mancher Salze eine Temperaturerniedrigung von geringem oder höherem Grade statt. Man bezeichnet solche Lösungen mit dem Namen Kältelösungen. Man könnte sich versucht fühlen, hier und auch bei den eigentlichen Kältemischungen an eine Verletzung des zweiten thermodynamischen Hauptsatzes zu denken, welcher doch besagt, dass Wärme von einem kälteren Körper nicht auf einen wärmeren übergehen könne, allerdings um Arbeit zu leisten. Eine entsprechende Erklärung lässt sich in folgender Weise geben.

Nehmen wir an, es hätte sich ein Theilchen des festen Salzes mit einem Theile des Lösungsmittels vereinigt. Beide hatten vorher die der vorhandenen Temperatur entsprechende Bewegungsenergie, das Salz die

¹⁾ Ch. H. Lees, Proc. Roy. Soc. **62**, 286, 1898; Ref. Naturw. Rundsch. **13**, 184, 1898.

eines festen Körpers, das Lösungsmittel die einer Flüssigkeit. Bei der Vereinigung selbst soll Wärme frei werden. Aber diese Wärme reicht nicht hin, um die Bewegungsenergie des Salztheilchens und des Lösungstheilchens, die dann in vereinigttem Zustande sich befinden, auf dem status quo zu erhalten. Es wird mehr für die innere Energie, d. h. die Atombewegungen gebraucht wie vorher, und es findet deshalb ein Uebergang von äusserer Energie, d. h. der lebendigen Kraft der Molekularbewegungen in die hierbei als sog. latente Wärme anzusehende Energie der Atombewegungen statt. Dieser Annahme entspricht jedoch die Thatsache, dass die spezifische Wärme der betreffenden Lösungen kleiner ist als die der Summe der Bestandtheile, während sie bei Mehrverbrauch für Atombewegungen grösser sein müsste, nicht ganz.

Ausser der aufzuwendenden Schmelzwärme des festen Salzes wird wahrscheinlich aber auch eine Zerlegung von einer grösseren und geringeren Anzahl von Wassermolekülkomplexen stattfinden, und wird hierauf die Arbeitsleistung und die dadurch bewirkte Temperaturerniedrigung beruhen.

Die beiden folgenden Tabellen, welche den Untersuchungen von Rüdorff¹⁾ bzw. Brendel und Rüdorff²⁾ entnommen sind, geben eine Uebersicht über die zu erhaltenden Temperaturerniedrigungen³⁾.

A. Salze mit Wasser.

Salze gemischt mit 100 Thln. Wasser,	so sank die Temperatur von:	bis:	um:
Alaun kryst. 14 Thle.	10,8 ⁰	9,4 ⁰	1,4 ⁰
Chlornatrium 36	12,6	10,1	2,5
Kaliumsulfat 12	14,7	11,7	3,0
Natriumphosphat kryst. 14	10,8	7,1	3,7
Ammoniumsulfat 75	13,2	6,8	6,4
Natriumsulfat kryst. . . 20	12,5	5,7	6,8
Magnesiumsulfat kryst. 85	11,1	3,1	8,0
Natriumkarbonat kryst. 40	10,7	1,6	9,1
Kaliumnitrat 16	13,2	3,0	10,2
Kaliumchlorid 30	13,2	0,6	12,6
Ammoniumkarbonat . . . 30	15,3	3,2	12,7
Natriumacetat kryst. . . 85	10,7	—4,7	15,4
Chlorammonium 30	13,3	—5,1	18,4
Natriumnitrat 75	13,2	—5,3	18,5
Natriumhyposulfit kryst. 110	10,7	—8,0	18,7

1) Rüdorff, Pogg. Ann. **136**, 276.

2) Brendel u. Rüdorff, Pogg. Ann. **122**, 337.

3) Einer Zusammensetzung des Berliner Bezirksvereins des Vereins deutscher Chemiker entnommen.

Salze gemischt mit 100 Thln. so sank die Temperatur

Wasser,	von:	bis:	um:
Kaliumjodid 140	10,8	—11,7	22,5
Calciumchlorid kryst. . 250	10,8	—12,4	23,2
Ammoniumnitrat . . . 60	13,6	—13,6	27,2
Ammoniumrhodanat . . 133	13,2	—18,0	31,2
Kaliumrhodanat . . . 150	10,8	—23,7	34,5

B. Salze mit Schnee.

Hierbei werden trockner Schnee und feingepulvertes Salz bei etwa —1° innig gemengt.

Salze gemischt mit 100 Thln. Es sinkt die Temperatur

Schnee.		bis:
Kaliumsulfat,	10 ⁰ / ₀	—1,9 ⁰
Natriumkarbonat kryst.,	20	—2,0
Kaliumnitrat,	13	—2,85
Kaliumchlorid,	30	—10,9
Ammoniumchlorid,	25	—15,4
Ammoniumnitrat,	45	—16,75
Natriumnitrat,	50	—17,75
Natriumchlorid,	33	—21,3
Kaliumnitrat + } Ammoniumchlorid, }	13,5 } 26 }	—17,8
Ammoniumrhodanat + } Natriumnitrat }	39,5 } 54,5 }	—37,4

Nachstehend sei noch eine Tabelle wiedergegeben, die die erreichbare Temperaturgrenze anzeigt, wenn man von einer bestimmten Temperatur ausgeht:

Kältemischungen:	Sinken des Thermometers	
	von +	bis —
8 Glaubersalz + 5 conc. Salzsäure	10 ⁰	17 ⁰
1 Kaliumsulfocyanat + 1 Wasser	18	21
1 Kochsalz + 3 Schnee	—	21
3 kryst. Chlorcalcium + 1 Schnee	—	48,5
1 Ammoniumnitrat + 1 Wasser	10	15,5
5 Salmiak + 5 Salpeter + 8 Glaubersalz + 16 Wasser	10	15,5
3 Glaubersalz + 2 verd. Salpetersäure	10	10
9 Natriumphosphat + 4 verd. Salpetersäure	10	9
1 Salmiak + 1 Salpeter + 1 Wasser	8	17,8
1 Schnee + 1 verd. Schwefelsäure	5	41
1 Chlorkalium + 4 Wasser	—	11,8
1 Natriumnitrat + 4 Wasser	—	10,6
3 Natriumnitrat + 4 Wasser	13,2	5,3
Feste Kohlensäure + Aether	—	100.

Erzielung niedrigster Temperaturen.

Für die Erzielung niedrigster Temperaturen ist das von C. Linde¹⁾ angegebene Verfahren zur Gasverflüssigung anwendbar. Dasselbe sei hier wörtlich wiedergegeben:

„Für die Erzielung sehr niedriger Temperaturen, wie sie zur Verflüssigung schwer körcibeler Gase nöthig sind, ist bisher davon ausgegangen worden, dass zunächst solche Gase komprimirt und kondensirt wurden, deren kritische Temperatur mit gewöhnlichen Mitteln erreichbar war. Indem man dieselben alsdann unter niedrigem Drucke verdampfen liess, gewann man diejenige Temperatur, bei welcher ein flüchtigeres Gas demselben Process unterworfen werden konnte und stieg auf diesem Wege stufenweise zu der gewünschten bzw. erreichbaren Temperatur hinab. Den letzten Theil der Abkühlung führten verschiedene Experimentatoren so aus, dass sie das zu verflüssigende Gas stark komprimirten und alsdann ausströmen liessen, wobei sich vorübergehend Nebelbildungen bzw. Flüssigkeitsstrahlen zeigten.“

„In dem nachstehend beschriebenen Apparate (Fig. 14) wird unter Beseitigung der vorausgehenden Hilfsprocesse zur Verflüssigung eines Gases aus-

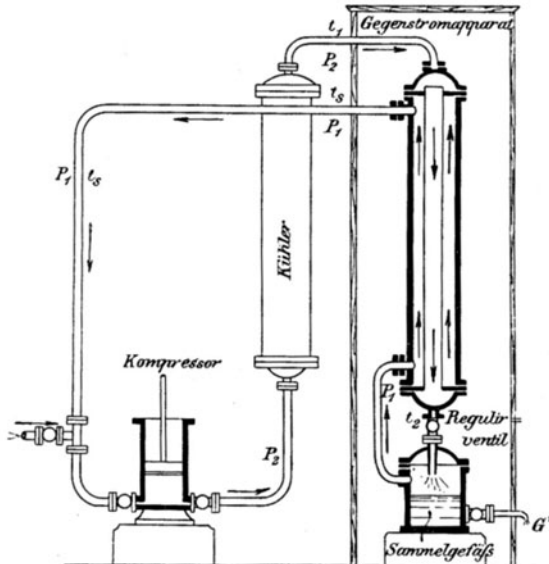


Fig. 14.

schliesslich die Abkühlung benutzt, welche beim Ausströmen desselben Gases (dauernd infolge innerer Arbeitsleistung) stattfindet. Da aber bei ein-

1) C. Linde, Wied. Ann. **57**, 328, 1896.

maligem Ausströmen nur eine relativ geringe und zur Verflüssigung schwer köercibler Gase, selbst bei Anwendung sehr grosser Druckdifferenzen nicht ausreichende Temperaturerniedrigung gewonnen werden kann, so werden die Wirkungen beliebig vieler Ausströmungen in der Weise vereinigt, dass jede vorhergehende zur Vorkühlung des Gases vor der nachfolgenden dient.“

„Das durch einen Kompressor (Fig. 14) vom Drucke p_1 auf den Druck p_2 und mittels eines „Kühlers“, z. B. durch Brunnenwasser auf die Temperatur t_1 gebrachte Gas durchläuft das innere Rohr eines Gegenstromapparates und strömt alsdann durch die Mündung eines Drosselventils aus, wobei es sich um einen gewissen Betrag ($t_2 - t_3$) abkühlt. Mit der Temperatur t_3 wird es nun in dem ringförmigen, durch die beiden Rohre des Gegenstromapparates gebildeten Zwischenräume dem komprimirten Gase entgegengeführt und überträgt auf dasselbe die erlangte Temperaturerniedrigung, so dass fortdauernd die beiden Temperaturen t_2 und t_3 sinken, bis Beharrungszustand eintritt — sei es durch eine kompensirende Wärmezufuhr von aussen, sei es durch innen frei werdende Wärme (bei der Verflüssigung). Das Gas kehrt, nachdem es den Rücklauf durch den Gegenstromapparat vollendet hat, mit dem Drucke p_1 und einer Temperatur t_5 zum Kompressor zurück, welcher der Temperatur t_1 um so näher liegt, je vollkommener der Gegenstromapparat den Wärmeaustausch vollzieht.“

„Mit einem derartigen — in grossen Dimensionen ausgeführten — Apparate ist zunächst atmosphärische Luft verflüssigt worden. Fig. 15 stellt den Verlauf der Temperaturänderungen der Luft während eines Versuches dar, bei welchem der Druck p_2 ungefähr 65 Atmosphären betrug. Der Kompressor transportirte ungefähr 20 cbm Luft vom Drucke p_1 pro Stunde. Der Gegenstromapparat besteht aus je 100 m langen, spiralförmig aufgewundenen Röhren von 3 cm bzw. 6 cm l-Durchmesser, deren Gänge mittels roher Schafwolle und nach aussen hin sorgfältig isolirt sind. Das Gewicht des Gegenstromapparates mit dem daran anschliessenden „Sammelgefässe“ für die verflüssigte Luft und mit Zubehör betrug ungefähr 1300 kg. In dem Sammelgefässe wurden nach Erreichung des Beharrungszustandes stündlich mehrere Liter Flüssigkeit gewonnen. Der Sauerstoffgehalt dieser Flüssigkeit (von welcher ein Theil bei Verminderung des Druckes von 22 auf 1 Atmosphäre verdampft war) ergab sich zu ungefähr 70 0/0.“

„Die Angaben, welche von Thomson und Joule¹⁾ für die Akkühlung ausströmender atmosphärischen Luft gemacht wurden, wonach dieselbe beträgt:

$$\delta = 0,276 (p_2 - p_1) \left(\frac{273}{T} \right)^2$$

1) Thomson u. Joule, Phil. Trans. Roy. Soc. p. 579, 1862.

finden sich durch die vorliegenden Versuche innerhalb weiter Grenzen bestätigt, insbesondere bezüglich der Abhängigkeit der Abkühlung δ von der Ausflusstemperatur T ."

„Der thermodynamische Wirkungsgrad des vorbeschriebenen Arbeitsprocesses erscheint nicht ungünstig, wenn man berücksichtigt, dass die kalorische Leistung (producirte Kältemenge) Q der Differenz der Drucke ($p_1 - p_2$) proportional ist — wenigstens innerhalb der bisher beobachteten Grenzen —, dass dagegen der Aufwand an mechanischer Arbeit L nur von dem Verhältniss $p_2 : p_1$ der Drucke abhängt. Es lassen sich die Drucke demgemäss so wählen, dass das Verhältniss $Q : L$ demjenigen Werthe nahekommt, welcher bei sehr niedrigen Temperaturen (für Entziehung der Wärme Q) dem Carnot'schen Prozesse entspricht.“

„Schliesslich sei noch auf bestimmte Schlussfolgerungen hingewiesen, welche sich für die Veränderlichkeit der specifischen Wärme c_p der Luft aus den Angaben von Thomson und Joule über die Abkühlung von Luft ergeben.“

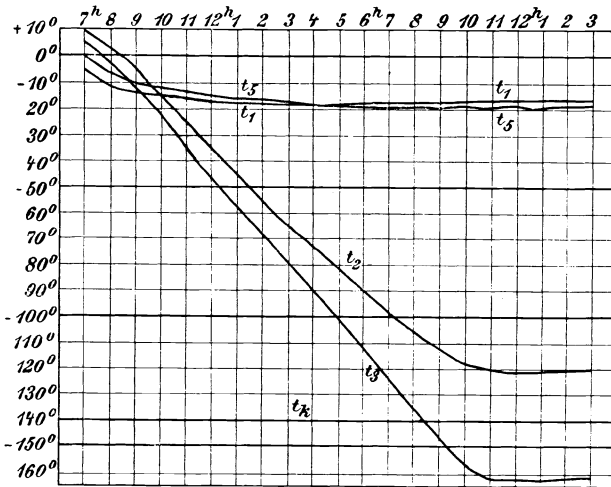


Fig. 15.

„Die vorstehend beschriebenen Versuche lieferten (vgl. Fig. 15) für Ausflusstemperaturen bis zu -125° C. volle Uebereinstimmung mit dem Satze, dass die Abkühlung für eine gegebene Druckdifferenz dem Quadrate der absoluten Ausflusstemperatur umgekehrt proportional sei. Denkt man sich nun in dem oben beschriebenen Apparate unter Ausschluss jeder sonstigen Energieveränderung dem abwärtsgehenden Luftströme vom Drucke p_2 die Wärmemenge W entzogen, so dass seine Temperatur von t_1 auf t_2

gebracht wird, denkt man sich alsdann beim Durchgange durch das Drosselventil denselben weiter auf t_3 abgekühlt und bei der Rückkehr durch den Gegenstromapparat dieselbe Wärmemenge W ihm wieder zugeführt, welche ihm soeben entzogen worden war, so muss die resultirende Temperatur t_4 dieselbe sein, welche sich ergäbe, wenn der Luftstrom direkt (ohne Durchgang durch den Wärmeaustauscher) mit der Ausflusstemperatur t_1 vom Drucke p_2 durch Ausströmen auf p_1 gesunken wäre.“

„Man hat also:

$$W = c_p' (t_1 - t_2) = c_p (t_4 - t_3).$$

Nach Thomson und Joule ist aber annähernd:

$$\frac{t_1 - t_4}{t_2 - t_3} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^2.$$

Hieraus folgt mit aller Bestimmtheit, dass die spezifische Wärme c_p mit dem Drucke wächst und zwar um so mehr, je niedriger die Temperatur ist. Für die Verhältnisse, wie sie bei den vorherbeschriebenen Versuchen im Beharrungszustande bestanden, ist der Mittelwerth von c_p' bei dem höheren Drucke um mindestens ein Fünftel grösser, als der Mittelwerth von c_p bei dem niedrigeren Drucke.“

Messung niederer Temperaturen.

Zur Messung niederer Temperaturen benutzt man das Wasserstoffthermometer, welches bis unter -200° das zuverlässigste Instrument ist oder nach Wroblewski ein Thermoelement oder nach Dewar einen Platin- bzw. einen Platin-Rhodium-Widerstand, der einen Stromkreis schliesst.¹⁾ E. Ladenburg und E. Krügel²⁾ geben folgende Temperaturen, die bei Benutzung eines Thermoelementes zum Vergleich herangezogen werden sollen:

	Siedepunkt. ca. 750 mm.	Druck.	Schmelz- punkt.
Sauerstoff	— 182,2 ⁰	745,0	—
Stickoxyd	— 142,8	757,2	— 150,00 ⁰
Ammoniak	—	—	— 77,05
Chlorwasserstoff	— 83,1	755,4	— 111,3
Bromwasserstoff	— 68,1	755,4	— 86,13
Jodwasserstoff	— 36,7	751,7	— 51,3
Schwefelwasserstoff	— 60,4	755,2	— 82,9
Methan	— 162,0	751,0	—
Aethan	— 85,4	—	— 171,4

¹⁾ Dewar, Proceed. chem. soc. **15**, 70; Holborn u. W. Wien, Wied. Ann. **59**, 213.

²⁾ E. Ladenburg u. E. Krügel, Ber. **32**. 1818, 1899; **33**, 637, 1900.

	Siedepunkt. ca. 750 mm.	Druck.	Schmelz- punkt.
Aethylen	— 102,65	—	—
Propylen	— 50,5	—	bleibt fl. in fl. Luft.
Trimethylen	etwa — 35,0	—	— 126,0
Acetylen	— 82,40	—	—
Toluol	+ 110,0	—	— 94,2
Aethylbenzol	+ 135—136	—	— 94,2
Mesitylen	+ 164,0	—	— 59,6
Cymol	—	—	— 75,1
Chlormethyl	—	—	— 103,6
Bromäthyl	—	—	— 116,0
Methylalkohol	—	—	— 93,9
Aethylalkohol	—	—	— 112,3
Aether	—	—	— 113,1
Aldehyd	—	—	— 120,7
Aceton	—	—	— 94,9
Glykol	—	—	— 17,4
Methylformiat	+ 32—33	—	— 101,2
Essigester	—	—	— 83,8
Aethylamin	+ 19—20	—	— 83,8.

Durch Vergleich dieser Temperaturen mit einem Wasserstoffthermometer ergab sich, dass die Temperatur nicht, wie Holborn und Wien angeben, eine Funktion zweiten, sondern dritten Grades ist.

Zur Messung tiefer Temperaturen empfehlen R. Pictet und M. Altschul¹⁾ Gefrierpunktsbestimmungen mit wässerigen Alkohol-lösungen auszuführen, da die Erstarrung dieser Mischungen mit ausserordentlicher Genauigkeit immer bei derselben Temperatur eintritt. Nachstehende Tabelle giebt die betreffenden Daten:

Alkoholhydrate.	Spec. Gewicht.	Procentgehalt an Alkohol.	Gefrierpunkt.
Alkohol + H ₂ O	0,8671	71,9 ⁰ / ₁₀₀	— 51,3 ⁰
„ + 2 H ₂ O	0,9047	56,1	— 41,0
„ + 3 H ₂ O	0,9270	46,3	— 33,9
„ + 4 H ₂ O	0,9417	39,0	— 28,7
„ + 5 H ₂ O	0,9512	33,8	— 23,6
„ + 6 H ₂ O	0,9578	29,9	— 18,9
„ + 7 H ₂ O	0,9627	26,7	— 16,0
„ + 8 H ₂ O	0,9662	24,2	— 14,0

1) R. Pictet u. M. Altschul, Zeitschr. physik. Ch. 16, 18, 1895.

Alkoholhydrate.	Spec. Gewicht.	Procentgehalt an Alkohol.	Gefrierpunkt.
„ + 9 H ₂ O	0,9689	22,1 %	— 12,2°
„ + 10 H ₂ O	0,9712	20,3	— 10,6
„ + 11 H ₂ O	0,9732	18,8	— 9,4
„ + 12 H ₂ O	0,9747	17,5	— 8,7
„ + 13 H ₂ O	0,9761	16,4	— 7,5
„ + 16 H ₂ O	0,9793	13,8	— 6,1
„ + 20 H ₂ O	0,9824	11,3	— 5,0
„ + 35 H ₂ O	0,9870	6,8	— 3,0
„ + 50 H ₂ O	0,9916	4,8	— 2,0
„ + 100 H ₂ O	0,9962	2,5	— 1,0.

Arbeiten bei niederen Temperaturen.

Für die Zwecke des Arbeitens bei niederen Temperaturen hat Dewar die doppelwandigen evakuirten Glasgefässe konstruirt.

W. Hempel¹⁾ stellte Versuche mit verschiedenen Isolierungsmitteln an, um die leicht zerbrechlichen Dewar'schen Röhren zu ersetzen. Seine Resultate sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Art der Isolirung:	Temperatur im Innern des Gefässes nach:			
	5 Min.	32 Min.	58 Min.	88 Min.
Trockne, reine Schafwolle (bei 100° getr.),	—74°	—63	—61	—50
Baumwolle,	—76°	—63	—56	—43
Seide,	—76°	—65	—58	—48
Schweisswolle,	—76°	—64	—54	—44
Reine Wolle, lufttrocken,	—77°	—74	—64	—55
Eider-Daunen,	—78°	—76	—67	—66
Dewar'sche Röhre, schlecht evakuir,	—70°	—47	—23	—5
„ „ gut „	—78°	—54	—31	—9
„ „ von Bender und Hobein, München,	—77°	—65	—54	—38

Aus obigen Zahlen sieht man, dass Eider-Daunen und reine, trockene Wolle so gute Isolatoren sind, dass sie wahrscheinlich nur von den besten Dewar'schen Röhren im Wärmeisolvungsvermögen erreicht werden. Dagegen übertrafen sie die gewöhnlichen käuflichen Dewar'schen Röhren wesentlich.

1) W. Hempel, Ber. 31, 2994, 1898.

4. Erzeugung und Messung höherer Temperaturen.

Flüssigkeits- und Dampfbäder.

Um einen Körper auf höhere Temperaturen zu erhitzen, kann man sich mannigfaltiger Mittel bedienen, die je nach dem zu erstrebenden Zwecke verschieden sein werden. Man kann hierbei Flüssigkeitsbäder benutzen, von denen nachstehend eine Reihe zusammengestellt ist:

	Siedepunkt.
Toluol	110 ⁰
Anilin	184 ⁰
Naphtalin	218 ⁰
Diphenylamin	310 ⁰
Quecksilber	357,25 ⁰
Schwefel	448,4 ⁰
Phosphorpentasulfid	518 ⁰
Zinnchlorid	606 ⁰

Bei höheren Temperaturen erleiden Glasgefäße Deformationen, es müssen alsdann andere Gefäße an deren Stelle treten, falls das Volum von Einfluss bei der betreffenden Untersuchung ist.

Vielfach benutzt sind wohl die Kochsalz- und Chlorcalciumbäder. Nachstehend seien einige erreichbare Temperaturen angegeben neben den Gemischen, durch welche sie erzeugt werden.

Salz:	Siedepunkt bei Gew.-Thle. Salz	
	760 mm:	in 100 Thle. Wasser:
Ammoniumchlorid, NH_4Cl ,	114,8	87,1
Ammoniumnitrat, NH_4NO_3 ,	230	16950
Baryumchlorid, $\text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$,	104,5	71,6
Calciumchlorid, CaCl_2 ,	178	305
Calciumnitrat, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$,	150	10880
Kaliumacetat, CH_3COOK ,	161	626
Kaliumkarbonat, K_2CO_3 ,	133,5	202,5
Kaliumchlorat, KClO_3 ,	104,4	69,2
Kaliumchlorid, KCl ,	108,5	57,4
Kaliumnitrat, KNO_3 ,	115	338,5
Kaliumtartrat, $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$,	115	284
Natriumacetat, $\text{CH}_3\text{COONa} + 3 \text{H}_2\text{O}$,	120	6250
Natriumkarbonat, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$,	165	1052,4
Natriumchlorid, NaCl ,	108,8	40,7
Natriumnitrat, NaNO_3 ,	120	222
Natriumphosphat, Na_2HPO_4 ,	106,5	110,5
Strontiumchlorid, $\text{SrCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$,	117	810

An m. Diese Tabelle ist dem Chemiker-Taschenbuch des Berliner Bezirksvereins deutscher Chemiker entnommen.

Beim direkten Erhitzen fester Körper findet entsprechend der Erhöhung der Temperatur, falls Verbrennen ausgeschlossen ist oder nur in geringem Maasse stattfindet, ein Wechsel im Aussehen statt, der sich folgendermassen zu den Temperaturverhältnissen verhält:

Beginnende Rothglut bei	525 ⁰
Dunkelrothglut	„ 700 ⁰
Kirschrothglut	„ 850 ⁰
Hellrothglut	„ 950 ⁰
Gelbglut	„ 1100 ⁰
Beginnende Weissglut	„ 1300 ⁰
Volle Weissglut	„ 1500 ⁰ .

Temperatur der Flamme.

Ueber die Temperatur der Flamme des Bunsen'schen Blaubrenners sind von W. J. Waggener¹⁾ Versuche ausgeführt worden mit Hilfe des Le Chatelier'schen Elementes. Die Platin-Platinrhodium-Elemente wurden sorgfältig geaicht, in verschiedener Form, geradlinig, V-förmig, parallel-geradlinig, halbkreisförmig und kreisförmig-spiralig und in verschiedener Dicke (0,5, 0,2, 0,1 und 0,05 mm) angewendet. Der Einfluss der ungleichen Erwärmung des Drahtes bei geradlinigen Elementen und der Wärmeleitung des Metalls konnte in eklatanter Weise nachgewiesen werden. Sogar bei dem allerdünnsten Element von 0,05 mm Dicke wird schon soviel Wärme abgeleitet, dass der Draht nicht genau die Temperatur der untersuchten Stelle annehmen kann. Die höchste Temperatur wurde im äusseren Mantelsaum ungefähr 2 cm über der Basis gemessen, und mit dem dünnsten Draht = 1724⁰ gefunden; die Mitte des Flammenmantels zeigte die höchste Temperatur (1611⁰) in 1 cm Höhe über der Basis, und der innere Mantelsaum war ungefähr 1 cm über der Basis am heissesten (1428⁰).

Berechnet man für die heisseste Stelle aus den Angaben der verschieden dicken Elemente durch graphische Darstellung die Temperatur, die man mit einem unendlich dünnen Elemente finden würde, so erhält man den Werth 1770⁰. Zur vollständigen thermoelektrischen Messung der Temperaturen der Flamme des Bunsen'schen Brenners wird man jedoch ein schwerer schmelzbares Metall anwenden müssen, da die Temperatur der heissesten Stelle, der Schmelztemperatur des Platins (1780⁰) zu nahe liegt und sehr dünne Drähte thatsächlich zum Schmelzen gebracht werden können, so dass bei der Messung mit dem dünnsten Draht dieser in unmittelbarer Nähe der Kontaktstelle eine merkliche Verdickung erfahren, und etwas Wärme durch Leitung fortgeführt werden muss.

1) W. J. Waggener, Wied. Ann. 58, 579, 1896.

Thermit.

Eine besondere Erwähnung verdient das Thermit, welches eine Mischung von Aluminiumpulver mit Oxydationsmitteln darstellt, und mit dem man die Hitze infolge ihrer raschen Entwicklung sozusagen auf einen bestimmten Fleck konzentriren kann. Mit Hilfe des Thermits, welches nebst der dazu nöthigen Apparatur von der Allgemeinen Thermit-Gesellschaft in Essen an der Ruhr in den Handel gebracht wird, ist man im stande dicke Eisenplatten zu durchschmelzen.

Zu dem Zwecke leert man entweder den feuerflüssig gewordenen Korund auf die zu durchschmelzende Stelle aus oder lässt nach der neueren Konstruktion ein kleines am Boden des Tiegels angebrachtes Eisenstück durchschmelzen und durch die so entstandene Oeffnung das feuerflüssige Magma auf die betreffende Stelle laufen. Durch letztere Methode wird infolge der geringeren Abkühlung ein grösserer Effekt erzeugt. Infolge der Schnelligkeit der Wirkung wird nur die allernächste Umgebung der erzeugten Oeffnung heiss, während die Platte an den anderen Stellen bequem mit den Händen angefasst werden kann.

Anwendung des elektrischen Stromes.

Die Eigenschaft des elektrischen Stromes, beim Durchgang durch einen Leiter Wärmewirkungen zu erzeugen, deren Intensität sich nach dem Widerstande des Leiters richtet, ist bei den elektrischen Glühlampen in glücklicher Weise zur Verwendung gelangt. Auf dem gleichen Princip beruht die Anwendung elektrischer Zünder, indem durch einen elektrischen Strom ein Widerstandsdraht in dem zu entzündenden Gemische zum Glühen gebracht wird und dadurch dieses zur Entzündung.

Die erzeugte Wärmeentwicklung wird nach dem Joule'schen Gesetze folgendermassen von Widerstand und Stromstärke abhängig:

Die in einem Leiter in der Zeiteinheit erzeugte Wärmeentwicklung u ist seinem Widerstande w und dem Quadrate der Stromstärke i proportional:

$$u = w i^2.$$

In Zahlen ausgedrückt erhalten wir, indem wir $w = \frac{e}{i}$ setzen:

$$u = w i^2 = e i = \text{Ampère} \times \text{Volt}.$$

Nach den Untersuchungen von Joule sind aber:

$$\begin{aligned} 1 \quad \text{Volt} \times \text{Ampère} &= 4,24 \text{ cal.} \\ 0,236 \text{ Volt} \times \text{Ampère} &= 1 \text{ cal.} \end{aligned}$$

Zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen dient der elektrische Bogen, der in der Technik zur Darstellung von Calciumkarbid, Carborundum, Aluminium u. s. w. verwendet wird. Eine ausführliche Beschreibung der

Anwendungsweisen desselben findet sich in Moissan's Buch „Der elektrische Ofen“.

Messung höherer Temperatur.¹⁾

Bis zu 360° kann man sich der mit Stickstoff gefüllten Quecksilberthermometer bedienen. An Stelle des Quecksilbers empfehlen E. C. C. Baly und J. C. Corley²⁾ eine flüssige Legirung von Kalium und Natrium, deren Siedepunkt bei 700° liegt. Doch bietet die Verwendbarkeit Schwierigkeiten infolge der Graufärbung der Glasröhre durch die Legirung.

Mittels des Luftthermometers lassen sich Temperaturen bis zu 1500° messen.

Le Chatelier³⁾ hat für die Bestimmung höherer Temperaturen ein Thermoelement konstruirt, das aus Platin-Iridium hergestellt war. Neuerdings werden auch solche Elemente aus Platin-Rhodium konstruirt. Auch sehr geringe Wärmetönungen lassen sich auf diese Weise messen.⁴⁾ Le Chatelier's Element ist nur bis 1200° brauchbar.

Als Fixpunkte speciell zum Vergleiche für Platinwiderstandsthermometer wurden von H. L. Callendar⁵⁾ folgende festgestellt:

Schmelzpunkte.		Siedepunkte.	
Zinn	231,9	Anilin	184,1
Wismuth	269,2	Naphtalin	218,0
Kadmium	320,7	Benzophenon	305,8
Blei	327,7	Quecksilber	356,7
Zink	419,0	Schwefel	444,5
Antimon	629,5	Kadmium	750
Aluminium	654,5	Zink	916.
Silber	961		
Gold	1061		
Kupfer	1082		
Palladium	1550		
Platin	1820.		

Für Gold erhielt L. Holborn und A. Day⁶⁾ den Werth 1063,5°. Den Siedepunkt des Schwefels bestimmten P. Chappuis und J. A. Harker⁷⁾ zu 465,2° bei 770 mm.

1) Vgl. hierzu Carl Barus, Die physikalische Behandlung und die Messung hoher Temperaturen. Leipzig. Barth 1892.

2) E. C. C. Baly u. J. C. Corley, Ber. 27, 470, 1894.

3) H. Le Chatelier, vgl. auch E. Holborn u. W. Wien, Wied. Ann. 47, 107, 1892; 56, 360, 1895.

4) H. v. Steinwehr, Zeitschr. physik. Ch. 38, 185, 1901.

5) H. L. Callendar, Phil. Mag. (5), 48, 519, 1899.

6) L. Holborn u. A. Day, Drude's Ann. 4, 99, 1901.

7) P. Chappuis, J. A. Harker, Journ. de Phys. (3), 10, 20, 1901.

Mit dem Namen Meldometer wird ein von W. Ramsay und N. Eumorfopoulos¹⁾ benutzter Apparat bezeichnet, den zuerst Joly²⁾ beschrieben hat. Derselbe besteht aus einem schmalen Streifen Platin, welcher durch einen Strom erhitzt wird. Die Temperatur desselben wird aus seiner Verlängerung durch eine Mikrometerschraube mit elektrischem Kontakt aus den Schmelzpunkten von Normalsubstanzen bestimmt. Als Ausgangspunkt wurde der Schmelzpunkt des Goldes gewählt, den Violle zu 1045° bestimmt hatte, sowie der Schmelzpunkt des Salpeters mit 339°. Statt des sich mit dem Platin legirenden Goldes kann Kaliumsulfat mit dem Schmelzpunkt 1052° verwendet werden. Von weiteren diesbezüglichen Schmelzpunkte seien gegeben:

$\text{Li}_2\text{SO}_4 = 853^\circ$, $\text{Li}_2\text{CO}_3 = 618^\circ$, $\text{LiCl} = 491^\circ$, $\text{LiBr} = 442^\circ$, LiJ unter 330° , $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 884^\circ$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 851^\circ$, $\text{NaCl} = 792^\circ$, $\text{NaBr} = 733^\circ$, $\text{NaJ} = 603^\circ$, $\text{K}_2\text{SO}_4 = 1052^\circ$, $\text{K}_2\text{CO}_3 = 880^\circ$, $\text{KCl} = 762^\circ$, $\text{KBr} = 733^\circ$, $\text{KJ} = 614^\circ$, $\text{CaN}_2\text{O}_6 = 499^\circ$, $\text{CaCl}_2 = 710^\circ$, $\text{CaBr}_2 = 485^\circ$, $\text{CaJ}_2 = 575$ (?), $\text{SrN}_2\text{O}_6 = 570^\circ$, $\text{SrCl}_2 = 796^\circ$, $\text{SrBr}_2 = 498^\circ$, $\text{SrJ}_2 = 402^\circ$, $\text{BaN}_2\text{O}_6 = 575^\circ$, $\text{BaCl}_2 = 844^\circ$, $\text{BaBr}_2 = 828^\circ$, $\text{BaJ}_2 = 539^\circ$, $\text{Ag}_2\text{SO}_4 = 676^\circ$, $\text{AgCl} = 460^\circ$, $\text{AgBr} = 426^\circ$, $\text{AgJ} = 556^\circ$, $\text{PbSO}_4 = 937^\circ$, $\text{PbCl}_2 = 447^\circ$, $\text{PbBr}_2 = 363^\circ$, $\text{PbJ}_2 = 373^\circ$.

Le Chatelier³⁾ hat einen Apparat konstruiert, welcher aus der Intensität des vom Eisenhammerschlag ausgestrahlten rothen Lichtes die Temperatur zu bestimmen gestattet. Das betreffende Photometer enthält absorbirende Glaskerle, und wird das Licht durch Einschaltung eines besonders hergestellten Glases nahezu einfarbig gemacht. Nachstehende Tabelle giebt die Beziehungen zwischen Intensität und Temperatur wieder, wobei die Zahlen über 1800° extrapoliert sind:

Temperatur.	Intensität.	Temperatur.	Intensität.
600°	0,00008	1700°	22,4
700	0,00073	1800	39,0
800	0,0046	1900	60,0
900	0,020	2000	93,0
1000	0,078	3000	1800,0
1100	0,24	4000	9700,0
1200	0,64	5000	28000,0
1300	1,63	6000	56000,0
1400	3,35	7000	100000,0
1500	6,7	8000	150000,0
1600	12,9	9000	224000,0
		10000	305000,0.

¹⁾ W. Ramsay u. N. Eumorfopoulos, Phil. Mag. **41**, 360, 1896; Ref. Zeitschr. physik. Ch. **21**, 317, 1896.

²⁾ Joly, Chem. News. **65**, 30.

³⁾ Le Chatelier, Journ. de Phys. (3), **1**, 185, 1892.

Neuerdings hat W. Hempel¹⁾ die Strahlung glühender Körper in der Art zur Messung ihrer Temperatur benutzt, dass er die mit der Temperatur veränderliche Ausdehnung des Spektrums nach der violetten Seite hin bestimmte. Nach H. Wanner²⁾ ist jedoch die Fähigkeit des Auges, diese Grenze zu erkennen, für jedes Individuum verschieden.

Wanner konstruirte selbst ein Photometer, welches nur eine Farbe durchlässt und aus der Intensität der Farbe die Höhe der Temperatur nach der von Planck gegebenen Formel berechnen lässt. Dieselbe lautet für absolut schwarze Körper:

$$I = c_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{c_2}{\lambda T}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}}$$

Hierin bedeuten: I die Intensität der Strahlung für die Wellenlänge λ , c_1 und c_2 sind Konstanten.

Dieser Apparat ermöglicht eine Bestimmung bis 3700°. Er kann von Dr. Hase-Hannover bezogen werden.

5. Schmelzen und Erstarren.

Die beiden Vorgänge, Schmelzen und Erstarren, die in entgegengesetzter Richtung verlaufen, bedeuten dieselbe Erscheinung. Mit Temperaturerhöhung nimmt der Vorgang des Schmelzens zu, mit Temperaturerniedrigung der des Erstarrens. Der Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand ist fast immer mit einer Wärmeaufnahme begleitet, indem den Flüssigkeitstheilchen eine höhere lebendige Kraft zuertheilt werden muss, als sie vorher den Theilchen in festem Zustand zukam. Ausserdem kommen mitunter Zerlegungen von Molekularassoziationen vor. Die hierzu nöthige Gesamtwärme nennt man die Schmelzwärme, und bezieht man dieselbe auf das Molekulargewicht, so erhält man die sog. molekulare Schmelzwärme.

Bestimmung der Schmelzwärme.

Die Bestimmung der Schmelzwärme kann direkt geschehen, oder sie kann berechnet werden aus der von van't Hoff für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung in 100 g Lösungsmittel gegebenen Formel:

$$d = 0,01976 \frac{T^2}{W},$$

woraus sich also W, die latente Schmelzwärme, leicht finden lässt,

1) W. Hempel, Zeitschr. angew. Ch. **14**, 237, 1901.

2) H. Wanner, Chemiker Zeitung **25**, 1029, 1901.

sobald man d , die molekulare Erniedrigung, und T , den Schmelzpunkt, in absoluter Zählung bestimmt hat. (Vgl. Bd. I, S. 397 u. 398.)

Folgende, von J. F. Eykman¹⁾ gegebene Zusammenstellung zeigt die Uebereinstimmung der direkt beobachteten und der nach obiger Formel berechneten Werthe:

	Latente Schmelzwärme:	
	beob.	ber.
Wasser	79,0	80,0
Ameisensäure	55,6	56,5
Essigsäure	43,2	43,0
Laurinsäure	43,7	44,9
Myristinsäure	47,5	—
Palmitinsäure	—	50,4
Benzol	29,1	29,4
Naphtalin	35,5	35,7
Phenol	25,0	26,1
p-Toluidin	39,0	38,6
Diphenylamin	21,3	24,4
Napthylamin	19,7	26,4
Nitrobenzol	22,3	21,6
Dibromäthylen	12,9	13,2.

Schmelzpunkt und Konstitution.

Hinsichtlich der Beziehungen, welche zwischen den Schmelzpunkten und der Zusammensetzung bzw. Konstitution der organischen Verbindungen bestehen, haben sich einige Gesetzmässigkeiten gezeigt, welche, wenn auch nicht streng giltig, doch wenigstens einigermaßen gestatten, einen Ueberblick über diese Verhältnisse zu gewinnen.

Es sind folgende Regeln, welche sich aus der Betrachtung dieser Beziehungen ergeben haben, und die in ausführlicher Weise von W. Marckwald in Graham-Otto's Lehrbuch Bd. I, Abth. 3 behandelt sind. Von dem dort mitgetheilten Stoff sei das Folgende erwähnt:

a) „Von zwei isomeren Verbindungen schmilzt diejenige höher, deren Molekül die symmetrischere Struktur besitzt.“

Aethylenverbindungen schmelzen z. B. höher als die entsprechenden Aethylidenverbindungen. p-Verbindungen schmelzen höher als m- und o-Verbindungen. Ausnahmen hiervon bilden die Nitromandelsäuren, von denen die o-Verbindung am höchsten (140°) schmilzt, während das p-Derivat einen Schmelzpunkt von 126° und die m-Verbindung bei 120° hat. Ebenso ist es bei den Sulfamiden der Benzolreihe. Bei dreifacher Sub-

1) J. F. Eykman, Zeitschr. physik. Ch. **3**, 209, 1890.

stitution im Benzolkern hat ebenfalls die Verbindung mit den Substituenten in 1.3.5 meist den höheren Schmelzpunkt.

Bei den Naphthalinderivaten vermindert der Eintritt eines Substituenten in die β -Stellung die Schmelzbarkeit in höherem Grade als dies bei der α -Stellung der Fall ist. Ausnahmen von dieser Regel scheinen nur die Acetnaphthalide zu bilden, von denen die α -Verbindung bei 159° , die β -Verbindung bei 132° schmilzt.

Weitere Ausnahmen von dieser Regel bilden noch die Dimethylharnstoffe, von denen der symmetrische $\text{CO}(\text{NHCH}_3)_2$ bei $99,5\text{--}102,5^{\circ}$ schmilzt, der unsymmetrische $\text{CONH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ aber bei 180° .

b) „Die Schmelzbarkeit ist um so geringer, je verzweigter die Kohlenstoffkette ist.

Diese Regel gilt fast für alle einfacher zusammengesetzten Kohlenstoffverbindungen der Methanreihe, speciell aber für die Brenzweinsäuren, für welche sie von Markownikoff¹⁾ aufgestellt worden ist.

Ausnahmen hiervon sind die Buttersäuren und die Hexansäuren, dagegen zeigen die Amide das regelrechte Verhältniss.

Bei den racemischen Verbindungen sind bisher wenig einfache Beziehungen aufgefunden worden.

Für die stereoisomeren Verbindungen vom Typus der Maleinsäure und Fumarsäure gilt die Regel, dass die stabile Modifikation höher schmilzt als die labile. Diese Gesetzmässigkeit gilt nicht für die Stickstoffverbindungen.

c) „Die Schmelzpunkte homologer Reihen steigen mit wachsendem Molekulargewicht. Vergleicht man die geraden Glieder einer Reihe unter sich und die ungeraden für sich, so zeigt sich in jeder der beiden so gebildeten Reihen ein ununterbrochenes Steigen des Schmelzpunktes mit wachsendem Molekulargewicht und zwar so, dass der Grad dieser Steigerung zwischen je zwei aufeinander folgenden Gliedern derselben Reihe fortgesetzt abnimmt.“

Diese Gesetzmässigkeiten, auf welche zuerst A. v. Baeyer²⁾ aufmerksam machte, zeigen sich meist erst vom fünften oder sechsten Gliede, nachdem die Schmelzbarkeit ihr Maximum überschritten hat. Ein unregelmässiges Verhalten zeigen die Fettsäureamide.

d) „Gesättigte Verbindungen schmelzen gewöhnlich

1) Markownikoff, Liebig's Ann. **182**, 340.

2) A. v. Baeyer, Ber. **10**, 1286; vgl. auch die nicht streng giltigen Formeln zur Berechnung des Schmelzpunktes dieser homologen Verbindungen von Mills, Philos. Mag. (5) **17**, 175; W. Solonina, Journ. Russ. Phys. Ch. Ges. (7) **30**, 819, 1898; G. Cohn, Journ. pr. Ch. **50**, 38, 1894; M. Altschul u. B. v. Schneider, Zeitschr. physik. Ch. **16**, 24, 1895.

niedriger als die entsprechenden ungesättigten Aethylenverbindungen.“

Ausnahmen hiervon zeigen sich bei Elaïdinsäure und Stearinsäure sowie einigen ihrer Derivate, Brassidin- und Behensäure, ausserdem bei Dibromäthan, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, und Dibromäthylen, $\text{CHBr} : \text{CHBr}$, sowie den entsprechenden Jodverbindungen.

Die Unterschiede der Schmelzpunkte zwischen Aethylen- und Acetylenverbindungen lassen diese Regelmässigkeit nicht in dem Maasse erkennen.

e) „Ersetzt man ein Wasserstoffatom einer Verbindung durch ein Halogenatom, so erhöht sich der Schmelzpunkt, wenn die symmetrische Struktur des Moleküls nicht gestört wird, und zwar schmilzt in der Regel die Chlorverbindung niedriger als die Bromverbindung und diese niedriger als die Jodverbindung.“

Wie alle diese Regeln, so zeigt auch vorstehende einige Ausnahmen; eine besonders frappante findet sich z. B. bei dem halogensubstituirten Anilin:

p-Chloranilin	schmilzt bei	70,0°
p-Bromanilin	„ „	66,4°
p-Jodanilin	„ „	60,0°

Ausserdem ist die Regel, dass der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Halogen den Schmelzpunkt erhöht, nur dann allgemein giltig, wenn das Kohlenstoffatom, an welchem die Substitution erfolgt, noch nicht mit Halogen verbunden ist. Im andern Falle tritt häufig das entgegengesetzte Verhalten ein.

f) „Der Eintritt einer Hydroxylverbindung an Stelle eines Wasserstoffatoms erhöht in der Regel den Schmelzpunkt, ebenso auch der Ersatz von Wasserstoff durch die Amidogruppe¹⁾ und auch die Nitrogruppe.“

g) „Der Schmelzpunkt steigt, wenn zwei an ein Kohlenstoffatom gekettete Wasserstoffatome durch Sauerstoff ersetzt werden, ebenso wenn drei an ein Kohlenstoffatom gekettete Wasserstoffatome durch Stickstoff ersetzt werden.“²⁾

h) „Der Schmelzpunkt sinkt bei Ersatz eines Wasserstoffatoms der Hydroxyl- oder Amidogruppe durch Methyl.“

i) „Die Karboxylgruppe erhöht den Schmelzpunkt. Noch höher als die Karboxylverbindungen schmelzen meist ihre Amide; dagegen schmelzen die Ester entsprechend der Regel (h) niedriger.“

1) A. P. N. Franchimont, Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 126, 1897.

2) G. Schultz, Liebigs Ann. **207**, 362.

k) „Die Schmelzpunkte steigen von den Nitrokörpern zu den Azokörpern und nehmen bis zu den Amidkörpern wieder ab.¹⁾“

Hieran schliesst sich noch die Besprechung der Fälle mit chemischer Isomerie, bei der die Umwandlungsfähigkeit eine einseitige ist, indem die labile Modifikation nicht mehr aus der stabilen erhalten werden kann. Ein Beispiel hierfür ist Diazoamidobenzol. Wahrscheinlich bildet sich zuerst die Modifikation $C_6H_5N:N.N.C_6H_5$, wofür verschiedene That-

sachen sprechen. Dieselbe geht dann über in $C_6H_5N.NC_6H_5$ bzw.



$C_6H_5N:N:NC_6H_5$. Diese Umwandlung zeigt sich auch in dem Schmelz-

punkte⁴⁾ an; derselbe steigt bis zu 99°. Sind noch Antheile der anderen Modifikation vorhanden, so zeigt sich wohl auch bereits ein Flüssigwerden bei 75—78° und darauffolgendes Erstarren. Die einmal umgewandelte Modifikation kann wohl noch bei gewissen Reaktionen nach Formel 1 reagiren, aber eine direkte Umwandlung in dieselbe ist noch nicht beobachtet worden, wenigstens nicht bei substituirten Derivaten, bei denen dies verfolgt werden könnte, wie z. B. bei der Diazoamidobenzol-p-disulfosäure²⁾.

Flüssige Krystalle.

Der erste, der die flüssigen Krystalle beschrieb, ist O. Lehmann³⁾ gewesen. Die Erfahrungen, welche als Beweise für die Existenz der flüssigen Krystalle gesammelt worden sind, ergeben die Nothwendigkeit einer Revision des Krystallbegriffs. Man hat also hier auch den Begriff fest auszuschalten und den Namen Krystall für einen anisotropen mit molekularer Richtkraft begabten Körper anzuwenden, dessen Aggregatzustand fest oder flüssig sein kann. Trotz der Tropfenform, welche die flüssigen Krystalle durch die Wirkung der Oberflächenspannung annehmen, lassen sie sich ohne weiteres in die bekannten Krystallsysteme einordnen; so würde das Azoxyphenetol z. B. der sphenoidischen Klasse des monoklinen Krystallsystems zuzuschreiben sein. Das Charakteristikum des Flüssigen sieht Lehmann ausschliesslich in dem Fehlen der Elasticität.

1) Vgl. A. Hantzsch u. F. M. Perkin, Ber. **30**, 1394, 1897; R. Walther, Journ. pr. Ch. **55**, 548, 1897.

2) Vgl. W. Vaubel, Zeitschr. angew. Ch. **1900**, 762.

3) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 1900, Fig. II 649; vgl. auch R. Schenk, Zeitschr. physik. Ch. **28**, 286, 1899.

Solche flüssige Metalle sind beobachtet worden bei Cholesterylbenzoat, p-Azoxyanisol, p-Azoxyphenetol.

Die Umwandlungswärmen wurden von Hulett¹⁾ aus der Aenderung der Umwandlungspunkte mit dem Druck nach der Thomson-Clausius'schen Formel ermittelt, während Schenk nach der kalorimetrischen Methode arbeitete. Es wurde erhalten:

	Hulett	Schenk
p-Azoxyanisol,	0,71	1,32
p-Azoxyphenetol	1,7	—
Cholesterylbenzoat	0,32	—

Weiterhin untersuchten Schenk und Schneider die betreffenden molekularen Gefrierpunktserniedrigungen. Die geringen Schwankungen der Depressionskonstanten erlauben den Schluss, dass der Vertheilungskoeffizient zwischen der anisotropen und der isotrop-flüssigen Modifikation der p-Azoxyanisole für viele Körper nahezu gleich ist.

G. Tammann²⁾ vertritt die Ansicht, die Beobachtungen von F. Reinitzer und L. Gattermann über die Entstehung trüber Flüssigkeiten durch Schmelzen klarer Krystalle liessen sich dadurch erklären, dass die fraglichen Krystalle beim Erhitzen in ein Gemenge zweier flüssigen Phasen zerfallen, von welchen die eine in Form feinsten Tröpfchen in der anderen suspendirt ist.

Dieser Auffassung tritt jedoch O. Lehmann³⁾ entgegen und führt folgende Gründe dafür an: Die doppelbrechenden Tropfen in der Flüssigkeit zeigen Oberflächenspannung; es sind deutliche Auslöschungsrichtungen vorhanden, welche nicht durch neben den Tröpfchen an den Glasflächen ausgeschiedene Kryställchen einer dritten Substanz bedingt sind.

Schmelz- und Erstarrungspunkte bei Gemischen.

Im allgemeinen kann man bei der Betrachtung dieser Verhältnisse von dem Satze ausgehen, dass, wie bei Flüssigkeiten der Gefrierpunkt durch Auflösung eines Körpers erniedrigt wird, so auch bei festen Körpern der Erstarrungspunkt jedes Stoffes durch Auflösen eines anderen Stoffes herabgedrückt wird.

Für das Erstarren fertig gebildeter Lösungen gilt bekanntlich das Raoult-van't Hoff'sche Gesetz, dass der Gefrierpunkt in einem beliebigen Lösungsmittel durch Auflösen äquimolekularer Mengen um gleichviel erniedrigt wird. Dieses Gesetz

1) Hulett, Zeitschr. physik. Ch. **28**, 643, 1899; R. Schenk u. Fr. Schneider, *ibid.* **29**, 546, 1899; R. Abegg u. W. Seitz, **29**, 491, 1899.

2) G. Tammann, Ann. d. Phys. **4**, 524, 1901.

3) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **2**, 649, 1900; **4**, 237, 1901.

darf, wie die Untersuchungen von R. Fabinyi¹⁾ ergeben haben, auch auf Gemenge fester Stoffe ausgedehnt werden. Er erwärmte Gemenge von Naphtalin mit anderen Stoffen und bestimmte den Schmelzpunkt derselben. Die erhaltenen Zahlen liessen trotz ihrer nicht absoluten Genauigkeit doch die vorhandenen Gesetzmässigkeiten gut erkennen. Bei der Anwendung grösserer Mengen stieg die Uebereinstimmung.

Eine interessante Bestätigung dieses Gesetzes ist bei der Untersuchung von Gemischen von Stearinsäure und Palmitinsäure beobachtet worden. Die Versuche sind von Heintz ausgeführt und später von de Visser²⁾ wiederholt worden. De Visser bediente sich dabei der Methode des Festwerdens, welche der Methode des Schmelzens gleichzustellen ist, vorausgesetzt, dass Ueberschmelzung vermieden wird.

Für Stearinsäure wurde der Erstarrungspunkt zu 69,32^o, für Palmitinsäure zu 62,618^o gefunden. Bei Mischungen der beiden Säuren wurden folgende Beobachtungen gemacht:

Gew. Theile Stearinsäure auf 100 Theile der Mischung.	Erstarrungs-Temperatur.	Gew. Theile Stearinsäure auf 100 Theile der Mischung.	Erstarrungs-Temperatur.
100	69,32	43	56,31
90	67,02	42	56,25
80	64,51	41	56,19
70	61,73	40	56,11
60	58,76	39	56,00
55	57,20	38	55,88
54	56,85	37	55,75
53	56,63	36	55,62
52	56,50	34	55,38
51	56,44	32	55,12
50	56,42	{ 30	54,85 }
49	56,41	{ 29	54,92 }
{ 48	56,40 }	25	55,46
{ 47	56,40 }	20	56,53
46	56,39	15	57,80
45	56,38	10	59,31
44	56,36	0	62,61

Die hiermit korrespondirende Kurve (Gehalt an Stearinsäure auf der X-Achse, Temperaturen auf der Y-Achse) besitzt erstens zwei Inflexionspunkte, bei 54^o und bei 47,5^o, wo die Tangente mit der X-Achse parallel ist. Diese Erscheinung ist auf Bildung von festen Lösungen zurückzuführen. Die auskrystallisirende feste Phase wird nämlich fort-

1) R. Fabinyi, Zeitschr. physik. Ch. **3**, 38, 1889.

2) O. de Visser, Recueil, Pays-Bas **17**, 182, 346, 1898; Ref. Zeitschr. physik. Ch. **29**, 564, 1899.

während reicher an Palmitinsäure, so dass die Erniedrigung der Erstarrungstemperatur von $56,85^{\circ}$ an fortwährend geringer und, bei $56,40^{\circ} = 0$ wird, alsdann besitzt die ausgeschiedene feste Lösung die nämliche Zusammensetzung wie die flüssige Mischung. Diese letztere wird daher bei der korrespondirenden Zusammensetzung (etwa $47,5\%$) während der ganzen Krystallisationsdauer ihre Zusammensetzung nicht ändern, indem auch die Erstarrungstemperatur dabei unveränderlich bleibt ($56,40^{\circ}$).

Die niedrigste Temperatur ist $54,82^{\circ}$ und bezieht sich auf einen Gehalt von $29,76\%$. Das ist der kryohydratische Punkt. Hier giebt es zwei Phasen: eine feste Lösung von Palmitinsäure in Stearinsäure und von Stearinsäure in Palmitinsäure.

Im Anschluss hieran seien noch folgende Beobachtungen mitgetheilt:

L. Vignon¹⁾ und A. Miolati²⁾ untersuchten die Schmelzpunkte von organischen Verbindungen. Sie erhielten keine durchaus übereinstimmenden Resultate. Nachstehend seien die Beobachtungen von A. Miolati gegeben, wobei unter ber. die aus der molekularen Depression berechneten Werthe angeführt sind, welche für Naphtalin zu $69,4$, für Phenanthren zu 110 angenommen wurden.

I. Naphtalin und Phenanthren.

In 100 Mol. des Gemisches sind Molekeln von		Erstarrungs- punkt		Differenz.
$C_{10}H_8$.	$C_{14}H_{10}$.	beob.	ber.	
100,00	0,00	80,00 ⁰	—	—
99,39	0,61	79,63	79,67	— 0,04
98,49	1,51	79,14	79,17	— 0,03
98,12	1,88	78,95	78,97	— 0,02
96,36	3,64	77,95	77,95	—
94,80	5,20	77,04	77,02	+ 0,02
93,16	6,84	76,06	76,02	+ 0,04
92,52	7,48	75,58	75,64	— 0,06
91,32	8,68	74,86	74,85	+ 0,01
90,66	9,34	74,50	74,41	+ 0,09
89,03	10,97	73,50	73,32	+ 0,18
86,91	13,09	72,23	71,83	+ 0,40
83,37	16,63	70,55	70,04	+ 0,51
81,33	18,67	68,72	67,55	+ 0,97
78,53	21,47	66,70	—	—
76,85	23,15	65,32	—	—

1) L. Vignon, Bull. Soc. Ch. de Paris. (3) 7, 387 u. 556, 1892.

2) Miolati, Zeitschr. physik. Ch. 9, 649, 1892.

In 100 Mol. des Gemisches sind Molekeln von		Erstarrungs- punkt		Differenz.
$C_{10}H_8$.	$C_{14}H_{10}$.	beob.	ber.	
74,76	25,24	64,00 ⁰	—	—
72,29	27,71	62,10	—	—
70,79	29,21	60,20	—	—
69,02	30,98	59,10	—	—
67,98	32,02	58,18	—	—
65,29	34,71	56,63	—	—
63,54	36,46	55,38	—	—
61,95	38,05	53,90	—	—
60,07	39,93	51,50	—	—
57,81	42,19	49,70	—	—
56,90	43,10	48,80	—	—
55,04	44,96	48,00	—	—
52,33	47,67	49,95	—	—
48,80	51,20	54,30	—	—
45,61	54,39	57,00	—	—
41,97	58,03	61,12	—	—
38,84	61,16	64,90	—	—
34,44	65,56	68,65	—	—
29,66	70,34	72,80	—	—
23,37	76,63	78,50	—	—
16,27	83,73	83,95	83,85	+ 0,10
11,43	88,57	87,80	87,88	— 0,08
6,03	93,97	81,83	91,89	— 0,06
—	100,00	95,83	—	—

In gleicher Weise verhalten sich Mischungen von Naphtalin mit Diphenylmethan, sowie von Naphtalin mit Anthracen. Es ergibt sich immer eine Mischung, deren Schmelzpunkt unter dem Schmelzpunkt beider Komponenten liegt, vergleichbar mit der sog. eutektischen Legirung von Guthrie¹⁾.

3. Die Erstarrungstemperaturen von Fettsäuren und den zugehörigen Seifen sind in einer Arbeit von F. Krafft²⁾ ausführlich behandelt worden. Nachstehend seien die interessantesten Ergebnisse mitgetheilt:

a) {	Natriumstearat, $C_{18}H_{35}O_2Na$,	Schmp. ca. 260 ⁰ .
	Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$,	Schmp. 69,4 ⁰ .
Das Salz krystallisirt:	aus 20 ⁰ / ₁₀₀ Lösung,	aus 15 ⁰ / ₁₀₀ Lösung,
bei:	69 ⁰	68 ⁰

1) Guthrie, Phil. Mag. (5) 17, 462.

2) F. Krafft, Ber. 32, 1596, 1899.

Das Salz krystallisiert:	aus 10 ⁰ / ₀ Lösung,	aus 1 ⁰ / ₀ Lösung.
bei:	68—67 ⁰	60 ⁰
b) {	Natriumpalmitat, C ₁₆ H ₃₁ O ₂ Na,	Schmp. ca. 270 ⁰ .
	Palmitinsäure, C ₁₆ H ₃₂ O ₂ ,	Schmp. 62 ⁰ .
Das Salz krystallisiert:	aus 20 ⁰ / ₀ Lösung,	aus 1 ⁰ / ₀ Lösung,
bei:	62—61,8 ⁰	45 ⁰
c) {	Natriummyristat, C ₁₄ H ₂₇ O ₂ Na,	Schmp. ca. 250 ⁰ .
	Myristinsäure, C ₁₄ H ₂₈ O ₂ ,	Schmp. 53,8 ⁰ .
Das Salz krystallisiert:	aus 20 ⁰ / ₀ Lösung,	aus 1 ⁰ / ₀ Lösung.
bei:	53—52 ⁰	31,5 ⁰
d) {	Natriumlaurinat, C ₁₂ H ₂₃ O ₂ Na,	Schmp. ca. 255—260 ⁰ .
	Laurinsäure, C ₁₂ H ₂₄ O ₂ ,	Schmp. 43,6 ⁰ .
Das Salz krystallisiert:	aus 25 ⁰ / ₀ Lösung,	aus 20 ⁰ / ₀ Lösung,
bei:	45—42 ⁰	ca. 36 ⁰ .
Das Salz krystallisiert:	aus 1 ⁰ / ₀ Lösung	
bei:	ca. 11 ⁰	
e) {	Natriumoleat, C ₁₈ H ₃₃ O ₂ Na,	Schmp. 232—235 ⁰ .
	Oelsäure, C ₁₈ H ₃₄ O ₂ ,	Schmp. 14 ⁰ .
Das Salz krystallisiert:	aus 25 ⁰ / ₀ Lösung,	aus 1 ⁰ / ₀ Lösung.
bei:	13—6 ⁰	bei 0 ⁰
f) {	Natriumelaïdat, C ₁₈ H ₃₃ O ₂ Na,	Schmp. 225—227 ⁰ .
	Elaïdinsäure, C ₁₈ H ₃₄ O ₂ ,	Schmp. 45 ⁰ .
Das Salz krystallisiert:	aus 20 ⁰ / ₀ Lösung,	aus 1 ⁰ / ₀ Lösung.
bei:	45,5—44,8 ⁰	35 ⁰
g) {	Natriumerukat, C ₂₂ H ₄₁ O ₂ Na,	Schmp. 230—235 ⁰ .
	Erukasäure, C ₂₂ H ₄₂ O ₂ ,	Schmp. 34 ⁰ .
Das Salz krystallisiert:	aus 20 ⁰ / ₀ Lösung,	aus 1 ⁰ / ₀ Lösung.
bei:	35—34 ⁰	27 ⁰
h) {	Natriumbrassidat, C ₂₂ H ₄₁ O ₂ Na,	Schmp. 245—248 ⁰ .
	Brassidinsäure, C ₂₂ H ₄₂ O ₂ ,	Schmp. 60 ⁰ .
Das Salz krystallisiert:	aus 20 ⁰ / ₀ Lösung,	aus 1 ⁰ / ₀ Lösung.
bei:	56 ⁰	42 ⁰

Auffallend war beim ölsauren Natrium sowie auch schon bei einigen andern, die lange Zeitdauer, die bis zum Eintritt vollständiger Ausscheidung erforderlich ist. Im übrigen ist die Krystallisationstemperatur der Natriumseifen aus wässriger Lösung wesentlich durch die Erstarrungstemperatur der in letzteren vorhandenen und durch indifferente Lösungsmittel quantitativ extrahierbaren freien Fettsäure beeinflusst.¹⁾

1) F. Krafft, Ber. **32**, 1596, 1899.

4. Erstarrungstemperaturen der salzsauren Amidosalze. Auch diese sind von F. Krafft (l. c.) untersucht worden.

		Procent- Krystalli- gehalt der sations- Lösungen. temperatur.				
a)	Salzsaures Anilin, $C_6H_5NH_2$, HCl, Schmp. 194° .	60,0	44°			
		55,5	34			
	Anilin, $C_6H_5NH_2$, Schmp. 8° .	50,0	20			
		40,0	15			
		20,0	7			
b)	Salzsaures p-Toluidin, C_6H_4 $\begin{cases} CH_3 \\ NH_2 \end{cases}$, HCl, Schmp. 236° .	50,0	70	bewegt	ruhig	61—51
		44,5	58			50
		40,0	53			44
	p-Toluidin, C_6H_4 $\begin{cases} CH_3 \\ NH_2 \end{cases}$, Schmp. 45° .	36,0	42			37
		33,3	35			31
c)	Salzsaures Kumidin, $C_6H_2(CH_3)_3NH_2$, HCl, Schmp. ca. 240° .	50,0	80	65—63		
		44,5	72	58		
	Kumidin, $C_6H_2(CH_3)_3NH_2$, Schmp. 63° .	40,0	61	49,5.		
		36,0	52	41		
		33,3	42	35.		

Die Verhältnisse liegen also hier ähnlich wie bei den Natronsalzen der Fettsäuren.

5. „Der Schmelzpunkt der Legirung Aluminium-Antimon, AlSb, bildet eine Ausnahme von der allgemeinen Regel, dass die Legirungen stets leichter schmelzbar sind als das weniger schmelzbare Metall der Verbindung; ja zuweilen schmilzt die Legirung sogar leichter als das schmelzbarere der beiden Metalle. Wright hatte nämlich 1892 gefunden, dass die Legirung von Aluminium und Antimon, die der Zusammensetzung AlSb entspricht, unter 1000° nicht flüssig wird, während Aluminium bei 600° und Antimon bei 440° schmilzt. Eine geringe Abweichung von der obigen Regel hatte bereits Roberts-Austen für die Legirung AuAl₂ beobachtet, die erst zwischen 1065 und 1070° schmolz, also 25 — 30° unter dem Schmelzpunkte des Goldes. Die ganz bedeutend grössere Abweichung veranlasste E. van Aubel¹⁾ den Werth für AlSb nochmals sorgfältig mit dem thermoelektrischen Pyrometer von Le Chatelier zu bestimmen, und er fand denselben zu 1078 bis 1080° .

¹⁾ E. van Aubel, Journ. de phys. (3) 7, 223, 1898.

6. Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den Mischungen isomorpher Körper. Einen derartigen Fall hat F. W. Küster¹⁾ untersucht. In dem Hexachlor- α -keto- γ R-penten, C_5Cl_6O , und dem Pentachlormonobrom- α -keto-pR-penten, C_5Cl_5BrO , fand er zwei Stoffe, welche krystallographisch ausserordentlich ähnlich sind; sie vermögen demgemäss in jedem Verhältnisse zusammen zu krystallisiren. Löst man die eine Verbindung in der anderen nach bestimmten Molekulargewichten, so kann man den Erstarrungspunkt der Lösung nicht nach dem Gesetze der Gefrierpunktserniedrigung berechnen, da sich nicht reines Lösungsmittel ausscheidet. Wenn die Mischung zweier Stoffe zu homogenen isomorphen Krystallen erstarrt, so wird sich der Erstarrungspunkt der Mischung aus demjenigen der Bestandtheile nach der Mischungsregel berechnen lassen.

Löst man z. B. in 100 Molekeln des niedriger schmelzenden Stoffes mit dem Schmelzpunkt t_1 eine Molekel des höher schmelzenden mit dem Schmelzpunkt t_2 , so berechnet man den Schmelzpunkt des Gemisches t_x nach der Mischungsregel zu

$$t_x = t_1 + \frac{t_2 - t_1}{100}.$$

Der Schmelzpunkt des Gemisches liegt unter diesen Umständen stets höher als derjenige des niedriger schmelzenden Stoffes und zwar zwischen diesem und dem des höher schmelzenden. Dieses Verhalten trifft bei den genannten isomorphen Stoffen thatsächlich zu, wie folgende Tabelle zeigt:

Molekeln C_5Cl_5BrO in 100 Mol. Lösungsmittel:	Gefrierpunkt		
	beobachtet.		berechnet.
	a	b	
0,00	87,50	87,50	—
5,29	87,97	88,00	88,04
8,65	88,30	88,29	88,38
14,29	88,80	88,80	88,96
17,47	89,10	89,11	89,28
25,32	89,85	89,85	90,09
29,95	90,30	90,29	90,55
42,26	91,60	91,61	91,81
58,91	93,26	93,27	93,51
71,33	94,58	94,59	94,78
82,09	95,74	95,74	95,88
90,45	96,68	96,66	96,74
98,00	97,48	97,49	97,50
100,00	97,71	97,71	—

Die Konstanz der mit dem Beckmann'schen Apparate bestimmten Gefrierpunkte während der allmäligen, oft $\frac{1}{2}$ Stunde währenden Ausscheidung bewies, dass sich eine homogene Mischung ausschied. Es lässt

1) F. W. Küster, Zeitschr. physik. Ch. 5, 601, 1890; 8, 577, 1891.

sich also in diesem Falle das Thermometer zur Bestimmung des Gehaltes der Mischung benutzen.

Später untersuchte F. W. Küster noch die Erstarrungspunkte einer ganzen Anzahl isomorpher Gemische. Die Ergebnisse waren den früheren ähnlich. Jedoch giebt es auch Ausnahmen. So scheiden sich nach Eykman¹⁾ beim Erstarren der Lösungen von Antimon in Zinn und von β -Naphtol in Naphtalin Krystalle aus, welche reicher an dem gelösten Stoffe (Sn bzw. β -Naphtol) sind als die ursprüngliche Lösung. Ebenso zeigten Lösungen von Thiophen in Benzol und m-Kresol in Phenol zu niedrige molekulare Gefrierpunktserniedrigungen.

In einer sehr ausführlichen Arbeit über die Erstarrungspunkte der Mischkrystalle zweier Stoffe giebt H. W. Bakhuis Roozeboom²⁾ eine Darstellung über die hier obwaltenden theoretischen Verhältnisse. Als Ausgangspunkt nimmt er die Gibbs'sche Phasenregel und unterscheidet bei den festen Phasen drei Fälle:

A. Die Mischkrystalle bilden eine ununterbrochene Reihe von 0 bis 100 %.

B. Die beiden Stoffe sind nicht in allen Verhältnissen mischbar; die Mischungsreihe zeigt eine Lücke.

C. Die beiden Stoffe erstarren zu verschiedenen Krystallarten.

Unter die Rubrik A, bei der die Schmelzen zu einer kontinuierlichen Reihe Mischkrystalle derselben Art erstarren, gehören als specieller Fall die von Küster untersuchten isomorphen Mischungen. Garelli³⁾ hat darauf hingewiesen, dass, wenn man in einer Substanz eine zweite mit ihr isomorphe, aber von sehr niedrigem Schmelzpunkt löst, der Erstarrungspunkt der ersteren nach der Regel Küsters so stark erniedrigt werden sollte, dass dies nach den Gesetzen der verdünnten festen Lösungen unmöglich wäre.

Küster entgeht dieser Schwierigkeit, indem er diese Gesetze nicht giltig erklärt für die isomorphen Gemische, und Bodländer schliesst sich hierin an, indem er sie nicht als feste Lösungen betrachtet haben will.

Bruni⁴⁾ entscheidet sich für die Ausführungen von Garelli, für deren Richtigkeit auch H. W. Bakhuis Roozeboom eintritt.

Auf die weiteren hochinteressanten Mittheilungen dieses Forschers kann hier nur hingewiesen werden.

7. Bei Gemischen von optisch aktiven und racemischen Verbindungen liegen die Verhältnisse nicht gerade einfach. H. W. Bak-

1) J. F. Eykman, Zeitschr. physik. Ch. **4**, 509, 1884.

2) H. W. Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. physik. Ch. **30**, 385, 413, 1891; C. van Eyk, *ibid.* **30**, 430, 1891.

3) Garelli, Gazz. chim. ital. 1894, **2**, 263.

4) Bruni, Rend. Accad. dei Lincei, 1898, **2**, 138.

huis Roozeboom¹⁾ giebt folgende Schilderung von den bis jetzt erhaltenen Resultaten und denjenigen, die noch zu erwarten sind:

Die genaue Untersuchung der Schmelzpunkte der aktiven und racemischen oder pseudoracemischen Formen vieler krystallisirten Substanzen hat bisher nicht gestattet, mit Sicherheit zu entscheiden, ob Verbindung, Mischung oder Konglomerat vorliegt. Wohl allgemein ist man darüber einig, dass, wenn ein inaktiver Körper einen höheren Schmelzpunkt hat, als die aktive Form, eine racemische Verbindung vorliegt.

Viele inaktiven Körper haben aber einen niedrigeren Schmelzpunkt als die aktiven Formen; dann liegt die Möglichkeit vor, dass nicht eine Verbindung, sondern ein Konglomerat von D und L²⁾ vorhanden ist, das, wie alle Gemenge zweier Substanzen, niedriger schmilzt als die einzelnen Bestandtheile. Bis jetzt ist es nur mit Hilfe von krystallographischen Dichtemessungen gelungen, für einzelne Substanzen aus dieser Kategorie zu zeigen, dass sie dennoch wirklich racemische Verbindungen sind³⁾.

Die inaktiven Körper mit gleichem Schmelzpunkt wie die aktiven Formen hatten wenig Beachtung gefunden, bis durch die Arbeiten von Kipping und Pope⁴⁾ diese Rubrik eine grosse Ausdehnung erlangte, und sie zu der Annahme eines dritten Typus geführt wurden, die pseudoracemischen Mischkrystalle.

Ihnen kommt weiter das Verdienst zu, mit grossem Nachdruck auf den bei aktiven und inaktiven Formen vorkommenden Polymorphismus hingewiesen zu haben, wodurch die Schmelzpunkterscheinungen bisweilen keine Bedeutung haben für die richtige Deutung des Zusammenhangs der Formen, welche bei gewöhnlicher Temperatur auftreten und meistens aus Lösungsmitteln abgesetzt sind. Auch ihnen ist es aber nicht gelungen, den Werth der Schmelzpunkte zur Charakterisirung der inaktiven Formen klarzulegen.

Mit Hilfe der Phasenregel gelangt H. W. Bakhuis Roozeboom zu folgenden Resultaten für die einzelnen Typen:

1. Typus. Konglomerate von l- und d-Formen.

In umstehender Fig. 16 und allen folgenden sind auf der horizontalen Axe LD die Mischverhältnisse aufgetragen zwischen L- und D-Form, ausgedrückt in Molekülprocenten. Ein inaktives Gemisch oder eine race-

1) H. W. Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. physik. Ch. **28**, 505, 1899; Ber. **32**, 539, 1899; vgl. auch K. Centnerszwer, Zeitschr. physik. Ch. **29**, 715, 1899.

2) E. Fischer, Ber. **27**, 3235, 1894.

3) Wallach, Ber. **24**, 1559, 1891; Liebig's Ann. **272**, 208, **286**, 135; F. Walden, Ber. **29**, 1692, 1896.

4) Kipping u. Pope, Journ. Chem. Soc. **71**, 989.

mische Verbindung wird also stets dargestellt durch einen in der Mitte gelegenen Punkt. Die Temperatur wird auf der vertikalen Axe abgelesen.

A und B sind die zwei Schmelzpunkte der L- und D-Form. Weil beide bei der nämlichen Temperatur liegen, und weil weiter die festen Körper sowohl wie ihre flüssigen Moleküle vollkommen gleichwerthig sind in Bezug auf die Gleichgewichte in und mit der Lösung, sind in dieser und folgenden Figuren immer alle Kurven vollkommen symmetrisch.

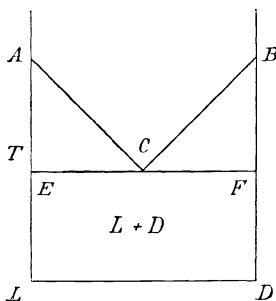


Fig. 16.

Im jetzigen Falle gibt es zwei Schmelzkurven AC und BC; die erste giebt an, bei welchen Temperaturen aus einer Schmelze, die 0—50% D-Körper enthält, sich der L-Körper anfängt auszuschcheiden; die zweite die Temperaturen, bei denen aus Schmelzen mit 50—100% D-Körper sich dieser anfängt auszuschcheiden, wenn Uebersättigung ausgeschlossen ist.

Alle diese Lösungen erstarren nun vollkommen beim Punkte C. Natürlich ist die Menge Flüssigkeit, welche dann noch übrig war, desto grösser, nachdem die ursprüngliche Schmelze näher an 50% L und D kam. Diese übrig gebliebene Schmelze erstarrt zu einem Konglomerat von 50% D und 50% L.

Unterhalb der Linie ECF hat man nur Konglomerate von L und D, jedoch in allerlei Verhältnissen.

Umgekehrt lässt sich aus der Figur ableiten, dass alle Konglomerate von L + D anfangen zu schmelzen bei der Temperatur des eutektischen Punktes C, dass aber alle Konglomerate, die einen Ueberschuss an L und D enthalten, nur allmähig schmelzen, bis derjenige Punkt von AC und CB erreicht ist, welcher korrespondirt mit der Zusammensetzung. Nur das Konglomerat von 50%, das also im ganzen genommen inaktiv ist, schmilzt konstant bei C, eben als ob es eine einheitliche Substanz wäre. Dies ist der Nachtheil der Symmetrie, denn bei einem Gemenge zweier nicht gleichwerthiger Stoffe liegt der eutektische Punkt im allgemeinen nicht bei gleicher Molekülzahl.

2. Typus: Racemische Verbindung.

Die Schmelzkurven können bei Anwesenheit einer racemischen Verbindung nur die Gestalt haben, wie in den Fig. 17 u. 18 angegeben ist. Hierbei ist angenommen, dass stets nur eine Verbindung möglich ist, nämlich zu gleichen Molekülen, deshalb racemisch.

Es giebt bis jetzt keine Andeutung, welche Lage der Schmelzpunkt

einer Verbindung hat gegenüber den Schmelzpunkten der Komponenten. Auch bei den racemischen Verbindungen fehlt diese Einsicht; deshalb kann ihr Schmelzpunkt C, wie in der ersten Figur höher, oder wie in der zweiten niedriger gelegen sein als die Punkte A und B. Als Zwischenform könnte er auch gleich hoch gelegen sein, doch wird eine genaue Uebereinstimmung wohl sehr wenig vorkommen. In den Erstarrungs- und Schmelzpunkterscheinungen giebt es aber keinen principiellen Unterschied.

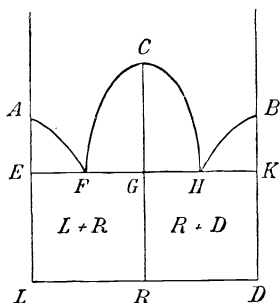


Fig. 17.

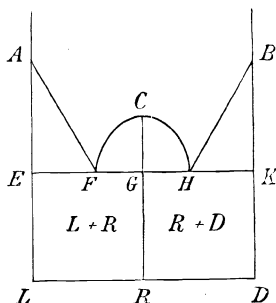


Fig. 18.

AF und BH sind jetzt die Erstarrungskurven für diejenigen Schmelzen, woraus sich resp. L oder D absetzen.

Die Kurve für die racemische Verbindung hat aber zwei Aeste, die in ihrem Schmelzpunkt C zusammenkommen; sie treffen da nicht in einem Knick zusammen, sondern bilden wohl immer eine kontinuierliche Kurve. Der Theil FC giebt die Erstarrungspunkte für Schmelzen, die gebildet sind aus der racemischen Verbindung mit einem Ueberschuss an L, HC mit D. F und H sind zwei eutektische Punkte, wo jede Schmelze schliesslich erstarrt, entweder zu einem Konglomerat von $R + L$ oder von $R + D$. Die Punkte liegen symmetrisch und bei derselben Temperatur, jedoch brauchen die Stücke EF und FG, GH und HK nicht gleich zu sein.

Umgekehrt lassen sich die Schmelzpunkterscheinungen willkürlicher Gemische von $R + L$ oder $R + D$ unmittelbar aus der Figur ableiten. Der Unterschied mit dem 1. Typus liegt in der Anwesenheit dreier Kurven.

Ist also der inaktive Körper eine racemische Verbindung, so wird sein Schmelzpunkt durch Zusatz von L und D erniedrigt; war es ein inaktives Konglomerat, so hat er selbst den niedrigsten Schmelzpunkt.

Die Lage des Schmelzpunktes der einen racemischen Verbindung thut nichts zur Sache. Auch bei gleicher oder niedriger Lage als die Punkte A und B giebt die Feststellung der Kurvenzahl unmittelbaren Aufschluss, ob der inaktive Körper racemisch ist oder ein Konglomerat.

Bei partiell racemischen Verbindungen werden A und B unterschieden sein, AF und BH, CF und CH werden dann nicht mehr symmetrisch sein, ebensowenig F und H. Sonst bleibt der Typus der nämliche.

3. Typus: Pseudoracemische Mischkristalle.

Die Existenz dieses Typus steht durch die Untersuchungen Kippings genügend fest. Da aber nur an einzelnen Beispielen gezeigt worden ist, dass Mischkristalle von L und D in allerlei Verhältnissen existiren konnten, bei anderen nur das Mischungsverhältniss 1:1 studirt wurde, bleibt noch unsicher, ob immer Mischung in allen Verhältnissen möglich ist in der Nähe der Schmelztemperaturen oder auch bei niedrigeren Temperaturen.

Nehmen wir an, die Mischung sei eine vollkommene, so liegt der Hauptunterschied in den Schmelzerscheinungen von den vorigen Typen in dem Umstand, dass homogene Mischkristalle nur eine feste Phase darstellen, sie geben also nur eine kontinuierliche Schmelz- oder Erstarrungskurve.

Fig. 19 giebt die Verhältnisse, welche eintreten, wenn Mischkristalle von L und D in allen Verhältnissen immer bei der nämlichen Temperatur schmelzen würden, Fig. 20 und 21 die anderen Fälle, welche möglich sind.

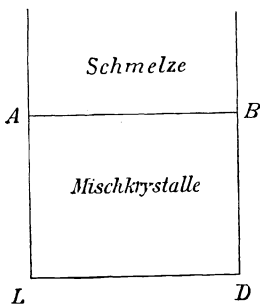


Fig. 19.

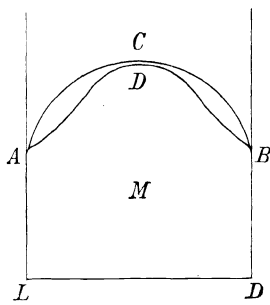


Fig. 20.

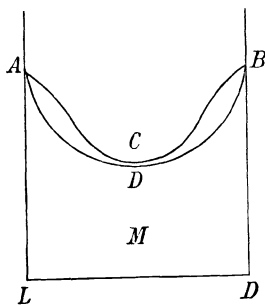


Fig. 21.

Dabei ist die obere Kurve die der Erstarrungstemperaturen; die untere giebt die Zusammensetzung der Mischkristalle an, welche sich aus einer Schmelze zuerst absetzen; die zu einander gehörenden Punkte auf beiden Kurven liegen auf einer Horizontallinie. Eine Vertikallinie zwischen beiden giebt das Temperaturintervall an, worin sich die Erstarrung vollzieht, also umgekehrt auch die Schmelzung. Wegen der Symmetrie fällt das Maximum oder Minimum auf 50% Gehalt; hier berühren die Kurven einander, und deshalb haben Mischkristalle, die inaktiv sind,

wieder einen einheitlichen Schmelzpunkt, auch wenn die übrigen Mischverhältnisse nicht einen solchen haben.

Wenn wir jetzt die drei Typen übersehen, so folgt, dass ein inaktiver Körper einen einheitlichen Schmelzpunkt aufweisen kann, niedriger gelegen als derjenige der aktiven Körper sowohl wenn er Konglomerat, Verbindung als auch Mischkrystall ist; und wenn der Schmelzpunkt gleich hoch oder höher liegt, kann er sowohl Verbindung als Mischkrystall sein. Die Bestimmung des Schmelzpunktes allein giebt also keine Entscheidung über den Typus, den er vergegenwärtigt. Dagegen liefert die Bestimmung der Erstarrungspunkte an einer so grossen Anzahl Schmelzen, dass daraus die Anzahl Kurven, welche bestehen, hervorgeht, einen völlig sicheren Schluss, ob der inaktive Körper Mischkrystall, Konglomerat oder Verbindung ist, indem im ersten Falle nur eine Schmelzkurve existirt, im zweiten Falle deren zwei, im dritten drei.

Bestätigungen für diese theoretischen Untersuchungen von Bakhuis Roozeboom haben die Arbeiten von Centnerszwer (l. c.) gebracht. Es erübrigt auf dieselben hinzuweisen, da die Hauptresultate die erwarteten sind.

Bakhuis Roozeboom hat dann ferner noch die Uebergänge zwischen den drei Typen behandelt, da es nöthig ist, worauf Kipping zuerst hinwies, mögliche Umwandlungen der drei Typen zu beachten, weil der Fall ziemlich oft vorzukommen scheint, dass sich aus der Schmelze ein anderer fester Typus bildet als derjenige, welcher bei niedriger Temperatur stabil ist. Hinsichtlich der einzelnen Fälle muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Schmelzpunkterhöhung durch Druck.

Bisher wurden folgende Beobachtungen über die Schmelzpunkterhöhung durch Druck gemacht:

Naphtalin giebt nach den Versuchen von Barus¹⁾ eine Schmelzpunkterhöhung $\frac{dt}{dp} = 0,036$, Mack²⁾ fand $t = 79,8 + 0,0373 p - 0,0000019 p^2$, und G. A. Hulett³⁾ beobachtete

$$\left. \begin{array}{l} \text{Sm } T_0 = 79,95 \\ \text{Sm } T_{300} = 91,14 \end{array} \right\} \frac{dt}{dp} = 0,0373 \pm 0,0002.$$

1) Barus, Sill. Journ. (3), 42, 125.

2) Mack, Compt. rend. 127, 361, 1898.

3) G. A. Hulett, Zeitschr. physik. Ch. 28, 663, 1899.

Phenol giebt nach Hulett folgende Werthe:

	Sm T_0 = 40,75	} $\frac{dt}{dp}$ = 0,0149 \pm 0,00015.
	Sm T_{300} = 45,226	
Thymol,	Sm T_0 = 49,68	} $\frac{dt}{dp}$ = 0,0184 \pm 0,0001.
	Sm T_{300} = 55,21	
Naphtylamin,	Sm T_0 = 48,86	} $\frac{dt}{dp}$ = 0,0200.
	Sm T_{300} = 54,86	
Benzophenon,	Sm T_0 = 48,10	} $\frac{dt}{dp}$ = 0,0289 \pm 0,0001.
	Sm T_{300} = 56,77	
Stearinsäure,	Sm T_0 = 68,38	} $\frac{dt}{dp}$ = 0,0258 \pm 0,0001.
	Sm T_{300} = 76,13	
Krotonsäure,	Sm T_0 = 71,4	} $\frac{dt}{dp}$ = 0,0373 \pm 0,00015.
	Sm T_{300} = 82,6	
o-Nitrophenol,	Sm T_0 = 44,90	} $\frac{dt}{dp}$ = 0,0240 \pm 0,00025.
	Sm T_{300} = 52,10	
Menthol, a) bei 36,5 ⁰ schmelzende Modifikation	Sm T_0 = 36,50	} $\frac{dt}{dp}$ = 0,0248.
	Sm T_{300} = 73,40	
b) bei 42,5 ⁰ schmelzende Modifikation	Sm T_0 = 42,40	} $\frac{dt}{dp}$ = 0,0245.
	Sm T_{300} = 49,90	
Monochloressigsäure,	Sm T_0 = 62,50	} $\frac{dt}{dp}$ = 0,0147 \pm 0,0002.
	Sm T_{100} = 68,10	

Heydweiler²⁾ fand folgende Temperaturerhöhungen bei nebenstehendem Druck:

	Temperaturerhöhung:	Berechneter Druck:
Menthol	34 ⁰	1420 Atm.
o-Nitrophenol	55 ⁰	2300 „
Stearinsäure	59 ⁰	2290 „

Weitere Versuche sind noch von G. Tammann³⁾ angestellt worden über die Grenzen des festen Zustandes, worin er Schmelzdruckkurven von verschiedenen Stoffen bis zu Drucken von 3390 Atmosphären untersuchte.

Von A. Michael⁴⁾ wurde die Ermittlung des Schmelzpunktes sehr hochschmelzender oder leicht sublimirbarer Körper in beiderseitig zugeschmolzenen Röhren ausgeführt. Es ist jedoch sicherlich nothwendig, sich vorher über die Schmelzpunktveränderungen durch Druck Klarheit

4) R. Demerliac, Journ. de Phys. (3), 7, 591, 1898.

2) A. Heydweiler, Wied. Ann. 54, 513, 64, 732.

3) G. Tammann, Ref. in Wied. Ann. 66, 473.

4) A. Michael, Ber. 28, 1629, 1895.

zu verschaffen, ehe man die Methode als allgemein brauchbar empfehlen kann.

Die von ihm untersuchten Körper waren Fumarsäure, Schmp. 287 bis 288°, Dibrombernsteinsäure, Schmp. 260—261°, Mellithsäure, Schmp. 286—288°, Chloranilsäure, Schmp. 283—284°, Asparagin schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei 226—227°, bei 226° eingetaucht erst bei 234—235° u. s. w.

Ueber die Anwendung der Clapeyron'schen Formel auf die Schmelztemperatur des Benzols hat R. Demerliac³⁾ eine Untersuchung angestellt. Nach der Rechnung ist die Aenderung der Schmelztemperatur, die einer Druckänderung von 1 Atm. entspricht = 0,02936°, und experimentell zwischen 1 und 10 Atm. gemessen, war sie 0,0294°; die Formel gilt also zwischen diesen Grenzen, dagegen bestätigt sie sich nicht mehr jenseits derselben (bis 450 Atm.), Auch für p-Toluidin und α -Naphthylamin wurden ähnliche Ergebnisse erhalten wie für das Benzol, und auch für diese hat sich die Clapeyron'sche Formel bis zu 10 Atm. als streng gültig erwiesen.

Im allgemeinen ergibt sich, dass die Aenderung der Schmelztemperatur unter dem Einflusse des Drucks durch eine hyperbolische Kurve dargestellt werden kann, und dass diese Aenderung einem Grenzwerte zustrebt, wenn der Druck unbeschränkt wächst.

Ausführung der Schmelzpunktsbestimmung.

Die Art der Bestimmung des Schmelz- oder Erstarrungspunktes richtet sich einmal nach der Genauigkeit, welche man mit der betreffenden Methode erzielen will, dann aber auch nach der Natur des betreffenden Körpers. Im allgemeinen wird man lieber den Schmelzpunkt wie den Erstarrungspunkt bestimmen, da bei der Bestimmung des letzteren leicht Unterkühlung eintreten kann, ohne dass es zum Erstarren kommt, wodurch alsdann fehlerhafte Resultate erhalten werden. Man wird also nur in besonderen Fällen die Ermittlung des Erstarrungspunktes vornehmen, z. B. bei Oelen.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes kann mit um so grösserer Genauigkeit vorgenommen werden, je mehr Substanz angewendet wird, da durch die vollständige Umhüllung der Quecksilberkugel mit Substanz die Einflüsse von Strahlung und Leitung ziemlich vermieden werden. Selbstverständlich ist dabei die Länge und die Temperatur des herausragenden Fadens in entsprechender Weise zu berücksichtigen.

Für gewöhnlich genügt die Anwendung geringerer Substanzmengen. Namentlich in den Fällen, wo nur wenig Substanz vorhanden ist, wird

³⁾ R. Demerliac, Compt. rend. **122**, 1117, 1896; **124**, 75, 1897.

man Kapillarröhrchen verwenden, die an einem Ende zugeschmolzen sind, und die mit etwas Substanz angefüllt werden, deren Menge zur bequemen Beobachtung hinreicht. Alsdann befestigt man das Kapillarröhrchen an einem Thermometer mit Hilfe eines Stückchen Gummischlauches oder eines Platindrahtes oder der Adhäsionskraft der Substanz des Flüssigkeitsbades. Die Befestigung ist der Art, dass Substanz und Thermometerkugel sich in gleicher Höhe befinden.

Hierauf führt man das Thermometer und das Kapillarröhrchen in ein Flüssigkeitsbad, dessen Siedetemperatur aber oberhalb des zu erwartenden Schmelzpunktes der zu untersuchenden Substanz liegt. Man kann als Badflüssigkeit Wasser, concentrirte Schwefelsäure, Glycerin, Vaseline, Paraffin u. s. w. anwenden. Während der Beobachtung muss mit Hilfe eines Rührers stark gerührt werden, damit Thermometerkugel und Kapillarröhrchen gleichmässig erwärmt werden.

Die Schnelligkeit der Temperatursteigerung richtet sich ganz nach der betreffenden Substanz. Im allgemeinen empfiehlt sich ein nicht zu rasches Ansteigenlassen der Temperatur. In bestimmten Fällen z. B. bei der Ermittlung des Schmelzpunktes der *Osazone* ist eine rasche Steigerung der Temperatur nothwendig, da hierbei nur unter diesen Umständen übereinstimmende Resultate erhalten werden können. Mitunter muss man, um vergleichbare Werthe zu erzielen, die betreffende Substanz erst kurz vor der Erreichung des Schmelzpunktes in die Heizflüssigkeit eintauchen lassen.

Neben dieser einfachen Methode, die als Heizbad ein Bechergläschen oder ein Kölbchen benutzt, und bei der bei genauen Messungen die Temperatur des herausragenden Fadens berücksichtigt werden muss, existirt noch eine ganze Reihe von Vorschlägen über die Art der Ausführung der Schmelzpunktsbestimmung.

Jedenfalls ist es sehr empfehlenswerth, immer nur korrigirte Beobachtungen wiederzugeben, damit auch endlich bei diesen Bestimmungen nur eindeutige Resultate in die Litteratur übermittelt werden, was vom wissenschaftlichen wie auch vom praktischen Standpunkte sehr zu begrüssen wäre.

H. Landolt¹⁾ hat Versuche über die verschiedenen Methoden zur Schmelzpunktsbestimmung gemacht, zu dem Zwecke, zu ermitteln, bis zu welcher Genauigkeitsgrenze sich die Schmelz- und Erstarrungstemperaturen organischer Körper bei Anwendung verschiedener Methoden und Vornahme exakter thermometrischen Messungen feststellen lassen.

Es kamen folgende Methoden zur Prüfung:

1. Schmelzen und Erstarrenlassen grösserer Mengen Substanz mit direkt in dieselbe eingetauchtem Thermometer.

1) H. Landolt, Beibl. Ann. Phys. Chem. Ztg. **13**, R. 237, 1889.

2. Erhitzen der Substanz in Kapillarröhrchen verschiedener Form.

3. Die elektrische Methode von J. Löwe¹⁾ mit ihren Abänderungen.

Als Untersuchungsobjekte dienten Anethol, Naphtalin, Mannit und Anthracen. Folgende Resultate wurden erhalten:

1. „Die Methode des Schmelzens oder Erstarrenlassens grösserer Mengen Substanz mit direkt in dieselbe eingetauchtem Thermometer liefert stets sehr übereinstimmende Zahlen, und sie muss als die einzige bezeichnet werden, welche zu sicheren Resultaten führt. Hierfür ist aber stets die Anwendung von mindestens 20 g des Körpers nöthig. Bei Benutzung grösserer Quantitäten lässt sich im allgemeinen die Temperatur der Erstarrung leichter als die der Schmelzung ermitteln.“

2. „Die Schmelzpunktsbestimmungen durch Erhitzen der Substanz in verschiedenartigen Kapillarröhrchen können unter einander erheblich abweichen. Bisweilen fallen dieselben mit dem richtigen Werthe zusammen, meist aber sind die erhaltenen Resultate zu hoch, namentlich bei Anwendung enger Röhrchen.“

3. „Die elektrische Methode (Erwärmen eines mit der Substanz überzogenen Platindrahtes im Quecksilberbade, bis durch Abschmelzen Kontakt der Metalle entsteht und dadurch ein Strom geschlossen wird), giebt ebenfalls wenig übereinstimmende und leicht zu hohe Schmelzpunkte. Sicherlich spielt hier die Zähigkeit der geschmolzenen Masse auch eine gewisse Rolle.“

Weitere ausführliche Beschreibungen der Methoden finden sich bei W. Vaubel: „Die physikalischen und chemischen Methoden der quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen“, Berlin 1902.

Volumänderungen beim Erstarren und Erstarrungskurven.

Man kann die bei der Erstarrung eines geschmolzenen Körpers auftretenden Temperaturänderungen bzw. Volumänderungen mit Hilfe des Thermometers bzw. Dilatometers verfolgen. Obwohl die Anwendung eines Thermometers zu fehlerhaften Resultaten führen kann, so ist sie doch bedeutend leichter ausführbar als die dilatometrische Methode, und jedenfalls giebt sie für den betreffenden Körper

¹⁾ J. Löwe, vgl. Zeitschr. analyt. Ch. **11**, 211, 1872; Muter, The Analyst. **15**, 85, 1891.

gut charakterisirende Resultate. Sie gestattet auch häufig eine Kontrolle der in der Litteratur verschieden angegebenen Schmelzpunkte.

Br. Pawlewski¹⁾ verfuhr bei den von ihm angestellten Beobachtungen folgendermassen: 5g der untersuchten Substanz wurden in eine Röhre gebracht, welche in einer zweiten derartig angebracht war, dass zwischen den Wänden derselben ein Luftraum entstand. In die in der inneren Probirröhre befindliche Substanz wurde ein genaues Thermometer eingetaucht; die äussere Probirröhre wurde auf einem Drahtnetz mittels eines Bunsenbrenners langsam erwärmt bis zur Schmelzung der Substanz und Erhöhung der Temperatur um 20—40° über den Schmelzpunkt; hierauf wurde in Intervallen von je 20 Sekunden die Temperatur in der erhitzten Masse abgelesen.

Die auf diese Weise für einen und denselben Körper erhaltenen Erstarrungskurven decken sich in bestimmten Temperaturgrenzen vollkommen, wenn sich der Körper bei der Schmelztemperatur nicht zersetzt oder eine tiefere Umwandlung erfährt.

Folgende Tabelle giebt ein Bild von der Art der Beobachtungen. Der Koeffizient bei einigen Zahlen der Tabelle zeigt an, dass die betreffende Zahl so viele Male wiederholt werden muss, als der Koeffizient Einheiten enthält, dass sich also die Temperatur bei dieser Zahl $20 \times (n-1)$ Sekunden hält, da die Beobachtungen in Intervallen von je 20 Sekunden gemacht wurden.

In den folgenden Figuren bedeuten die Abcissen OX die Zeit, die Ordinaten OY die Temperatur; t' bezeichnet die Schmelztemperatur des gegebenen Körpers, die auf gewöhnliche Art in Kapillarröhrchen bestimmt oder direkt aus der chemischen Litteratur entnommen wurde.

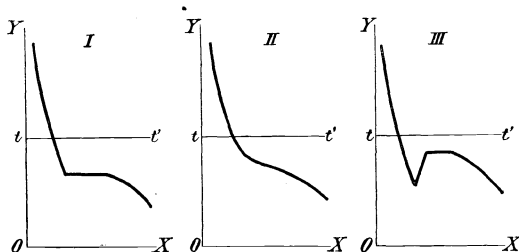


Fig. 22.

Am häufigsten beobachtet man an organischen Körpern die Kurven I und III seltener II. Einige besondere Fälle, die von den Kurven I, II und III abweichen, sind vorläufig übergangen worden.

1) Br. Pawlewski, Ber. **33**, 3727, 1900.

Tabelle.

A. p. Chlornitrobenzol. E. m. Chlornitrobenzol.
 B. β Naphtylamin. F. α Naphtylamin.
 C. Kampheroxim. G. Vanillin.
 D. Anissäure H. Phtalid.

Kurve I.		Kurve II.		Kurve III.							
A.	B.	C.	D.	E.		F.		G.	H.		
98,5	126,0	141,2	204,0	50,3	27,8	43,1 ³	60,0	32,5	101,0	91,6	
93,5	121,0	137,3	196,0	48,7	27,5	43,0 ²	58,2	32,0	97,2	88,0	
89,4	116,5	133,4	188,5	47,4	27,1	42,8 ²	56,4	31,5	93,8	84,5	
86,5	113,0	130,0	184,5	46,0	26,8	42,7 ²	55,0	30,8	90,5	81,1	
83,4	110,3	126,7	182,5	44,5	26,5	42,6	53,2	30,3	87,3	78,0	
82,5	109,0	124,3	180,6	42,4	26,1	42,5	52,0	30,0	84,3	75,2	
82,5	108,0	122,2	180,2	42,0	25,7	42,3	50,5	29,5	81,4	72,3	
82,0 ⁷	107,7	120,5	179,7	41,0	25,5	42,2	49,1	29,1	78,8	70,0	
81,8	107,5	119,3	179,2	40,0	25,3	42,0	47,7	28,7	76,0	67,5	
81,7	107,2	118,0	178,3	39,0	25,1	41,8	46,5	29,2	73,8	65,2	
81,7	107,0 ⁴	117,1	176,5	38,0	25,0	41,7	45,2	37,0	71,5	63,0	
81,6	106,8 ²	116,2	173,0	37,0	24,7	41,5	44,1	45,0	69,2	61,2	
81,4	106,7 ²	115,3	167,0	36,4	24,5	41,4	43,0	46,5	67,2	59,5 ²	
81,3	106,6 ²	114,7	158,0	35,5	24,3	41,2	42,0	47,0	66,2	64,6	
81,0	106,5	114,0	150,0	34,8	24,1	41,0	40,1	47,2 ²	63,5 ²	68,2	
80,5	106,0	113,1	141,5	34,0	23,8	40,7	39,3	47,3	67,0	69,8	
80,0	105,5	112,2	134,3	33,5	23,5	40,5	38,5	47,4 ⁷	73,5	70,2	
79,2	104,7	111,2	127,5	32,7	23,2	40,2	37,7	47,3 ²	77,3	70,3	
78,3	103,2	110,2	121,0	32,2	23,2	40,0	37,0	47,0	78,5	70,5 ⁵	
76,7	101,2	109,3	115,0	31,6	23,0	39,6	36,1	46,9	79,1	70,4 ²	
74,8	97,5	108,3	110,0	30,5	23,0	39,2	35,5	46,7	69,2	70,3	
73,0	92,5	107,4	104,2	30,0	22,8	38,8	35,0	46,5	79,1	70,1	
70,6	88,0	106,7	99,7	29,5	43,2	38,5	34,2	46,5	79,0	70,0 ²	
68,4	84,0	106,2	95,2	29,0	43,2	38,0	33,6	46,2	78,8	69,8	
65,5	82,0	105,3	90,7	28,7	43,2 ¹⁹	37,5	33,0	45,9	78,6	69,6	

Zum Typus der Kurve I gehören folgende Körper: p-Dichlorbenzol, p-Dibrombenzol, p-Chlornitrobenzol, p-Nitrophenol, p-Toluidin, ω -Dichlorxylol, m-Nitranilin, Triphenylmethan, Diphenyl, Naphtalin, Acenaphten, Stearinsäure, Phenyllessigsäure, Brenzkatechin, Benzamid, Methyl-oxalat, Azobenzol, Formanisidin, Acetanilid, Diphenylamin, β -Naphtol, β -Naphtylamin u. s. w.

In den Typus der Kurve II müssen folgende Körper eingereiht werden: Kampheroxim, Benzylanilin, Guajakol, Anissäure.

Zu dem Typus der Kurve III gehören die Körper: Benzyl, Benzoin, Benzylidenaceton, Monochloressigsäure, m-Nitrochlorbenzol, Chloralhydrat, p-Chloranilin, p-Toluonitril, α -Naphtylamin, Vanillin, Kumarin, Phenol, Phtalid, Formanilid, Resorein, Nitrophenylamin, Acetyldiphenylamin u. s. w.

Von mir seien noch zugeführt zu Klasse III folgende, deren Verhalten ich bei der Gefrierpunktmethode beobachtete: Wasser, Anilin, Nitrobenzol.

Die Ueberkältung kann zuweilen beträchtliche Grösse zeigen, so z. B. bei Kumarin 4° , Phtalid $11,0^{\circ}$, Resorcin $12,2^{\circ}$, Benzoin $15,2^{\circ}$ Vanillin $15,6^{\circ}$, α -Naphtylamin $18,7^{\circ}$, Benzyl $34,1^{\circ}$, Acetyldiphenylamin $41,5^{\circ}$ u. s. w.

Krystallisationskerne in unterkühlten Flüssigkeiten.

Ueber die Abhängigkeit der Zahl der Kerne, welche sich in verschiedenen unterkühlten Flüssigkeiten bilden, von der Temperatur hat G. Tammann¹⁾ eine Arbeit veröffentlicht. Seine Ausführungen, die ich zum Theil wörtlich wiedergebe, sind folgende:

„Befindet sich eine Flüssigkeit in Berührung mit Krystallen, aus denen dieselbe durch Schmelzen entstanden ist, so werden unterhalb einer bestimmten Temperatur die Krystalle wachsen, oberhalb derselben sich verkleinern. Diejenige Temperatur, bei welcher die Aenderung des Volumens mit der Zeit für beide Phasen Null wird, bezeichnet man als Schmelzpunkt oder Krystallisationspunkt. Bei vollständiger Abwesenheit der krystallisirten Phase kann man ein begrenztes Flüssigkeitsvolumen längere oder kürzere Zeit bei Temperaturen unterhalb ihres Krystallisationspunktes erhalten, ohne dass spontan in derselben sich auch nur ein Krystall bildete. In sehr grossen Flüssigkeitsvolumen wird dagegen im Laufe bedeutender Zeiträume die Krystallisation immer spontan an einem oder mehreren Punkten eintreten. Der Uebergang aus dem flüssigen in den krystallinischen Zustand bei ursprünglicher Abwesenheit von Krystallen beginnt immer nur an einzelnen Punkten, nie verwandeln sich erheblichere Massen der Flüssigkeit momentan in einen Krystall. Mit wachsender Unterkühlung wächst anfänglich die Zahl der Punkte, von denen aus Krystallisation eintritt, erreicht ein Maximum und nimmt ferner bei weiter wachsender Unterkühlung ab.“

„In der Regel scheiden sich aus den Flüssigkeiten mehrere polymorphe Arten von Krystallen ab, und von jeder Art besitzt die Zahl der Kerne ein Maximum. Auch die weitere Entwicklung der spontan entstehenden Kerne ist eine verschiedene: Gewöhnlich bilden sich Kugeln aus vielen feinen concentrischen Nadeln; manchmal sind einzelne Nadeln gröber, die Kugel erhält dann ein morgensternähnliches Aussehen; in manchen Fällen entstehen statt der Nadeln sternförmige Gebilde aus einzelnen Säulchen oder endlich isolirte regelmässige Krystalle. Die Zahl dieser Kerne bedingt die Geschwindigkeit, mit welcher eine unterkühlte

1) G. Tammann, Zeitschr. physik. Ch. **25**, 441, 1898.

Flüssigkeit krystallisirt, wenn auch nicht ausschliesslich; die Krystallisationsgeschwindigkeit, d. h. die Geschwindigkeit, mit welcher die Krystallisation an der Grenze der beiden Phasen sich fortpflanzt, ist von nicht minder wesentlicher Bedeutung. Tammann stellte sich die specielle Aufgabe, die Abhängigkeit der Kernzahl von der Temperatur zu ermitteln, um zu entscheiden, ob es möglich ist, jeden beliebigen Stoff soweit zu unterkühlen, dass seine Viskosität, welche mit sinkender Temperatur zunimmt, die Grössenordnung derjenigen von Krystallen annimmt, so dass man die so unterkühlte Flüssigkeit für einen sogenannten amorphen festen Stoff erklären würde. Besitzen die Kernzahlen in Abhängigkeit von der Temperatur ein Maximum, und bilden sich bei Temperaturen unterhalb jenes Maximums, bei denen die Krystallisationsgeschwindigkeit schon gering geworden ist, nur wenige Kerne, so wird man bei genügend schneller Abkühlung jede Flüssigkeit in ein Temperaturgebiet geringer Kernzahl und geringer Krystallisationsgeschwindigkeit bringen und in diesem die Flüssigkeit als Glas kürzere oder längere Zeit erhalten können. Kühlt man das Glas noch tiefer ab, so kann man möglicherweise in ein Zustandsgebiet gelangen, in welchem das Glas stabiler ist als eine oder mehrere der polymorphen Krystallformen.“

Die Versuche über die Abhängigkeit der Kernzahl von der Temperatur und die Beeinflussung der Abhängigkeit von einer ganzen Reihe äusserer Momente wie Expositionszeit, Flüssigkeitsvolum, Reihenfolge von Temperaturänderungen, Zusätze von löslichen Stoffen und unlöslichen Pulvern wurden zunächst an Betol und Piperin eingehend ausgeführt. Ausserdem wurden noch einige andere Stoffe etwas genauer auf ihre Kernzahlen untersucht und die Maxima derselben für Allylthioharnstoff, Chinasäure, Chloralurethan, Cinchonidin, Dulcit, Mannit, Narkotin, Rechtskamphersäure, Resorcin, Santonin und Vanillin bestimmt. Hieran schlossen sich Abkühlungsversuche mit ca. 140 Stoffen, welche oberflächlich auf ihre Fähigkeit sich unterkühlen zu lassen, geprüft wurden. Von den im ganzen 153 Stoffen lassen sich 22 oder 14 % nicht unterkühlen, während 59 oder über $\frac{1}{3}$ aller untersuchten nach schneller Unterkühlung als Gläser, sogen. amorphe Stoffe, erhalten werden konnten. Nimmt man an, dass die angewandte Art der Abkühlung nicht die möglichst schnellste gewesen ist, so wird man wohl die Möglichkeit zugeben müssen, alle Stoffe in Gläser überführen zu können.

Die Hauptergebnisse der Untersuchung sind in folgenden Sätzen wiedergegeben:

1. Die Zahl der Punkte, von denen aus die Krystallisation in einer unterkühlten Flüssigkeit vor sich gehen kann, ist im Vergleich zu der Anzahl der vorhandenen Molekeln ausserordentlich gering. Dieselbe beträgt wohl höchstens 1000 pro Minute im mm^3 .

2. Jene Kernzahl wächst immer mit steigender Unterkühlung bis zu einem Maximum an und nimmt dann in ziemlich symmetrischer Weise wieder ab.

3. Die Kernzahl ist ausserordentlich empfindlich gegen fremde Zusätze, sowohl lösliche als auch unlösliche, welche auf die Kernzahl sowohl vergrössernd als auch vermindernd wirken können.

4. Die Temperatur des Maximums der Kernzahl wird durch geringe Quantitäten von Zusätzen nur wenig verändert.

5. Aus erheblich unterkühlten Flüssigkeiten bilden sich in der Regel mehrere polymorphe Kerne. Geringe Zusätze fremder Stoffe können die Kernzahl einer der Modifikationen zum Verschwinden bringen, die einer andern erheblich vermehren. Die Frage, in wie viel Formen ein Stoff im Maximum krystallisiren kann, wird daher nie endgiltig zu entscheiden sein; es sei denn, dass der Stoff in allen möglichen Formen bekannt sei.

6. Die Maxima der Kernzahlen liegen immer in dem Temperaturintervall, innerhalb dessen die Krystallisationsgeschwindigkeit mit fallender Temperatur abnimmt.

7. Häufig erscheinen zwei, auch mehrere verschiedene Modifikationen gleichzeitig bei derselben Temperatur.

8. Häufig liegt das Maximum der stabileren Form bei Temperaturen unterhalb der Temperatur des Maximums der weniger stabilen Form. Doch kommt auch die umgekehrte Lage der Maxima vor.

9. Von 150 Stoffen wurden reichlich 50 nach schneller Abkühlung als Gläser, als unterkühlte Flüssigkeiten hoher Viskosität erhalten. Es ist wahrscheinlich, dass bei genügend schneller Abkühlung alle Stoffe amorph, glasig erhalten werden können. Bei Temperaturen oberhalb des zweiten Schmelzpunktes werden diese Gläser weniger stabil sein als die betreffenden krystallisirten Modifikationen, unterhalb desselben aber werden die Gläser stabiler sein.

10. Die Möglichkeit jeden Stoff als stark unterkühlte Flüssigkeit hoher Viskosität darzustellen, erweitert das der Untersuchung von Flüssigkeitseigenschaften bisher zugängliche Gebiet.

11. Die angeführten Beobachtungen führen zu einem vom Zufall weniger abhängigen Verfahren zur Darstellung verschiedener polymorphen Modifikationen, welches in folgendem besteht: Man unterkühlt die Schmelze des betreffenden Stoffes in einer dünnwandigen Kapillare bis zum Auftreten der Kerne der gewünschten Modifikation, zerschneidet dann an der Stelle, bei der sich der Kern befindet, das Röhrchen und impft mit dem freigelegten Kerne die grössere Menge der Schmelze, welche auf einer Temperatur erhalten wird, bei welcher keinerlei Kerne sich bilden, und welche unterhalb des Schmelzpunktes der in Frage kommenden Modifikation liegen muss.

6. Verdampfen und Sieden.

Allgemeines.

Bereits unter gewöhnlichen Umständen, d. h. bei Atmosphärendruck und bei 0° C. zeigen flüssige Körper eine mehr oder weniger grosse Dampfspannung. Selbst feste Körper sind hiervon nicht ausgeschlossen, nur ist die Dampfspannung bei diesen häufig eine so minimale, dass sie mit den gewöhnlichen Beobachtungsmitteln kaum oder gar nicht nachgewiesen werden kann. Diese Dampfspannung wird natürlich dadurch bedingt, dass bei der herrschenden Temperatur fortgesetzt grössere oder geringere Mengen aus dem festen oder flüssigen Zustand in den Gaszustand übergehen.

Mit Erhöhung der Temperatur wird die Menge der übergehenden Theilchen, d. h. der verdampfenden Theilchen grösser; der Dampfdruck erhöht sich dementsprechend. Alsdann tritt ein Punkt ein, bei dem sämtliche zugeführte Wärme nur noch dazu dient, Flüssigkeitstheilchen in den Dampfzustand überzuführen. Die auf die Gewichtseinheit bezogene und speciell nur für die Umwandlung in Dampf verwendete Wärmemenge heisst die Verdampfungswärme. Legt man das Grammmolekül zu Grunde, so erhält man die molekulare Verdampfungswärme. Der Punkt, bei dem die zugeführte Wärme nur zum Verdampfen, nicht mehr aber zur Erhöhung der Temperatur verwandt wird, heisst der Siedepunkt, und der entsprechende Vorgang heisst das Sieden.

Bei der Verdunstung kommen in Frage die Gefässform, das Gefässmaterial, die physikalischen Verhältnisse, die stoffliche Natur der verdampfenden Flüssigkeit, das Gas, in dem die Verdampfung stattfindet.¹⁾ Mitunter werden bestimmte Kondensations- und Verdampfungshöfe beobachtet.²⁾

Unter Zugrundelegung eines Carnot'schen Kreisprocesses wurde von Clapeyron im Jahre 1834 für den Verdampfungsprocess folgende Gleichung abgeleitet:

$$\frac{d p}{d T} = \frac{(V \cdot W)}{(V - V_1) T}$$

Hierin bedeuten $V W$ die Verdampfungswärme, p das Gewicht, T die absolute Temperatur, V und V_1 die Volumina eines Grammes des Dampfes bezw. der Flüssigkeit. Durch Multiplikation des Zählers und Nenners mit M dem Molekulargewicht, erhält man:

$$\frac{d p}{d T} = \frac{M (V W)}{M (V - V_1) T}$$

1) Vgl. hierzu C. Schall, Zeitschr. physik. Ch. 8, 158, 1891; L. Kossakowsky, ibid. 8, 165, 141, 1891.

2) Beyerink, ibid. 9, 264, 1892; O. Lehmann, ibid. 9, 671, 1892.

Vernachlässigt man das Molekularvolum der Flüssigkeit $M V_1$ gegenüber dem des Dampfes, so erhält man:

$$\frac{d p}{d T} = \frac{M (V W)}{M V T}.$$

Dividirt man beiderseits noch mit p , so ergibt sich:

$$\frac{d p}{p d T} = \frac{M (V W)}{M V p T},$$

und setzt $M V p = p v = R T$, so erhält man:

$$\frac{d \ln p}{d T} = \frac{(M V W)}{R T^2}.$$

Nach G. Hinrichs¹⁾ kann der Siedepunkt als einfache Funktion des Logarithmus der Atomgewichte angesehen werden.

Indem wir das Gay-Lussac-Mariotte'sche Gesetz als bei der Siedetemperatur geltend ansehen, ergibt sich folgende Beziehung²⁾ zwischen V dem Volum des gesättigten Dampfes, m dem Molekulargewicht, T der absoluten Siedetemperatur, p dem Dampfdruck und $\frac{B}{p}$ einer gemeinsamen Konstanten, welche bei passender Wahl auch gleich 1 gemacht werden kann:

$$p V = \frac{B T}{m}; m V = \frac{B T}{p}.$$

Demgemäss ist der absolute Siedepunkt ein Maass für das Molekularvolum des gesättigten Dampfes beim Druck einer Atmosphäre.

„Allerdings liegen keine genauen Beobachtungen der Volume der gesättigten Dämpfe vor; Regnault aber hat bei verschiedenen Dämpfen die Spannungen bestimmt, und mit Hilfe der Spannungskurve kann man das Volum berechnen, wenn die latente Dampfwärme bekannt ist. In folgender Tabelle sind die von Zeuner in seinen „Grundzügen der mechanischen Wärmetheorie“ auf diese Weise berechneten Volume zusammengestellt. Wie man sieht, beträgt die grösste Abweichung der gemeinsamen Konstante von dem Mittelwert nur 2 0/0.

Substanz	m.	V. pro 1 g.	T.	$\frac{1000 T}{mV}$.
Wasser,	18	1650,4	373,0 ⁰	12,56
Aether,	74	339,8	308,0	12,26
Alkohol,	46	630,3	351,3	12,12
Aceton,	58	471,0	329,3	12,06
Chloroform,	119,4	226,7	333,2	12,31
Chlorkohlenstoff,	153,8	180,7	349,5	12,58
Schwefelkohlenstoff,	76	336,4	319,3	12,44
Mittel				12,34.

1) G. Hinrichs, Zeitschr. physik. Ch. 8, 229, 340, 680, 1891.

2) C. M. Guldberg, Zeitschr. physik. Ch. 5, 379, 1890.

Verdampfungswärme.

Die Verdampfungswärme kann berechnet werden

a) nach der Formel von Arrhenius bezw. Beckmann,

$$d = 0,02 \frac{T^2}{\varrho},$$

worin d die molekulare Siedepunktserniedrigung, T die absolute Temperatur und ϱ die Verdampfungswärme bedeuten.

Dieselbe ist bereits in Bd. I, S. 360, 361 und 414 ausführlich besprochen worden.

b) nach der Formel von Clausius.

Die von Clausius gegebene Gleichung lautet:

$$\varrho = T \frac{d p}{d T} (v_1 - v_2).$$

Hierin bedeuten T den absoluten Siedepunkt, $\frac{d p}{d T}$ die Zunahme des Dampfdrucks bei Erhöhung der Siedetemperatur und v_1 und v_2 die spezifischen Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit beim Siedepunkt. Unter Vernachlässigung¹⁾ des relativ kleinen Werthes v_2 , und indem man für v_1 den Werth $= \frac{V_1}{M} = \frac{R T}{p m}$ einsetzt, erhält man $\varrho = 1,98 \frac{T^2 d p}{p M d T}$.

Hierin bedeuten V_1 das Molekularvolum und M das Molekulargewicht im Gaszustande.

c) Nach der Troutonschen Regel.

Dieselbe wird durch die Formel ausgedrückt:

$$\frac{m \varrho}{T} = 20,63.$$

Hierbei ist ϱ die Verdampfungswärme bei der normalen Siedetemperatur T , und m ist das Molekulargewicht im flüssigen Zustande.

„Diese Gleichung erhält man aus derjenigen von Clausius durch einfache Integration, indem man für p den Werth für den normalen Druck einsetzt. Bedingung hierbei ist aber die Konstanz des Molekulargewichts beim Uebergang vom gasförmigen zum flüssigen Zustande. Aendert sich das Molekulargewicht, so ist, wie dies früher zuerst von Linebarger und dann von J. Traube²⁾ gezeigt wurde, $\frac{m \varrho}{T} >$ oder $< 20,63$, je nach

1) Vgl. W. Nernst, Theor. Ch. p. 50, 893; J. Traube, Ber. **31**, 1562, 1898.

2) J. Traube, Ber. **30**, 269, 1897; **31**, 1562, 1898.

dem Grade des Zerfalls, welchen die associirten Molekeln der Flüssigkeit bei dem Uebergang in den Gaszustand erleiden.“

„Die Gleichungen von Clausius und Trouton führen hiernach zu übereinstimmenden und annähernd richtigen Werthen der Verdampfungswärme, sofern die Molekulargewichte im gasförmigen und Flüssigkeitszustande dieselben sind; andernfalls führt die Gleichung von Trouton zu stark abweichenden und unrichtigen Werthen, während die Gleichung von Clausius auch dann eine gute Uebereinstimmung ergibt.“

In der folgenden Tabelle giebt J. Traube die nach Clausius Gleichung berechneten Werthe der Verdampfungswärme einiger Elemente zusammengestellt mit einigen direkt beobachteten Werthen, sowie mit den nach Trouton's Regel unter der Annahme berechneten Werthen, dass die Molekeln jener Elemente im flüssigen Zustande dasselbe Molekulargewicht haben wie im Gaszustande. Unter m sind die Molekulargewichte aufgeführt. In der letzten Spalte finden sich die Werthe $\frac{m\varrho}{T}$ der Trouton'schen Gleichung, indem für ϱ die Werthe nach Clausius sowie die direkt beobachteten Werthe eingesetzt wurden.

	ϱ nach Clausius in Cal.	ϱ nach Trouton in Cal.	ϱ direkt gemessen.	m .	$\frac{m\varrho}{T}$.
Brom	46,7	43,3	43,69 (für $t = 61,55^\circ$)	$2 \times 79,8$	22,5; 21,0
Jod	34,9	37,3	—	$2 \times 126,5$	19,4
Zink	390,1	383,1	—	$1 \times 65,1$	21,0
Kadmium	209,6	191,9	—	$1 \times 111,6$	22,5
Quecksilber . . .	69,0	65,1	62,0 (für $t = 350^\circ$)	$1 \times 199,7$	21,5; 19,6
Wismuth	201,6	190,4	—	$1 \times 208,4$	21,8
Schwefel	339,6	—	362,0 (für $t = 316^\circ$)	$2 \times 32,0$	30,2

„Mit Ausnahme des Schwefels folgen sämmtliche Elemente, wie die letzte Kolumne lehrt, dem Trouton'schen Gesetze. Die Elemente Br, J, Zn, Cd, Hg und Bi haben daher im gasförmigen und flüssigen Zustande dasselbe Molekulargewicht.“

Die Verdampfungswärme setzt sich aus drei Faktoren zusammen. Einmal kommt die Arbeit in Betracht (I), welche zur Ueberwindung des Atmosphärendrucks geleistet werden muss, wenn der betreffende Körper in Dampfform übergeht. Der zweite Theil (II) dient zur Uebertragung einer gesteigerten Bewegung, wie sie die Existenz im Dampfzustande

gegenüber dem im Flüssigkeitszustande erfordert und der dritte Faktor (III) wird verbraucht zur Zerlegung von etwa vorhandenen Komplexen in Einzelmoleküle. Faktor I und II sind immer in der Verdampfungswärme enthalten, Faktor III nur unter den betreffenden Verhältnissen¹⁾.

Die für die Ueberwindung des Atmosphärendrucks zu leistende Arbeit (I) lässt sich leicht bestimmen²⁾. „Die Arbeit bei der Ausdehnung eines Körpers ist nämlich gegeben durch das Produkt $p \Delta v$, wo p der Druck und Δv die Zunahme des Volums ist. Für eine Gasmenge, welche einem Grammmolekülgewicht entspricht, ist der Werth des Produktes für die Volumzunahme von 0° auf 1° oder die Grösse $\alpha p_0 v_0 = 84688 \text{ Grm.-Cm}$ in Gewichtsmaass oder 2 cal. in Wärmemaass. Da nun in der bekannten Gasgleichung $p v = RT$ die Grösse $R = \alpha p_0 v_0$ ist, so folgt, dass im Wärmemaass $p v = 2 T \text{ cal.}$ zu setzen ist. Das Produkt $p v$ stellt die gesammte äussere Arbeit dar, welche zu verrichten ist, wenn ein Gas aus flüssigen oder festen Stoffen, deren Volum gegen das des Gases verschwindend klein ist, entsteht. Es ist von dem Drucke unabhängig, da nach dem Boyle'schen Gesetz das Produkt $p v$ bei gegebener Temperatur konstant ist, und wächst, wie aus der Formel $p v = 2 T$ ersichtlich, proportional der absoluten Temperatur.“

Die Trouton'sche Regel besagt nun $(MVW) = 18,7 T$ für das einatomige Quecksilbermolekül.

Bezeichnen wir mit $(MVW)_1$ den ersten Theil der gesammten molekularen Verdampfungswärme und mit $(MVW)_2$ den zweiten, so ergibt sich folgende Gleichung für die Körper, bei denen die Molekulargrösse im gasförmigen und flüssigen Zustand die gleiche ist,

$$\begin{aligned} (MVW) &= (MVW)_1 + (MVW)_2 = 18,7 T \\ &= 2 T + 16,7 T \text{ für einatomige Gase}^3). \end{aligned}$$

Für zweiatomige Gase ergibt sich im Durchschnitt der Werth 22,5. Wir haben also

$$MVW = 2 T + 16,7 T + \frac{16,7 \cdot 2^2 T}{10} = 25,38 T.$$

Im Durchschnitt wurden gefunden 22,5 T.

Falls diese Regel auch für mehratomige Gase gilt, können wir noch folgendes ableiten.

Für vieratomige Gase (P_4, As_4, Sb_4) ergibt sich die Gleichung:

$$MVW = 2 T + 16,7 T + \frac{16,7 \cdot 4^2}{10} T = 25,38 T.$$

1) Vgl. W. Vaubel, Journ. pr. Ch. **57**, 338, 1898. Bd. I, S. 364 u. f.

2) W. Ostwald, Allg. Ch. **1**, 346.

3) Vgl. W. Vaubel, Journ. pr. Ch. **57**, 341, 1898.

Für achttatomige Gase (S_8) ergibt sich die Gleichung:

$$M V W = 2T + 16,7 T + \frac{16,7 \cdot 8^2}{10} T = 126,40 T.$$

Unter Zugrundelegung von 97672 cal. als Verdampfungswärme für den Schwefel (S_8) ergibt sich somit:

$$97672 = x T = x 721; x = 135,5 \text{ statt } 126,40.$$

Ein Theil der Verdampfungswärme wird also beim Schwefel zur Zerlegung grösserer Komplexe verwendet oder eventuell zur Ueberwindung der Kohäsion.

Aehnliche Werthe, wie für die Verdampfungswärme von Flüssigkeiten sich aus der Trouton'schen Regel ergeben, konnte Le Chatelier¹⁾ nachweisen, wenn man die Dissociationswärme von Molekular- und ähnlichen Verbindungen wie von festen Ammoniakverbindungen, von Palladiumwasserstoff, Calciumkarbonat, Iridiumdioxid, Tricyan oder Calciumhydroxyd durch die Temperatur dividirt, bei der der Dissociationsdruck eine Atmosphäre beträgt. Die Konstante der Le Chatelier'schen Regel ist etwa 30. Dieselbe fällt aber mit der von Trouton zusammen, wenn man berücksichtigt, dass in der Dissociationswärme nicht nur die Verdampfungswärme des gasförmig abgespaltenen Stoffes enthalten ist, sondern auch seine Verflüssigungswärme und die Wärme, die bei der Verbindung der festen Dissociationsprodukte, z. B. Chlorsilber mit Ammoniak frei wird.

Eine Ableitung der Trouton'schen Regel giebt C. M. Guldberg²⁾. Aus der allgemeinen Zustandsgleichung leitet man die Gleichung her

$$\frac{mQ}{T_1} = \psi \left(\frac{T}{T_1} \right),$$

worin T den Siedepunkt, T_1 die kritische Temperatur, beide in absoluter Zählung, und ψ eine noch unbekannte Funktion bedeuten. Nun hat sich aus dem Vergleich der Werthe für T und T_1 ergeben, dass T_1 durchschnittlich $= \frac{2}{3}$ ist. Bei Vergleichung verschiedener Flüssigkeiten findet man durch graphische Interpolation

$$\psi \left(\frac{2}{3} \right) = 14,$$

und folglich gilt bei dem Siedepunkt angenähert

$$\frac{mQ}{T_1} = \psi \left(\frac{2}{3} \right) = 14,$$

und hieraus folgt durch Einsetzen von $\frac{T}{T_1} = \frac{2}{3}$

$$\frac{mQ}{T} = 21.$$

1) Le Chatelier, Compt. rend. **104**, 536, 1887; De Forcrand, ibid. **132**, 879, 1901; Chem. Centralbl. 1901, I, 1032.

2) C. M. Guldberg, Zeitschr. physik. Ch. **5**, 376, 1890.

d) Aus der Arbeitsleistung beim Zusammenpressen des Dampfes.

H. Crompton¹⁾ berechnet auf Grund der beim Zusammenpressen eines verdünnten Dampfes geleisteten Arbeit, — vom Volum V_0 auf das Volum v_0 , welches der Dampf als Flüssigkeit einnehmen würde, falls er während der Kompression dauernd dem Gasgesetze $P V = R T$ gehorcht, — für die latente Verdampfungswärme die Formel:

$$M V W = 2 R T \log \frac{V_0}{v_0}.$$

An den von Cailletet und Mathias mit CO_2 , N_2O und SO_2 angestellten Beobachtungen zeigt er, dass diese Formel für weite Veränderungen der Temperatur und des Druckes gültig ist. Die berechneten Werthe sind meist 5—10% höher als die beobachteten, da ein gesättigter Dampf meist eine etwas höhere Dichte hat, als dem normalen Molekulargewicht entspricht. Bei einigen Verbindungen, besonders Fettalkoholen, sind dagegen infolge der Bildung von Molekulargregaten bei der Verflüssigung die beobachteten Werthe höher als die berechneten.

Siedepunktsgesetzmässigkeiten und Konstitution.

Wenngleich sich das von Kopp im Jahre 1842 aufgestellte Gesetz, dass gleichen Unterschieden in der Zusammensetzung bei organischen Verbindungen gleiche Differenzen der Siedepunkte entsprechen, durchaus nicht in vollem Umfange und besonders nicht mit aller Schärfe bestätigt hat, so sind doch genügende Beispiele vorhanden, die bei einer grossen Zahl von Verbindungen gewisse Regelmässigkeiten nicht verkennen lassen.

Kopp hatte das obige Gesetz auf Grund der Beobachtungen aufgestellt, dass bei einer grossen Zahl von homologen Reihen, bei denen sich also immer das folgende von dem vorhergehenden Gliede durch Zufügen einer CH_2 -Gruppe ableitet, die Siedepunktdifferenz 19° beträgt. Dies trifft zu für die Alkohole der Methylalkoholreihe, die Säuren der Essigreihe, die Essigsäureester, die Normalbuttersäureester, die Aethylester der Essigsäurereihe, die Nitrile der Methylenamidreihe, die Ketone der Acetonreihe und die sekundären Alkohole, wobei immer die normalen Verbindungen allein in Frage kommen. Ausserdem ist noch zu beachten, dass hierbei die Differenz durchaus nicht genau 19° beträgt, sondern Schwankungen bis zu 5 und 6° nach oben und unten davon zeigt. Auch geht gewöhnlich die Siedepunktdifferenz mit wachsendem Molekulargewicht etwas zurück.

¹⁾ H. Crompton, Proc. Chem. Soc. **17**, 61, 1901; Chem. Centralbl. 1901, I, 1033.

Bezeichnet man die Siedepunkttemperaturen einer homologen Reihe unter dem Drucke P mit $T_1, T_2, T_3, T_4 \dots$

unter dem Drucke p mit $t_1, t_2, t_3, t_4 \dots$,

wo $P > p$ und $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$ sei, so ist nach dem Kopp'schen Gesetz dies allgemein, d. h. für alle Drucke giltig, vorausgesetzt dass

$$\left. \begin{aligned} T_2 - T_1 &= T_3 - T_2 = T_4 - T_3 = A \\ t_2 - t_1 &= t_3 - t_2 = t_4 - t_3 = a \end{aligned} \right\}$$

Von Dalton wurde die als unrichtig erwiesene Beziehung abgeleitet:

$$T_1 - t_1 = T_2 - t_2 = T_3 - t_3 = T_4 - t_4.$$

Winkelmann¹⁾ stellte folgendes Verhältniss fest:

$$\left. \begin{aligned} T_1 - t_1 &= T_1 - t_1, \\ T_2 - t_2 &= T_1 - t_1 + (A - a), \\ T_3 - t_3 &= T_1 - t_1 + 2(A - a), \\ T_4 - t_4 &= T_1 - t_1 + 3(A - a). \end{aligned} \right\}$$

Die von Winkelmann aufgestellten Beziehungen folgen unmittelbar aus dem Kopp'schen Gesetz. Sie sind deshalb richtig, sobald das Kopp'sche Gesetz allgemein zutrifft. Es leitet sich jedoch nicht umgekehrt das Kopp'sche Gesetz aus dem Winkelmann'schen Satze ab, der eine Verbesserung der von Dalton aufgestellten Beziehung bedeutet.

B. Woringer²⁾ erhielt gewisse Beziehungen aus der thermodynamischen Interpolationsformel

$$p = a e^{\frac{-b}{\vartheta}} \vartheta^c.$$

Hierin bedeuten: p die Dampfspannung,

ϑ die absolute Temperatur,

a, b, c drei Konstanten,

e die Basis der natürlichen Logarithmen.

Unter Umständen, wo die Formel nicht genügte, wurde auch eine solche mit vier Konstanten angewendet, die sich dadurch aus der ersteren ableitet, dass man $c + d \log \vartheta$ statt c setzt. Es ergibt sich dann:

$$p = a e^{\frac{-b}{\vartheta}} \vartheta^{c + d \log \vartheta}.$$

Hierzu berechtigt die Thatsache, dass c in Wirklichkeit keine Komponente ist, denn sie enthält die spezifische Wärme der Flüssigkeit und die des Dampfes bei konstantem Druck, und diese sind nicht von der Temperatur ϑ unabhängig. Zur Bestimmung der Konstanten mussten bei der ersten Formel drei, bei der zweiten vier Datenpaare gewählt werden;

1) A. Winkelmann, Wied. Ann. **1**, 430, 1877; Liebig's Ann. **204**, 251, 1880; Zeitschr. physik. Ch. **35**, 480, 1900.

2) B. Woringer, Zeitschr. physik. Ch. **34**, 257, 1900.

dann lässt sich der Dampf bei jeder Temperatur „berechnen“. Ausserdem lässt er sich „konstruieren“, d. h. aus den Dampfdruckkurven ableiten.

Nachstehende Tabelle giebt einen Vergleich der auf diese Weise erhaltenen Daten:

N a m e.	Differenz 2—1.	1 aus den kon- struirten Kurven.	2 be- obachtet (Landolt u. Jahn).	3 be- rechnet.	Differenz 2—3.
Benzol	+ 0,40	79,60	80	79,43	+ 0,57
Hexylen	+ 1,08	65,92	67	65,92	+ 1,08
Hexan	— 0,10	68,50	68,4	68,53	— 0,13
Toluol	+ 0,14	109,86	110	109,20	+ 0,80
Oktan	— 0,78	124,28	123,5	124,32	— 0,82
Aethylbenzol	+ 0,09	133,91	134	130,75	+ 3,25
p-Xylol	— 0,03	138,03	138	138,07	— 0,07
m-Xylol	± 0,00	138,75	138,75	138,79	— 0,04
o-Xylol	— 0,61	143,61	143	143,66	— 0,66
i-Propylbenzol	— 1,73	154,73	153	154,69	— 1,69
Propylbenzol	+ 0,72	156,28	157	156,00	+ 1,00
Dekan (Diamyl)	— 1,69	159,19	157,5	158,56	— 1,06
i-Butylbenzol	— 0,41	167,41	167,0	168,26	— 1,26
Pseudokumol	+ 0,42	169,33	169,75	169,50	+ 0,25
Cymol	+ 0,02	174,98	175	179,85	— 4,85
Mesitylen	+ 0,06	161,94	162	162,04	— 0,04

Die berechneten Temperaturen, welche Woringer den aus den Kurven abgeleiteten gegenüber bevorzugt, zeigen von den beobachteten nur bei Aethylbenzol, i-Butylbenzol und Cymol geringere Abweichungen von 3,25, 1,26 und 4,85°.

In betreff der weiterhin noch entwickelten Beziehungen muss auf die betreffende Abhandlung verwiesen werden.

Verminderungen der Differenzen, die in mehr oder weniger regelmässiger Weise vor sich gehen, zeigen sich z. B. bei den normalen Kohlenwasserstoffen der Methanreihe. Während die Differenz zwischen Butan und Pentan 35,5° beträgt, ist sie bei Dekan und Undekan nur noch = 21,5° und geht sogar bei Oktdekan und Nondekan auf 13° zurück. Aehnliche Erscheinungen zeigen sich bei den entsprechenden normalen Chloriden, Bromiden und Jodiden.

Für die aus normalen Alkoholen gebildeten Aether hat Dobriner gefunden, dass die Differenzen der Siedepunktsunterschiede umso grösser sind, je kleiner die Molekulargrösse der verglichenen Verbindung ist.

	Methyl	Aethyl	Propyl	Butyl
	Diff.	Diff.	Diff.	Diff.
Methyl	- 23,6°	10,8°	38,9°	70,3°
	34,4°	23,8°	24,7°	21,1°
Aethyl	+ 10,8°	34,6°	63,6°	91,4°
	28,1°	29,0°	27,1°	25,7°
Propyl	+ 38,9°	63,6°	90,7°	117,1°
	31,4°	27,8°	26,4°	23,8°
Butyl	+ 70,3°	91,4°	117,1°	140,9°
	3.26,5°	3.25,1°	3.23,5°	3.21,6°
Heptyl	+ 149,8°	166,6°	187,6°	205,7°

Auch hier zeigt sich die Regel bei den Anfangsgliedern nicht in voller Reinheit ausgeprägt.

Aehnliches gilt nach den Untersuchungen von Gartenmeister¹⁾ für die Ester aus normalen Fettsäuren und Fettalkoholen.

„Weitere allgemeine Regeln, die aber ebenfalls nicht ohne Ausnahme sind, sind die folgenden:

1. Der Siedepunkt liegt umso niedriger, je verzweigter die Kohlenstoffkette ist. Ausnahmen finden sich bei den Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe.

2. Primäre Alkohole sieden höher als sekundäre und diese wiederum höher als tertiäre. Ausnahmen bilden die Phenole, die doch eventuell als tertiäre Alkohole anzusehen sind.

3. Die Derivate der Acetylenreihe zeigen einen höheren Siedepunkt als die der Aethanreihe, während die der Aethylenreihe nicht allzu sehr von denen der⁴⁾Aethanreihe abweichen.“

„Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, dass, wenn auch die Siedepunktdifferenzen häufig einen additiven Charakter tragen, doch vielfach konstitutive Einflüsse in überaus reichem Maasse thätig sind. Diese Erscheinung entspricht aber auch durchaus den Erwartungen, welche man nach den gegenwärtig sich durchringenden Anschauungen über die räumliche Anordnung der Moleküle hegen darf.“

„Von Interesse ist noch eine Beobachtung von Beketow und von Berthelot²⁾, wonach man den Siedepunkt von Estern berechnen kann aus der Summe der Siedepunkte der Bestandtheile, vermindert um ca. 120°. Bei gemischten Aethern trifft dies nicht zu.“

Eine ausführlichere Behandlung dieses Stoffes findet sich in Graham-Otto, Lehrb. d. Chemie, Abtheilung III., 1898 von W. Marckwald ausserdem in einzelnen Monographien z. B. in C. Windisch, Inaug.

1) Gartenmeister, Liebig's Ann. **233**, 249. Weitere Litteraturangaben, denen zum Theil diese Sätze entnommen sind, sind im Texte angeführt.

2) Berthelot, Ann. chim. phys. (3), **48**, 323.

Diss. „Ueber die Beziehungen zwischen dem Siedepunkt und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen“, Berlin 1889.

Siedetemperatur und Barometerstand.

Als den normalen Siedepunkt sieht man diejenige Temperatur an, bei welcher eine Flüssigkeit bei 760 mm Druck siedet. Mit Veränderung des Barometerstandes erleidet auch die Siedetemperatur eine Veränderung. Wie Crafts¹⁾ gefunden hat, ergibt es sich, dass die Siedepunktänderung innerhalb nicht zu grosser Schwankungen des Luftdrucks direkt proportional der absoluten Siedetemperatur T der betreffenden Substanz angesehen werden kann:

$$\Delta = T \cdot c.$$

Hierbei bedeutet c eine von der Natur der Substanz abhängige Konstante.

Für folgende Substanzen ergeben sich die von verschiedenen Autoren experimentell bestimmten Konstanten, von P. Fuchs²⁾ umgerechnet, zu:

	Δ	Δ_0
Aceton, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$,	0,0388 ³⁾	2,57 mm ¹⁾
Aethylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,	0,0362	2,76 mm ⁵⁾
Anilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$,	0,0518	1,93 mm ³⁾
Benzol, C_6H_6 ,	0,0430	2,32 mm ⁴⁾
Methylalkohol, CH_3OH ,	0,0362	2,76 mm ⁵⁾
Monobrombenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$,	0,0526	1,90 mm ³⁾
Monochlorbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$,	0,0496	2,01 mm ³⁾
Metaxylol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$,	0,0508	1,96 mm ¹⁾

Hierbei bedeuten Δ die Siedepunktänderung für 1 mm Druck und Δ_0 die Spannkraftsänderung des Dampfes der Substanz pro $0,1^\circ$ Temperaturvariation. Die Giltigkeit dieser Werthe erstreckt sich auf eine Druckdifferenz von ± 50 mm gegenüber dem Normaldruck von 760 mm bei 0° . Man erhält also bei einem Druck, der vom normalen Barometerstand um n mm abweicht, als korrigirten Werth:

$$\pm (n \cdot c) \cdot t,$$

welche Grössen in den folgenden Tabellen abgesehen werden können:

-
- 1) Crafts, Ber. **20**, 401, 1887.
 2) P. Fuchs, Zeitschr. angew. Ch, **1898**, 868.
 3) Ramsay u. Young, Zeitschr. physik. Ch. **1**, 247.
 4) Regnault, Mémoire de l'acad. **21**, 624, **26**, 339; Compt. rend. **39**, 301, 347, 397.
 5) Schmidt, Zeitschr. physik. Ch. **7**, 433, **8**, 628.

Siedepunkts-Reduktionstafel auf Normaldruck von 760 mm für

Barometer- Stand mm	Ganze Millimeter									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Aceton, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$.										
710	55,06	,10	,14	,18	,21	,25	,29	,33	,37	,41
720	55,45	,49	,52	,56	,60	,64	,68	,72	,76	,80
730	55,83	,87	,91	,95	56,00	,03	,07	,11	,15	,18
740	56,22	,26	,30	,34	,38	,42	,46	,49	,53	,57
750	56,61	,65	,69	,73	,77	,80	,84	,88	,92	,96
760	57,00	,04	,03	,12	,15	,19	,23	,27	,31	,35
770	57,39	,43	,46	,50	,54	,58	,62	,66	,70	,74
780	57,78	,81	,85	,89	,93	,97	58,00	,04	,08	,12
Aethylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.										
710	76,36	,40	,43	,47	,51	,54	,58	,62	,65	,69
720	76,37	,76	,80	,84	,87	,91	,95	,98	77,02	,06
730	77,10	,13	,17	,21	,24	,28	,32	,35	,39	,43
740	77,46	,50	,54	,57	,61	,64	,68	,72	,76	,79
750	77,83	,87	,90	,94	,98	78,02	,05	,09	,13	,16
760	78,20	,24	,27	,31	,35	,38	,42	,46	,49	,53
770	78,57	,60	,64	,68	,71	,75	,79	,82	,86	,90
780	78,94	,97	79,00	,04	,08	,12	,16	,19	,23	,27
Anilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.										
710	77,85	,89	,51	,56	,62	,67	,72	,77	,82	,88
720	78,28	,32	182,03	,08	,13	,19	,24	,29	,34	,39
730	78,71	,75	,55	,60	,65	,70	,76	,81	,86	,91
740	79,14	,18	,06	,12	,17	,22	,27	,33	,38	,43
750	79,57	,61	,58	,64	,69	,74	,79	,84	,90	,95
760	80,00	,04	,10	,15	,21	,26	,31	,36	,41	,47
770	80,43	,48	,62	,67	,72	,78	,83	,88	,93	,98
780	80,86	,90	,14	,19	,24	,30	,35	,40	,45	,50
Benzol, C_6H_6 .										
710	77,85	,89	,94	,98	78,02	,06	,11	,15	,19	,24
720	78,28	,32	,36	,40	,45	,49	,54	,58	,62	,67
730	78,71	,75	,79	,84	,88	,92	,97	79,01	,05	,10
740	79,14	,18	,23	,27	,31	,35	,40	,44	,48	,53
750	79,57	,61	,66	,70	,74	,78	,83	,87	,91	,96
760	80,00	,04	,09	,13	,17	,21	,26	,30	,34	,39
770	80,43	,48	,52	,56	,60	,64	,69	,73	,77	,82
780	80,86	,90	,95	,99	81,03	,07	,12	,16	,20	,25
Methylalkohol, CH_3OH .										
710	65,06	,10	,13	,17	,21	,24	,28	,32	,35	,39
720	65,43	,46	,50	,54	,57	,61	,65	,68	,72	,76
730	65,80	,83	,87	,91	,94	,98	66,02	,05	,09	,13
740	66,16	,20	,24	,27	,31	,35	,38	,42	,46	,49
750	66,53	,57	,60	,64	,68	,72	,75	,79	,83	,86
760	66,90	,94	,97	67,01	,05	,08	,12	,16	,19	,23
770	67,27	,30	,34	,38	,42	,45	,49	,53	,56	,60
780	67,64	,67	,71	,75	,78	,82	,86	,89	,93	,97

Barometer- Stand mm	Ganze Millimeter									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Monobrombenzol C_6H_5Br .										
710	153,37	,42	,47	,53	,58	,63	,68	,74	,79	,84
720	153,90	,95	154,00	,05	,11	,16	,21	,26	,32	,37
730	154,42	,47	,53	,58	,63	,68	,74	,79	,84	,89
740	154,95	155,00	,05	,11	,16	,21	,26	,32	,37	,42
750	155,47	,53	,58	,63	,68	,74	,79	,84	,89	,95
760	156,00	,05	,10	,16	,21	,26	,32	,37	,42	,47
770	156,33	,58	,63	,68	,74	,79	,84	,89	,95	157,00
780	157,05	,10	,16	,21	,26	,31	,37	,42	,47	,53
Monochlorbenzol, C_6H_5Cl .										
710	129,52	,57	,62	,67	,72	,77	,82	,87	,92	,97
720	130,02	,07	,12	,16	,21	,26	,31	,36	,41	,46
730	130,51	,56	,61	,66	,71	,76	,81	,86	,91	,96
740	131,00	,06	,11	,16	,21	,26	,31	,36	,40	,45
750	131,50	,55	,60	,65	,70	,75	,80	,85	,90	,95
760	132,00	,05	,10	,15	,20	,25	,30	,35	,40	,45
770	132,50	,55	,60	,64	,69	,74	,79	,84	,89	,94
780	132,99	133,04	,09	,14	,19	,24	,29	,34	,39	,44
Meta-Xylol, $C_6H_4(CH_3)_2$.										
710	136,46	,51	,56	,61	,66	,71	,76	,82	,87	,92
720	136,97	137,02	,07	,12	,17	,22	,27	,32	,37	,42
730	137,48	,53	,58	,63	,68	,73	,78	,83	,88	,93
740	137,98	138,03	,09	,14	,19	,24	,29	,34	,39	,44
750	138,49	,54	,59	,64	,69	,75	,80	,85	,90	,95
760	139,00	,05	,10	,15	,20	,25	,30	,36	,41	,46
770	139,51	,56	,61	,66	,71	,76	,81	,86	,91	,97
780	140,02	,07	,12	,17	,22	,27	,32	,37	,42	,47

Durch Versuche mit Handelsbenzolen und ihnen ähnlichen Gemischen von Benzol, Toluol und Xylol gelangte Landers¹⁾ unter Benutzung des von der Analysenkommission des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie empfohlenen Destillationsapparates²⁾ zu folgenden, für eine Temperatur von 100° geltenden Regeln:

a) Zu den bei 100° C. bei einem Barometerstande zwischen 720 und 780 mm erhaltenen Destillationsproduzenten sind, um dieselben auf 760 mm zu reduciren, für jeden Millimeter

$$\text{für 50 er Benzol} = 0,077 \text{ } \%,$$

$$\text{für 90 er Benzol} = 0,033 \text{ } \%$$

zu- bzw. abzuzählen.

1) A. Landers, Chem. Ind. **12**, 169, 1889.

2) Chem. Ind. **9**, 328, sowie F. Frank, Chem. Ind. **24**, 1901.

b) Bei einer Destillation zwischen 720 und 780 mm muss man zu 100° C. für jeden Millimeter

bei 50 er Benzol = 0,0461° C.

bei 90 er Benzol = 0,0453° C.

zu- bzw. abzuzählen, um die richtige Temperatur zu bekommen, die dem normalen Barometerstande von 760 mm entspricht.

Bei Einhaltung der gleichen Destillationsmethode würden also bei 100° C. Kriterien für die Beurtheilung von Handelsbenzolen gegeben sein. Aehnliche Beziehungen für die unter 100° C. liegenden Temperaturen lassen sich jedoch nicht aufstellen, da der Gehalt der Handelsbenzole an flüchtigen Kohlenwasserstoffen und an Schwefelkohlenstoff ein zu verschiedener ist.

Die Ermittlung des Siedepunktes bei normalem Atmosphärendruck lässt sich mit Hilfe des von H. Bunte¹⁾ konstruirten Druckregulators ausführen, bei dem der vorhandene Luftdruck auf einem solchen von 760 mm mit Hilfe einer Wassersäule ergänzt wird. Weiterhin ist von Staedel und Hahn²⁾ ein Apparat konstruirt worden, der es ermöglicht, sowohl Ueberdruck wie Unterdruck herzustellen. Weitere ausführliche Beschreibungen verschiedener Verfahren der Bestimmung von Siedepunkt und Dampfdruck sind in dem Werke von W. Vaubel „Die physikalischen und chemischen Methoden der quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen“ Berlin 1902 zu finden.

Dampfspannung und Temperatur.

Nach dem Dupré-Rankine'schen Dampfspannungsgesetze bestehen folgende Beziehungen zwischen der Dampfspannung P und der absoluten Temperatur T:

$$\log P = A - \frac{B}{P} - C \log T.$$

Hierbei sind A, B und C Konstanten.

Eine grössere Reihe von Arbeiten sind von Rankine, Dupré, Guldberg, Gibbs, Kirchhoff, de Heen, J. J. Thomson, Planck und Bertrand über diesen Gegenstand ausgeführt worden, die alle, wenn auch auf verschiedenen Wegen, zu dieser Formel führten. Eine umfassende Prüfung wurde von P. Juliusburger³⁾ vorgenommen. Derselbe giebt für 109 Substanzen die Konstanten A, B und C. Da diese jedoch unter einander sehr verschieden sind und sogar mitunter für verschiedene Temperaturintervalle wechseln, lässt sich eine gesetzmässige Abhängigkeit von der Natur des Stoffes nicht ermitteln.

1) H. Bunte, Liebig's Ann. **168**, 139.

2) W. Staedel u. Hahn, Liebig's Ann. **195**, 218.

3) P. Juliusburger, Drude's Ann. (4), **3**, 618, 1900.

Zunächst seien die Dampfspannungen des Chlors angeführt. Dieselben sind von R. Knietsch¹⁾ gemessen worden, um zu konstatiren, welche Verhältnisse für die Aufbewahrung und den Versandt von flüssigem Chlor in Betracht kommen. Die Dampfspannungen des flüssigen Chlors unterhalb des Siedepunkts — 37° sind folgende:

Temperatur.	Druck. mm Hg.	Temperatur.	Druck. mm Hg.
— 34,4 °	710	— 54,0 °	305,0
— 34,9	720	— 58,0	236,0
— 37,0	628	— 58,5	232,0
— 38,0	632	— 60,0	217,0
— 38,0	610	— 61,0	198,0
— 40,0	544	— 65,0	160,0
— 41,0	545	— 65,0	155,0
— 41,0	528	— 66,0	155,0
— 42,5	498	— 66,5	147,0
— 43,0	490	— 73,0	100,0
— 43,5	475	— 75,0	90,0
— 44,0	470	— 76,0	82,0
— 44,2	459	— 77,0	80,0
— 44,8	461	— 80,0	62,5
— 45,0	442	— 83,0	50,0
— 46,0	424	— 85,0	45,0
— 47,0	402	— 87,0	40,0
— 49,5	365	— 88,0	37,5.

Die Temperaturen bis — 60° wurden durch einfaches Luftdurchleiten erreicht, für niedrigere Temperaturen wurde feste Kohlensäure zugefügt, wodurch man leicht auf — 88° kommt. Die Temperaturen wurden mit einem Weingeistthermometer gemessen, welches in fester Kohlensäure — 80° anzeigte, während die Quecksilberhöhen an einem in Millimeter getheilten Maassstabe abgelesen wurden.

Die Ausführung dieser Bestimmungen geschah nach mehrfachen Versuchen mit anderen Verfahren nach folgender Methode: In einem durch umgewickelte Tücher vor Erwärmung von aussen möglichst geschützten Bade B (Fig. 23) befindet sich das Kölbchen a, welches durch einen weichen Gummistopfen luftdicht verschliessbar ist und durch das angeschmolzene Glasrohr e und den dickwandigen Gummischlauch f mit dem Manometer g in Verbindung steht. Der Gummischlauch f war so dickwandig gewählt, dass er auch bei höchstem Vakuum nicht zusammen ge-

1) R. Knietsch, Liebig's Ann. 259, 100, 1890.

drückt wurde. Die Manometerröhre *g* hatte einen lichten Durchmesser von 7 mm, so dass das Quecksilber in derselben eine Depression nicht mehr erlitt und war in seiner untersten Oeffnung so weit verengt, dass bei zugequetschtem Schlauche *f* und gefüllter Röhre *g* weder Flüssigkeit mehr austreten noch Luftblasen in die Röhren eintreten konnten.“

„Das Bad *B* wurde nun zunächst mit flüssigem Chlor gefüllt und dieses durch einen mittels Rohr *c* eingeblasenen Luftstrom unter seinen Siedepunkt auf ca. -37° abgekühlt. Jetzt wurde auch in das Kölbchen *a* bis zur Hälfte flüssiges Chlor eingegossen, während *g* in ein Gefäss *i* mit konzentrierter Schwefelsäure getaucht wurde. Das kochende und bei *d* austretende Chlor reisst nun sämtliche Luft aus *a* mit sich fort; nach einiger Zeit schliesst man mit einem mit dickflüssigem Glycerin einge-

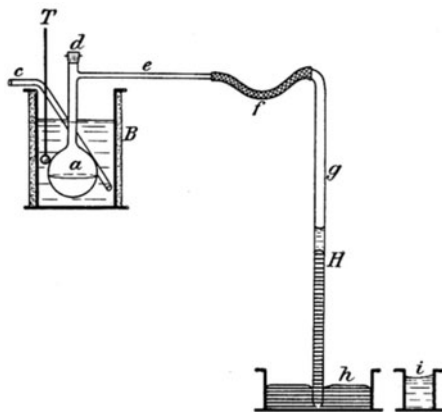


Fig. 23.

schmierten Gummistoffe *d*, und das gasförmige Chlor verdrängt nun anderseits aus *e*, *f* und *g* jede Spur von Luft, indem es durch die Schwefelsäure in *i* entweicht. Wenn der Apparat luftfrei ist, taucht man Kölbchen *a* in das abgekühlte Bad, die Gasentwicklung in *i* hört auf, und es steigt schliesslich die Schwefelsäure in *g* in die Höhe. Wenn diese Höhe ca. 3–5 cm erreicht hat, drückt man mit den Fingern den Gummischlauch *f* fest zusammen, und hebt nun vorsichtig, so dass keine Luftblase nach *g* dringt, die Röhre *g* in das Quecksilber des Gefässes *h*. Die kleine in *g* verbliebene Schicht Schwefelsäure schützt nun das Quecksilber vor dem Angriff des Chlors auf längere Zeit hin. Natürlich muss die Höhe dieser Schicht gemessen und, auf Quecksilberhöhe reducirt, in Rechnung gezogen werden. Da die Dampfspannung einer Substanz immer der niedrigsten Temperatur entspricht, welche an irgend einer Stelle des Gefässes herrscht, so braucht nur die Temperatur des Bades gemessen

zu werden, wobei aber die Versuche mit fallender Temperatur vorgenommen werden müssen, so dass die Temperatur des Bades immer niedriger ist, als diejenige in Kölbchen a.“

Für den Druck des flüssigen Chlors von seinem Siedepunkte bis 40° wurden folgende Werthe gefunden:

$^{\circ}$ Celsius.	mm Hg.	Atm. absoluter Druck.
—33,6	760	1
— 9,5	2024	2,662
\pm 0	2781	3,660
+ 9,62	3713	4,885
+13,12	4129	5,433
+20,85	5162	6,791
+21,67	5293	6,960
+29,70	6579	8,652
+33,16	7197	9,470
+38,72	8276	10,889

Die Ausführung dieser Untersuchung geschah in umstehendem Apparate (Fig. 24): „Ein Glasrohr A von 17 mm lichter Weite wurde an einer Seite mit einem Trichter B und Kapillare K versehen und an der andern Seite in eine enge 6 mm weite Glasröhre C ausgezogen und diese um 180° gebogen. Diese dünnere Glasröhre wurde nun mittels Druckschlauches und der Glasröhren D, D', D'' u. s. w. bis auf eine Länge von über 8 m gebracht. Zur Füllung des Apparates wurde zunächst eine Quantität Quecksilber in das zweiseitenklige Rohr gegossen, dann das Quecksilber im weiteren Schenkel mit ca. 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure überschichtet und nun der obere Theil des Rohres A inkl. Schwefelsäure stark abgekühlt und durch den Trichter B mit flüssigem Chlor gefüllt. Die letzte Arbeit, die luftfreie Anfüllung des Rohres A mit flüssigem Chlor und das Zuschmelzen der Glasröhre bei K ist, wie leicht begreiflich, eine etwas schwierigere Operation, in betreff deren Beschreibung auf das Original verwiesen werden muss.“

„Die Messungen wurden alle von dem ebenen Brette m aus ausgeführt, in welchem die Latte L befestigt war. Diese Latte diente dem Rohre D, D' u. s. w. als Befestigung und war in ganze Meter eingetheilt. Die Höhe H des Quecksilbers in D, D' u. s. w. wurde durch Anlegen eines Massstabes von einem solchen Theilstrich aus bestimmt, während die Höhe L' im andern Schenkel, sowie die Länge der Schichten der Schwefelsäure h'' und des flüssigen Chlors h''' mittels Kathetometers bestimmt werden. Unberücksichtigt blieb der Druck der Säule des gasförmigen Chlors, während der Druck der Säule h'''' und der Schwefel-

säure h'' , in Rechnung gezogen wurde. Der Druck P ergibt sich alsdann aus der Formel:

$$P = (H + b - H')_t + [H' - (h' + h'' + h''')]_{t'}$$

in welcher b den jeweiligen Barometerstand bezeichnet und alle Quecksilberlängen auf 0° reducirt gedacht sind, wobei für die Grössen der ersten Klammer die Lufttemperatur t , für die der zweiten diejenige des Bades t'

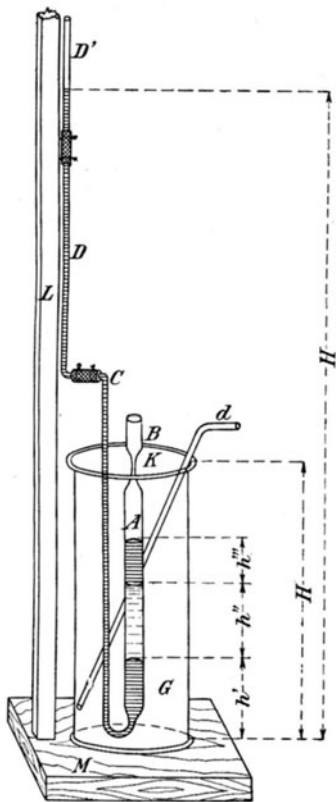


Fig. 24.

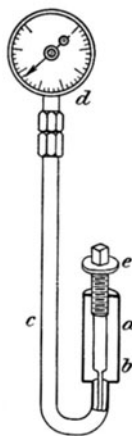


Fig. 25.

zu setzen ist. Der Apparat ist für Temperaturschwankungen ausserordentlich empfindlich, weil $\frac{1}{10}^\circ$ C allein schon die Quecksilberhöhe um ca. 1 cm schwanken lässt.“

Die Bestimmung des Drucks bei höheren Temperaturen bis zur Erreichung des kritischen Drucks ergab folgende Werthe:

$^{\circ}\text{Celsius}$	Atm. absoluter Druck.
bei 40	11,5
„ 50	14,7
„ 60	18,6
„ 70	23,0
„ 80	28,4
„ 90	34,5
„ 100	41,7
„ 110	50,8
„ 120	60,4
„ 130	71,6
„ 146	93,5

Der Druck bei 146° von 93,5 Atm. stellt den Druck beim kritischen Punkte dar und wurde in folgender Weise bestimmt.

Die Apparatur bestand aus einem mit Manometer versehenen Stahlrohr (Fig. 25). Letzteres wurde in seinem oberen Theil mit einer gegen Schwefelsäure unempfindlichen Flüssigkeit (Petroleum oder Toluol) gefüllt, hierauf bei aufgeschraubten Bolzen e der Schenkel c mit Schwefelsäure von 93% H_2SO_4 gefüllt und das Manometer mit der Vorsicht aufgeschraubt, dass keine Luftblase in den Schenkel c dringen konnte. Dann wurde abgekühlt, e geöffnet, Chlor eingefüllt und e wieder geschlossen. Weitere Einzelheiten sind im Original nachzusehen.

Die Dampfdrucke von Aethylen und Acetylen hat P. V. Villard¹⁾ gemessen. Er giebt hierfür folgende Daten.

Aethylen.

— $104,0^{\circ}$	1,0 Atm.	— $30,0^{\circ}$	18,7 Atm.
— 85,0	2,85	0,0	40,2
— 80,0	3,55	+ 6,0	46,1
— 60,0	7,5	+ 9,5	49,5
— 40,0	14,3	+ 9,9	50,1

Acetylen.

— $90,0^{\circ}$ (fest)	0,69 Atm.	— $23,8^{\circ}$	13,2 Atm.
— 85,0	1,0	0,0	26,05
— 81,0 (Schmp.)	1,25	+ 5,8	30,3
— 70,0 (fl.)	2,22	11,5	34,8
— 60,0	3,55	15,0	37,9
— 50,0	5,3	20,2	42,8
— 40,0	7,7		

¹⁾ P. Villard, Ann. chim. phys. (7), **10**, 387, 1897.

Nachstehend sei noch eine Tabelle über die für die verflüssigten Gase des Handels geltenden Bedingungen für Transport nebst einigen anderen Daten mitgetheilt. Diese Tabelle wurde von Dr. Lange in Nieder-Schöneweide zusammengestellt und im Chemiker Taschenbuch für 1899 publicirt.

Verflüssigte Gase des Handels.

	Specificisches Gewicht			Dampfdruck Atm.			1 kg entspr. bei 0° und 760 mm einem Gas- vol. von Liter	Kritische Temperatur. °C.
	0°	15°	30°	0°	15°	30°		
Stickoxydul . .	0,937	0,870	—	36,1	49,8	68,0	506	35,4
Kohlensäure . .	0,947	0,864	0,732	35,4	52,2	73,8	506	30,9
Schweflige Säure	1,434	1,391	1,349	1,5	2,7	4,5	348	155,4
Chlor	1,469	1,426	1,381	3,7	5,8	8,7	316	146
Ammoniak . .	0,634	0,614	0,592	4,2	7,1	11,4	1313	130

	Kritischer Druck Atm.	Siedepunkt bei 760 mm °C.	Schmelzpunkt der erstarrten Gase °C.	Transportbedingungen für deutsche Eisenbahnen		
				Für 1 kg Füllung er- forderlichen Gefäßraum Liter	Amtl. Prüfung des Transport- cylinders auf einen Druck von Atm.	Wiederholung der Druckprüf. verlangt in Jahren
Stickoxydul . .	75	— 87,9	— 115	1,34	250	3
Kohlensäure . .	77	— 78,2	— 65	1,34	250	3
Schweflige Säure	78,9	— 10,0	— 79	0,8	30	1
Chlor	93,5	— 33,6	— 102	0,9	50	1
Ammoniak . .	115	— 33,7	— 75	1,86	100	3

Es folgt zum Schlusse eine Tabelle über die Tension des Wasserdampfes, welche demselben Taschenbuch entnommen ist.

Tension des Wasserdampfes

ausgedrückt in Millimetern Quecksilberhöhe bei 0°, Dichte des Quecksilbers 13,59593 in 45° geogr. Br. und im Meeresniveau.

t	mm	t	mm	t	mm
— 19°	1,0288	11°	9,7671	41°	67,8700
18	1,1202	12	10,4322	42	61,0167
17	1,2187	13	11,1370	43	64,3104
16	1,3248	14	11,8835	44	67,7568
15	1,4390	15	12,6739	45	71,3619

t	mm	t	mm	t	mm
- 14°	1,5618	16°	13,5103	46°	75,1314
13	6,6939	17	14,3950	47	79,0714
12	1,8357	18	15,3304	48	83,1883
11	1,9880	18	16,3189	49	87,4882
10	2,1514	20	17,3632	50	91,9780
9	2,3266	21	18,4659	60	148,8848
8	2,5143	22	19,6297	70	133,3079
7	2,7153	23	20,8576	80	354,8730
6	2,4065	24	22,1524	90	525,4676
5	3,1605	25	23,5174	100	760,0000
4	3,4065	26	24,9556	110	1075,370
3	3,6693	27	26,4705	120	1491,280
2	3,9499	28	28,0654	130	2030,280
- 1	4,2493	29	29,7449	140	2717,63
0	4,5687	30	31,5096	150	3581,23
+ 1	4,9091	31	33,3664	160	4651,62
2	5,2719	32	35,3181	170	5961,66
3	5,6582	33	37,3689	180	7546,89
4	6,0693	34	39,5228	190	9442,70
5	6,5067	35	41,7842	200	11688,96
6	6,9718	36	44,1577	210	14324,80
7	7,4660	37	46,6477	220	17390,36
8	7,9909	38	49,2590	230	20926,40
9	8,5484	39	51,9965		
10	9,1398	40	54,8651		

Siedepunkt unter Druckverminderung.¹⁾

Bei Verbindungen, die sich beim Destilliren unter normalem Druck also bei Erhöhung der Temperatur bis zu ihrem eigentlichen Siedepunkt leicht zersetzen, führt man die Operation des Destillirens bei niederem Druck im sog. Vakuum aus.

Ueber die Regelmässigkeiten, welchen die in luftleeren Räumen erzeugten Flüssigkeiten und Dämpfe gehorchen, hat F. Krafft²⁾ interessante Beobachtungen gemacht. Dieselben lassen sich durch folgende Sätze wiedergeben:

1. Die Destillation hochmolekularer Substanzen beim Vakuum des Kathodenlichts unterscheidet sich schon bei geringer Steighöhe der Dämpfe nicht merkbar von der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

2. Die Siedetemperatur beim Vakuum des Kathodenlichts hängt für hochmolekulare Substanzen in deutlich verfolgbarer Weise von der Höhe der erzeugten Dampfsäule ab.

¹⁾ Ueber Vakuumdestillation vgl. E. Fischer u. C. Harries, Ber. **35**, 2158, 1902, über welche Arbeit leider nicht mehr ausführlich berichtet werden konnte.

²⁾ F. Krafft, Ber. **32**, 1623, 1899.

3. Das Verbleiben der höheren Normalparaffine im flüssigen Aggregatzustande beim Vakuum des Kathodenlichts hängt von dem Molekulargewicht derselben ab.

Auch hier gilt der für gewöhnliche Umstände bereits erwiesene Satz¹⁾, dass die Temperaturdifferenz zwischen dem Schmelzpunkt und dem Siedepunkt der höheren Normalparaffine mit dem Molekulargewicht wächst. Folgende Tabelle giebt die Beobachtungen wieder:

Normal-Paraffin.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt bei 0 mm Dampf-säule ca. 65 mm	Beobachtete Differenz = Flüssigkeitsdauer.	Berechnete Dauer des flüssigen Zustandes.
Eicosan, C ₂₀ H ₄₂	36,7°	121°	84,3°	20 × 4,22 = 84,4°
Heneicosan, C ₂₁ H ₄₄	40,4°	129°	88,6°	21 × 4,22 = 88,6°
Docosan, C ₂₂ H ₄₆	44,4°	136,5°	92,1°	22 × 4,22 = 92,8°
Tricosan, C ₂₃ H ₄₈	47,7°	142,5°	94,8°	23 × 4,22 = 97°
Heptacosan, C ₂₇ H ₅₆	59,5°	172°	112,5°	27 × 4,22 = 113,9°
Hentriacontan, C ₃₁ H ₆₄	68,1°	199°	130,9°	31 × 4,22 = 130,8°
Dotriacontan, C ₃₂ H ₆₆	70°	205°	135°	32 × 4,22 = 135°

Dampfdruck und Siedetemperatur von Gemischen.

In gleicher Weise wie bei der Ermittlung des Molekulargewichtes mit Hilfe der Gefrierpunktmethode lässt sich auch die Bestimmung der Siedepunkterhöhung zur Molekulargewichtsbestimmung bei allen den Lösungen verwenden, bei welchen die Dampfspannung des gelösten Körpers bei der Siedetemperatur der lösenden Flüssigkeit gleich Null oder doch nahezu Null ist. Bei diesen Körpern kann man aus dem Molekulargewicht und der angewandten Substanzmenge die Erhöhung des Siedepunktes berechnen, indem hier, wie Arrhenius bezw. Beckmann nachwiesen eine einfache Abhängigkeit zwischen Siedepunkt und Verdampfungswärme des Lösungsmittels vorhanden ist. Vgl. I, S. 414, 415, Bd. II, S. 261.

Zeigt jedoch der gelöste Körper ebenfalls Dampfspannung bei der Siedetemperatur der lösenden Flüssigkeit, so werden die Verhältnisse ungleich complicirter.

Für verdünnte Lösungen gilt alsdann nach W. Nernst²⁾ die Gleichung für den Theildruck des Lösungsmittels:

$$P = P_0 \frac{N}{N + n}.$$

1) F. Krafft, Ber. 16, 1726, 1883.

2) W. Nernst, Zeitschr. physik. Ch. 8, 128, 1891; vgl. auch Planck, ibid. 2, 411, 1888.

Hierbei bedeutet: P_0 den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels bei der Siedetemperatur der Lösung unter dem Barometerstande B . N sind die Anzahl der Grammmolekeln des Lösungsmittels, n die des flüchtigen Stoffes.

Setzt man den Theildruck des gelösten Stoffes p , so ist:

$$B = P + p$$

und man erhält:

$$p = B - P_0 \frac{N}{N + n}.$$

Ist die Abweichung von der Siedetemperatur des reinen Lösungsmittels nach Zufügung der n -Grammmolekeln des gelösten Stoffes $= \Delta$, und bezeichnet man den Temperaturkoeffizienten des Dampfdruckes $\frac{dP_0}{dT}$ mit β , so ist:

$$P_0 = B + \beta \Delta,$$

und man erhält:

$$p = B \left(\frac{n}{N + n} - \frac{\beta \Delta}{B} \cdot \frac{N}{N + n} \right).$$

Der für β einzusetzende Werth kann mit Hilfe der Gleichung:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Bq}{RT^2}$$

oder experimentell bestimmt werden. In dieser Gleichung bedeutet R die Gaskonstante $= \frac{v_0 P_0}{273} = \frac{22400 \cdot 1033}{273} = 84758$ und q die molekulare Verdampfungswärme. Bei nicht flüchtigen gelösten Stoffen wird $p = 0$, und man erhält:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Pq}{RT^2}.$$

Setzt man $\frac{P}{B} = c^1$, d. i. gleich dem Verhältniss der beiden Stoffe im Dampfe und $\frac{n}{N + n} = c$, d. i. gleich dem Verhältniss der Stoffe in der Flüssigkeit, so gilt folgende Gleichung:

$$c - c^1 = \frac{\beta \Delta}{B} \cdot \frac{N}{N + n} = \frac{\beta \Delta}{B} \frac{P}{P_0},$$

Dementsprechend hat $c - c^1$ dasselbe Zeichen wie Δ und wird gleichzeitig mit diesem $=$ Null. Man kann somit den Satz aussprechen:

Sinkt der Siedepunkt eines Lösungsmittels durch den Zusatz eines flüchtigen Stoffes, so ist in dem Dampfe mehr von diesem enthalten als in der Lösung, und bleibt der

Siedepunkt unverändert, so hat der Dampf und der Rückstand die gleiche Zusammensetzung.¹⁾

W. Nernst hat diese Verhältnisse experimentell geprüft, indem er Chloroform und Benzol in ätherischer Lösung untersuchte. Hierbei fand er, dass die Siedepunktserhöhungen der Konzentration proportional und um 20 bzw. 10 % geringer waren, als sich unter Benutzung der Gleichung für nichtflüchtige Stoffe berechnen liess. Allerdings wurde hierbei eine Analyse des Dampfes nicht ausgeführt.

Bei Lösungen von Essigsäure in Benzol und Wasser in Aether lagen die Verhältnisse complicirter, indem bei Essigsäure, wie auch bei Wasser das Vorhandensein von Doppelmolekeln in Frage kommt.

Während sich schon hier bei den verdünnteren Lösungen unter gewissen Umständen verwickeltere Fälle erwarten lassen, tritt dies in noch höherem Maasse ein bei den höher konzentrirten Lösungen der in allen Verhältnissen mischbaren Flüssigkeiten. Auch hier zeigen die Dämpfe selbst keine erkennbare gegenseitige Wechselwirkung, sondern die Einwirkung der Flüssigkeiten auf einander und auf die entstehenden Dämpfe bedingt diesen Wechsel der Erscheinungen.

Ein besonderes Verdienst um die Untersuchung dieser Verhältnisse hat sich D. Konowalow²⁾ erworben. Man erhält eine eingehende Uebersicht, wenn man die betreffenden Werthe in graphischer Darstellung wiedergibt und die Dampfdrucke bei gleicher Temperatur als Funktion des Mengenverhältnisses in Form einer Kurve darstellt, wobei die Abscissen Procente und die Ordinaten Drucke sind. Folgende Beispiele werden die Verhältnisse am besten erläutern:

Bei einem Gemenge von Wasser und Isobutylalkohol (Fig. 26), die sich also nicht in allen Verhältnissen mischen, steigen die Kurven bis zu einem Maximum und behalten einen konstanten Werth bis zu ca. 90 % Alkohol. Zwischen 10 und 90 % Alkohol erhält man also ein Destillat von konstanter Zusammensetzung, wie bereits von Pierre und Puchot³⁾ beobachtet worden ist. Dies dauert so lange, bis der in geringerer Menge vorhandene Bestandtheil verschwunden ist. Hierbei hinterbleibt alsdann die andere Flüssigkeit in mehr oder weniger reinem Zustande.

„Es ergibt sich somit, dass die Mengenverhältnisse, bei welchen je eine Flüssigkeit mit der andern gesättigt ist, auch diejenigen sind, bei welchen die Dampfspannungskurven aus der geraden in die gekrümmte Linie übergehen.“ (Ostwald, Allg. Ch. I. 645.)

Von den in allen Verhältnissen mischbaren Flüssigkeiten, die von Konowalow untersucht worden sind, seien erwähnt:

1) W. Nernst, Zeitschr. physik. Ch. 8, 129, 1891.

2) D. Konowalow, Wied. Ann. 14, 34, 1881; 14, 219, 1881.

3) J. Pierre u. E. Puchot, Ann. de phys. (4), 26, 145, 1872.

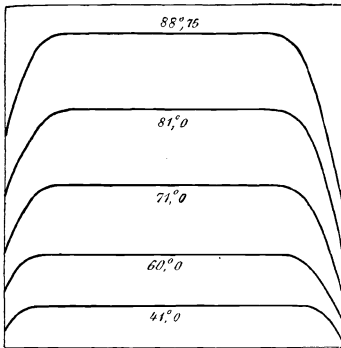


Fig. 26.

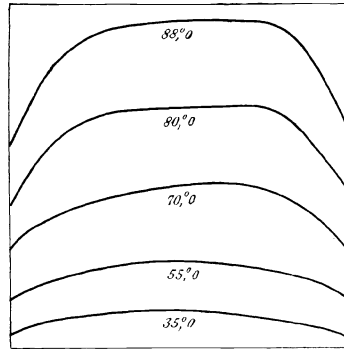


Fig. 27.

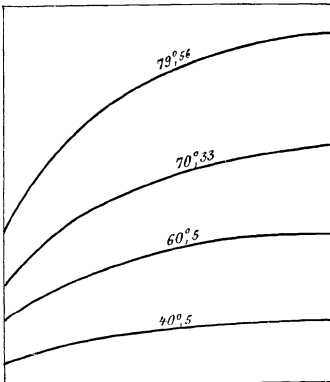


Fig. 28.

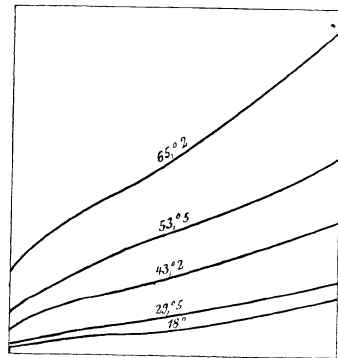


Fig. 29.

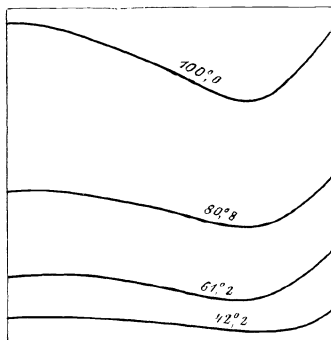


Fig. 30.

Wasser und Propylalkohol (Fig. 27).

Die Kurven zeigen noch eine gewisse Aehnlichkeit mit den vorhergehenden des Gemenges von Isobutylalkohol und Wasser. Auch hier zeigt sich noch ein Maximum.

Wasser und Aethylalkohol (Fig. 28).

Ein Maximum ist nicht mehr vorhanden, dagegen zeigt sich noch eine schwache Krümmung der Kurven nach oben.

Wasser und Methylalkohol (Fig. 29).

Weder Maximum noch nach oben konvex gekrümmte Kurven sind vorhanden.

Wasser und Ameisensäure (Fig. 30).

Hier zeigt sich im Gegensatz zu den vorhergehenden eine Einbuchtung der Kurven nach unten. Somit ist der Druck des Gemenges in allen Verhältnissen niedriger als der der Bestandtheile. Bei ca. 70 % Ameisensäure zeigt er den kleinsten Werth.

„Aus diesen Beziehungen lassen sich nun nach Ostwald (Allg. Ch. I, 648) Schlüsse auf das Verhalten der Gemenge beim Destilliren ziehen. Solche, die dem Typus Propylalkohol-Wasser entsprechen, die also ein Maximum des Dampfdruckes besitzen, werden beim Beginn der Destillation Dämpfe geben, welche den Mengenverhältnissen, unter denen das Maximum eintritt, nahestehen, während der Rückstand sich davon entfernt. Wiederholt man die Destillation, so gelangt man schliesslich dazu, ein niedrig siedendes Destillat mit höchstem Dampfdruck zu isoliren, während diejenige Flüssigkeit zurückbleibt, welche in Bezug auf das Verhältniss mit maximalem Dampfdruck im Ueberschuss vorhanden war. Destillirt man z. B. ein Gemenge von 50 % Propylalkohol und 50 % Wasser, so erhält man ein an Propylalkohol reicheres Destillat, und nach wiederholten Operationen schliesslich ein niedrig und konstant siedendes Gemenge mit 75 % Alkohol, während Wasser zurückbleibt. Propylalkohol von 90 % giebt ein 75 %iges Destillat und reinen Propylalkohol im Rückstande. Man übersieht die obwaltenden Verhältnisse gleichfalls, wenn man sich vergegenwärtigt, dass jedes Gemenge von Propylalkohol und Wasser leichter siedet, als beide Bestandtheile für sich und am leichtesten das mit 75 % Propylalkohol, welches den höchsten Dampfdruck hat; durch Fraktioniren muss eben dieses Gemenge isolirt werden.“

„Der Fall, welcher durch Aethyl- bzw. Methylalkohol und Wasser repräsentirt wird, gestattet im allgemeinen eine vollständige Trennung durch fraktionirte Destillation, weil die Siedepunkte aller Gemenge zwischen denen der Bestandtheile liegen. Doch lässt sich übersehen, dass

es viel leichter ist, Wasser durch Destilliren von Alkohol zu befreien als umgekehrt, weil, wie die Form der Kurve anzeigt, ein kleiner Gehalt des Wassers an Alkohol einen viel grösseren Einfluss auf den Dampfdruck und daher den Siedepunkt hat, als ein kleiner Wassergehalt im Alkohol.“

„Die Ameisensäure stellt schliesslich den Fall stärkster gegenseitiger Beeinflussung der Bestandtheile dar; die Dampfdrucke der Gemenge liegen alle unterhalb, die Siedetemperaturen also oberhalb der den Bestandtheilen eigenen, und naturgemäss existirt daher ein Gemenge von niedrigstem Dampfdruck und höchster Siedetemperatur. Bei der Destillation wird dieses stets den Rückstand zu bilden streben, während je nach dem Mengenverhältniss Wasser mit wenig Ameisensäure (bei verdünnten Lösungen) oder fast reiner Ameisensäure destillirt. Ein Gemenge in dem Verhältniss, welches dem Maximum der Siedetemperatur entspricht, lässt sich ebenso wenig durch Destillation scheiden, wie das beim Propylalkohol auftretende mit normaler Siedetemperatur.“

Aehnliche Verhältnisse finden sich bei den wässerigen Säuren, wie Salzsäure, Salpetersäure u. s. w. Auch hier zeigen sich konstante Siedepunkte, wobei Gemenge übergehen, für welche der Dampfdruck ein Minimum und der Siedepunkt ein Maximum ist¹⁾.

Weitere Versuche in dieser Richtung sind von D. H. Jackson und S. Young²⁾ über Gemenge von Benzol und Normal-Hexan, von A. E. Taylor³⁾ über Gemenge von Aceton und Wasser u. s. w. ausgeführt worden. Für die Abhängigkeit der Zusammensetzung des Dampfes von der Zusammensetzung der Flüssigkeit hat Duhem bezw. Margules⁴⁾ eine Gleichung aufgestellt,

$$\frac{d \ln p_1}{d \ln x} = \frac{d \ln p_2}{d \ln(1-x)},$$

deren experimentelle Prüfung von J. von Zawidzki⁵⁾ ausgeführt wurde. Derselbe untersuchte folgende Flüssigkeitspaare:

Benzol und Kohlenstofftetrachlorid
 „ „ Aethylenchlorid,
 Kohlenstofftetrachlorid und Aethylacetat,
 „ „ Jodäthyl,
 Aethylacetat und Jodäthyl,
 Essigsäure und Benzol,
 „ „ Toluol,

1) Vgl. hierzu G. Ryland, Amer. Chem. Journ. **22**, 384, 1899.

2) D. H. Jackson u. S. Young, Journ. Chem. Soc. **1898**, 922.

3) A. E. Taylor, The Journ. of Physical. Chem. **4**, 290 u. 355, 1900.

4) Margules, Sitzber. Wien. Akad. (2), **104**, 1243, 1891. Vgl. ferner: Lehfeldt, Phil. Mag. (5), **40**, 402, 1895; Dolezalek. Zeitschr. phys. Ch. **26**, 321, 1898; Luther, Ostwald's Allg. Ch. **3**, 6, 39; Gahl, Zeitschr. physikal. Ch. **33**, 178, 1900.

5) J. von Zawidzki, *ibid.* **35**, 129, 1900; P. Duhem, *ibid.* **35**, 483, 1900.

Pyridin und Wasser,
 Schwefelkohlenstoff und Methylal,
 „ „ Aceton,
 Chloroform „ „
 Aethylenbromid und Propylenbromid.

Im allgemeinen ergab sich eine gute Bestätigung der Formel von Duhem-Margules und zwar nicht nur bei Flüssigkeiten mit normalen Dampfdichten, sondern auch bei solchen mit abnormen Dampfdichten wie z. B. der Essigsäure. Die Gehaltsbestimmung erfolgte auf refraktometrischem Wege mit Hilfe des Pulfrich'schen Totalrefraktometers.

Eine ausführliche Studie über Dampfspannungsmessungen hat G. W. A. Kahlbaum¹⁾ herausgegeben.

Eine Erweiterung der Konowalow'schen Arbeiten über die Dampfdrucke von Flüssigkeitsgemischen ist durch die Arbeiten von Linebarger²⁾, von Lehfeldt³⁾ sowie von v. Zawidzki⁴⁾ gegeben worden. Letzterer untersuchte speciell die Dampfdrucke der einzelnen Bestandtheile. Eine weitere Arbeit rührt von Ph. Kohnstamm her⁵⁾.

Uebertreiben im Wasserdampfstrom.

Dies ist eine sehr häufig ausgeführte Operation, welche dazu dient einmal einen Körper von Verunreinigungen zu trennen. Es muss dann speciell dem zu reinigenden Körper die Fähigkeit zukommen von Wasserdampf übergerissen zu werden, und den verunreinigenden Stoffen muss diese betreffende Fähigkeit abgehen. Die Eigenschaft, durch Wasserdampf übergerissen zu werden, kommt also durchaus nicht allen Stoffen zu, wenigstens nicht in einer für die praktische Anwendung brauchbaren Form.

Eine zweite Anwendungsweise ist die, aus wässrigen Lösungen, sog. Waschwassern, die betreffenden Stoffe zur Vermeidung von Verlusten wieder zu gewinnen. Ein Beispiel hierfür ist die Destillation von wässrigen Anilinlösungen. Wasser löst ca. $2\frac{1}{2}\%$ Anilin. Das gelöste Anilin wird nun in den ersten Antheilen des destillirenden Wassers nahezu vollständig mit übergerissen, und beruht hierauf die Möglichkeit einer Abscheidung.

Die Ausführung, welche diese Operation im Laboratorium erfährt, und welche in ganz ähnlicher Weise auch im grossen gehandhabt wird, ist sehr einfach, indem man den Dampf der Flüssigkeit, mit welcher man übertreibt, direkt in das erhitzte Gemisch einleitet.

1) G. W. A. Kahlbaum, Basel. B. Schwabe 1893; vgl. auch Zeitschr. physik. Ch. **13**, 14, 1896; **26**, 577, 1898.

2) Linebarger, Journ. Americ. Chem. Soc. **17**, 615, 690, 1895.

3) R. A. Lehfeldt, Phil. Mag. (5), **40**, 397, 1895; (5), **46**, 42, 1898.

4) J. von Zawidzki, Zeitschr. physik. Ch. **35**, 129, 1900.

5) Ph. Kohnstamm, ibid. **36**, 41, 1901.

Beim Destilliren wässriger Phenollösungen beobachteten A. Naumann und W. Müller¹⁾, dass der Phenolgehalt von 100 ccm Destillat stets ein Drittel von dem Anfangsphenolgehalt der ständigen 500 ccm Lösung ist.

$$Q = \frac{\text{Phenolgehalt von 100 ccm Destillat}}{\text{Anfangsphenolgehalt von 500 ccm Lösung}} = 0,3345.$$

Bei den Versuchen wurde die Flüssigkeitsmenge durch fortwährendes Nachtröpfeln immer auf 500 ccm erhalten.

Es ergibt sich also, dass das Verhältniss der Phenolkonzentration der Dampfphase zur Phenolkonzentration der Flüssigkeitsphase eine beständige Grösse, eine Konstante ist. Und weiterhin zeigt sich, dass bei 100° und 760 mm Druck die Konzentration des Phenols im Dampfraum stets doppelt so gross als im Flüssigkeitsraum ist.

$$\begin{aligned} 100 : 0,3345 &= 400 : 1,3380 \text{ für Dampfraum,} \\ &500 : 0,6655 \text{ für Flüssigkeitsraum,} \\ \text{oder} &100 : 0,3345 \text{ für Dampfraum,} \\ &400 : 0,6655 = 100 : 0,1664 \text{ für Flüssigkeitsraum.} \end{aligned}$$

Hierbei muss also berücksichtigt werden, dass nicht 500 ccm als zurückbleibend anzusehen sind, sondern nur 400 ccm, da ja nur diese zur ursprünglichen Lösung gehören, also zum Vergleich herangezogen werden können.

Dampftension krystallwasserhaltiger Salze.

Hierüber sind von Horstmann, Pfaundler, Debray, Wiedemann und Pareau Untersuchungen angestellt worden, deren Ergebnisse sich jedoch zum grössten Theil als fehlerhaft erwiesen, da die Resultate insofern nicht stimmten, als durch Berechnung der Bildungswärme der krystallwasserhaltigen Salze keine Uebereinstimmung mit den von Iul. Thomsen direkt ermittelten Daten erzielt werden konnte. Dies ist erst durch die unter der Anregung von van't Hoff durch P. C. F. Frowein²⁾ ausgeführten Untersuchungen geschehen, wobei sich derselbe folgender Apparatur bediente.

„Der in Anwendung gebrachte Apparat, welcher von G. Bremer³⁾ zuerst konstruirt wurde, bestand aus den durch die Zeichnung (Fig. 31) dargestellten Kugeln A und B, welche resp. das Salz (feingepulvert und trocken) und Schwefelsäure enthalten; beide sind durch ein mit Olivenöl halbgefülltes U-Rohr getrennt. Nachdem bei a und b abgeschmolzen, wird der Apparat in liegender Stellung in c mit der Luftpumpe verbunden, wobei

1) A. Naumann u. W. Müller, Ber. **34**, 224, 1901.

2) P. C. F. Frowein, Zeitschr. physik. Ch. **1**, 1 u. 362, 1887.

3) G. Bremer, Rec. Pays-Bas. **6**, 121, 1887.

das Oel sich in den Kugeln C und D ansammelt; zur Entfernung der letzten Luftspuren wird das ganze mit der Alkoholflamme erwärmt und dann bei c abgeschmolzen. Nachdem nun noch der Apparat in vertikaler Stellung etwa 24 Stunden sich selbst überlassen ist, um die gleichmässige Vertheilung des Krystallwassers im Salze zu fördern, kann die Beobachtung anfangen. Zur Erzielung einer gleichmässigen und konstanten Temperatur wurde Herwig's Erwärmungsbad benutzt. Das darin enthaltene

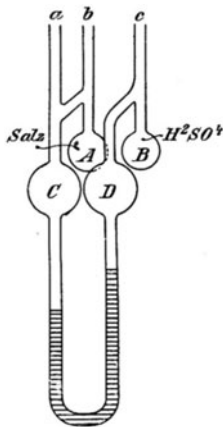


Fig. 31.

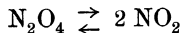
Wasser wird fortwährend gerührt und die Glaswandung erlaubt die Beobachtung des Apparates mittels des Kathetometers; dieselbe geschah immer erst, nachdem die Konstanz des Oelniveaus zeigte, dass die Maximaltension eingetreten war. Die so gefundene Niveaudifferenz wird auf Quecksilber zurückgeführt, indem das spezifische Gewicht des Oels bei 20° zu 0,917 ermittelt wurde; der Ausdehnungskoeffizient ist nach Kopp 0,000798. Als spezifisches Gewicht des Quecksilbers wurde bei 0° 13,596 in Rechnung gebracht. Die Temperaturablesung geschah mittels eines in der Nähe angebrachten Geissler'schen Thermometers, dessen Eintheilung in $\frac{1}{10}^{\circ}$ die Ablesung auf $\frac{1}{100}^{\circ}$ erlaubte. Der Nullpunkt wurde auf $0,05^{\circ}$ gefunden. Um der Temperaturgleichheit in verschiedenen Theilen des Apparates sicher zu sein, wurde ein zweites Thermometer angebracht und ebenfalls abgelesen. Dann kamen bei jedem Versuche gleichzeitig zwei Apparate in Anwendung, deren Salz enthaltende Kugel immer nach Abschluss der Beobachtung zur Bestimmung des enthaltenen Krystallwassers abgeschmolzen wurde. Für die in Rechnung gebrachten Maximaltensionen des Wasserdampfes, die zur Bestimmung des Verhältnisses F von Krystall- und Wasserdampftension erforderlich sind, wurden Regnault's Angaben benutzt.“

Die Berechnung geschah unter Zugrundelegung der thermodynamischen Beziehung¹⁾:

$$\frac{d \cdot l \cdot K}{d \cdot T} = \frac{q}{2 \cdot T^2}.$$

Hierbei ist $K = \frac{C'' \cdot n''}{C' \cdot n'}$, d. h. es ist eine einfache Funktion der

Konzentrationen C' und C'' , wobei n' und n'' die Zahl der Moleküle ausdrücken, welche bezw. das erste und zweite System bilden. Wählen wir die Reaktion



als Beispiel, so ist also $n' = 1$ und $n'' = 2$.

1) Vgl. hierzu van't Hoff, Études de dyn. chim. 1884.

q ist die in Kalorien ausgedrückte Wärme, welche entwickelt wird, falls die Molekularmenge (in Kilogrammen) des zweiten Systems sich ohne äussere Arbeitsleistung in das erste verwandelt, also in obigem Beispiel soll 92 kg NO_2 bei konstantem Volum sich in N_2O_4 verwandeln.

Diese Gleichung lässt sich auch auf den Fall der krystallwasserhaltigen Salze anwenden, also z. B. auf:



n'' und n' beziehen sich dann lediglich auf die nichtkondensirten Körper, also in diesem Falle nur auf den Wasserdampf. „Demnach wird $n' = 0$ und $n'' = 1$, $K = C''$, mit andern Worten: K ist hier die Konzentration des mit den Salzen im Gleichgewicht befindlichen Wasserdampfes, welche demnach als C_s bezeichnet werden kann; q ist in diesem Falle die Wärme, welche bei Vereinigung von 18 kg Wasserdampf mit dem entwässerten Salze zu $\text{CuSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$ frei wird; wird diese Wärmemenge als q_s bezeichnet, dann entsteht also die folgende Beziehung:

$$\frac{d \cdot l C_s}{d \cdot T} = \frac{q_s}{2 T^2}.$$

„Schliesslich handelt es sich noch darum, die erhaltene Beziehung so umzugestalten, dass darin der im Kalorimeter direkt bestimmte Wärmewerth vorkommt, also die Wärme, welche erzeugt wird, falls flüssiges Wasser und nicht Wasserdampf sich mit dem entwässerten Salze verbindet. Dazu sei bemerkt, dass die eben entwickelte Gleichung auch auf das physikalische Gleichgewicht, auf die Verdampfung anwendbar ist, man hat nur C_s , die Konzentration des Krystalldampfes, durch C_w , d. h. diejenige des Wasserdampfes zu ersetzen, und q_s , die Wärme bei Krystallbildung aus 18 kg Wasserdampf, durch q_w , d. h. die bei Wasserbildung daraus entwickelte, zu ersetzen:

$$\frac{d \cdot l C_w}{d \cdot T} = \frac{q_w}{2 T^2}.$$

Nun ist aber der kalorimetrisch bestimmte Werth, der als Q bezeichnet werden soll, offenbar die Differenz zwischen q_s und q_w ; man erhält also:

$$\frac{d \cdot l (C_s - C_w)}{d \cdot T} = \frac{Q}{2 T^2}.$$

Der hierin vorkommende Quotient der Konzentrationen von Wasserdampf, wie er sich bezw. mit dem Salz und mit dem Wasser im Gleichgewicht befindet, ist dem Verhältnisse der betreffenden Maximaltensionen gleich, wird demnach durch einen einzigen Buchstaben, F , ausgedrückt werden, wodurch der schliessliche Ausdruck folgendermassen sich gestaltet:

$$\frac{d \cdot l F}{d \cdot T} = \frac{Q}{2 T^2}.$$

Hier ist also T die absolute Temperatur, Q die Wärme, entwickelt

bei Aufnahme von 18 kg Wasser durch das entwässerte Salz, F das Verhältniss der Maximaltension von Krystall- und Wasserdampf.“

Integrirt man diese Gleichung unter Annahme, dass Q für kleine Temperaturintervalle konstant bleibt, so ergibt sich:

$$Q = \frac{2 T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{F_1}{F_2},$$

die zur Berechnung von Q aus zwei bei verschiedenen Temperaturen T_1 und T_2 gemachten Beobachtungen F_1 und F_2 dienen kann.

Die folgende Zusammenstellung giebt die betreffenden Werthe, wie sie sich aus der Dampftension berechnen, und wie sie von Thomsen direkt bestimmt wurden:

Salz.		Q ber. aus Dampftension,	Q bestimmt.
CuSO ₄ ,	5 H ₂ O,	3340	3410
BaCl ₂ ,	2 H ₂ O,	3815	3830
SrCl ₂ ,	6 H ₂ O,	3910	2336
MgSO ₄	7 H ₂ O,	3990	3700
ZnSO ₄ ,	7 H ₂ O,	2280	3417 u. 2178
Na ₂ HPO ₄ ,	12 H ₂ O,	2237	2244.

Es zeigt sich also ausser bei SrCl₂, 6 H₂O meist eine sehr gute Uebereinstimmung. Die Gründe für das abweichende Verhalten des Strontiumchlorids sind noch nicht bekannt.

Weitere Arbeiten sind von L. Andreae¹⁾ über die Dampfspannung der Hydrate von Strontiumchlorid, Kupfersulfat und Natriumkarbonat, von van de Bemmelen²⁾ beim Gel der Kieselsäure, von Mallard³⁾ beim Heulandit, von Klein⁴⁾, Rinne⁵⁾ und Tammann⁶⁾ bei den Zeolithen im allgemeinen ausgeführt worden.

Dampfspannung bei gesättigten Lösungen.

Dieselben sind von H. W. Bakhuis Roozeboom⁷⁾ speciell für den Fall der Hydrate des Chlorcalciums untersucht worden. Ueber die Dampfspannungen verdünnter Lösungen von CaCl₂ haben Wüllner, Tammann, v. Emden und Bremer gearbeitet, über die von trocken

1) L. Andreae, Zeitschr. physik. Ch. **7**, 241, 1891.

2) van de Bemmelen, Zeitschr. anorg. Ch. **13**, 233, 1896.

3) Mallard, Bull. de la Soc. mineralog. de France **5**, 255, 1882.

4) W. Klein, Zeitschr. physik. Ch. **9**, 38, 1884.

5) Rinne, Neues Jahrb. f. Mineral. **2**, 17, 1887.

6) F. Tammann, Zeitschr. physik. Ch. **27**, 323, 1898.

7) H. W. Bakhuis-Roozeboom, Zeitsch. physik. Ch. **4**, 41, 1889; vgl. hierzu W. Müller-Erzbach, Wied. Ann. **27**, 624, 1886; Zeitschr. physik. Ch. **17**, 3, 1895; **19**, 1, 1890; **21**, 545, 1897.

wächst von ab zu cd. In C endigt die Kurve für das geschmolzene Hydrat, die unteren Kurven beziehen sich auf die Lösungen mit geringerem, die oberen auf die mit grösserem Gasgehalt als im Hydrat selbst. Nun ist für Salzhydrate der gasförmige Bestandtheil, dessen Spannung gemessen wird, das Wasser, und wenn ein Gashydrat, z. B. $\text{HBr}, 2\text{H}_2\text{O}$, mit einem Salzhydrat, z. B. $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$, verglichen werden soll, so entspricht BrH dem Wasser des Chlorcalciums, das Wasser des Bromwasserstoffhydrats aber dem Chlorcalcium. Wenn die allgemeine Gleichgewichtskurve eines Salzhydrates ebenfalls durch D C O B ausgedrückt ist, so entsprechen die

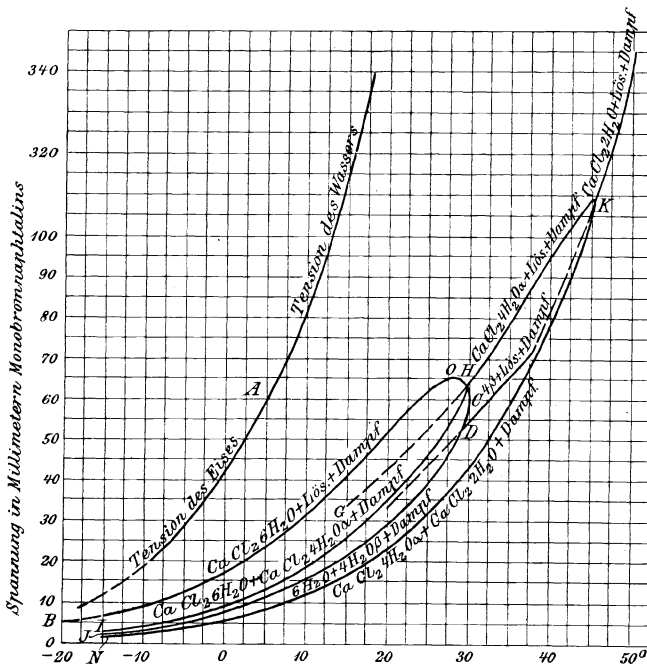


Fig. 33.

Strecken CO und OB gesättigten Salzlösungen, welche mehr Wasser als das Hydrat enthalten, und zwar vermindert sich das Wasser (oder der Salzgehalt wächst) von B nach C.“

„Bevor die erhaltenen Kurven für die gesättigten Lösungen betrachtet werden, soll eine kleine Aenderung in der Bezeichnung eingeführt werden, und sollen fortan nur zwei, im Schmelzpunkt zusammentreffende Aeste unterschieden werden, der Ast I für salzreichere, der Ast II für salzärmere Lösungen, beides im Vergleich mit dem Hydrat.“

„Vom Schmelzpunkte ausgehend, werden die einzelnen Abschnitte eines jeden Astes mit a b etc. bezeichnet und zwar in Anbetracht mög-

licher neuen Richtungsänderungen in den bisher III und I genannten Kurven bei sinkender Temperatur. Ast II und III werden also weiterhin als IIa und IIb bezeichnet werden.“

„Jetzt zeigt die Kurve BOCD in Fig. 33 für das Hydrat $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ zum ersten Male eine solche mit drei Aesten. . . . Der Werth für x sinkt von B nach C kontinuierlich, bis er in C gleich 6 wird. Aber während die Wassermenge sich andauernd vermindert, steigt die Tension zuerst, um etwa bei $28,5^0$ ein Maximum zu erreichen und dann bis C zu sinken. BO ist also der Ast IIb, welcher durch

$$\frac{d p}{d t} = + \frac{d x}{d t} = - x > c \quad (c = 6),$$

und OC ist der Ast IIa, welcher durch

$$\frac{d p}{d t} = - \frac{d x}{d t} = - x > c$$

ausgedrückt wird.

„CD entspricht dem Ast I der allgemeinen Kurve

$$\frac{d p}{d t} = + \frac{d x}{d t} = + x < c.$$

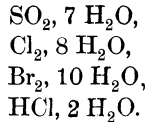
Die Kurve für das Hydrat mit $6\text{H}_2\text{O}$ ist die einzige, welche den Ast I aufweist. Man kann mit ihr die Kurve AB, welche die Tension des Eises anzeigt, vergleichen, falls man dasselbe als das Hydrat $\text{CaCl}_2 \alpha \text{H}_2\text{O}$ betrachtet, welches mit einer Lösung von einem geringeren, von -55^0 bis 0^0 steigenden Wassergehalt besteht.“ (Bd. I S. 288—292.)

„Für wasserfreie Salze kann Ast I niemals vorkommen. Die Hydrate mit $4\text{H}_2\text{O}$, sowohl α als β , haben nur den Ast IIb geliefert. Für das Hydrat mit $2\text{H}_2\text{O}$ sieht man eben noch den Gipfel und den Beginn des Astes IIa, weil der Schmelzpunkt dieses Hydrates sehr nahe bei der Umwandlungstemperatur liegt. Für $\text{CaCl}_2, \text{H}_2\text{O}$ ist nur ein Theil von IIb bekannt. Auch für CaCl_2 wird die bei 260^0 beginnende Kurve wohl den Ast IIb vorstellen, da der Schmelzpunkt noch weit abliegt.“

Weitere ausführliche Betrachtungen über die Grenzen für die Existenz der verschiedenen Systeme aus CaCl_2 und H_2O , über vielfache Punkte, sowie über die thermodynamischen Beziehungen für die Dampfspannungen der Systeme aus H_2O und CaCl_2 oder anderen Salzen muss im Original nachgesehen werden.

Die Dissociationserscheinungen verschiedener Hydrate von Gasen, sind von H. W. Bakhuis Roozeboom¹⁾ untersucht worden. Derselbe fand folgende Zusammensetzung für die bekannteren Hydrate:

1) H. W. Bakhuis-Roozeboom, vgl. Zeitschr. physik. Ch. I, 204—207, 365, 366, 1888.



Bei der Untersuchung des Oxalsäurehydrates hat H. Lescoeur¹⁾ gefunden, dass kryst. Oxalsäure, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, 2 \text{ H}_2\text{O}$, bei 45° einen Dissociationsdruck von 1,06 mm besitzt, so lange sie überhaupt noch Wasser enthält, die beiden Wassermoleküle sind also nicht verschieden gebunden. Wahrscheinlich existirt noch ein Hydrat mit $4 \text{ H}_2\text{O}$.

Ueber Dampfdrucke ternärer Gemische hat F. A. H. Schreinemakers²⁾ mehrere Arbeiten publicirt.

7. Kondensation und Verflüssigung.

Allgemeines. Eine Verflüssigung der Gase bezw. Dämpfe tritt nur dann ein, wenn die kritische Temperatur und der kritische Druck erreicht sind. Unter dem kritischen Druck versteht man, wie bereits im ersten Bande ausgeführt, nach Andrews die Druckgrenze, unterhalb welcher bei noch so grosser Temperaturerniedrigung eine Verflüssigung nicht eintritt, und unter kritischer Temperatur diejenige Temperaturgrenze, oberhalb welcher bei noch so grossem Drucke eine Verflüssigung nicht eintritt.

Nach dem Principe von Watt bewegen sich die in einem Raume, z. B. in einem Glasgefässe, eingeschlossenen Dampftheilchen bei Abkühlung des einen Endes nach dem kälteren Ende hin und kondensiren sich dort, sobald die Temperatur unter die kritische herabgeht. Schliesst man z. B. Chlor in eine gebogene Glasröhre ein, erwärmt es auf die Temperatur, bei der alles gasförmig wird, und taucht nun das eine Ende in eine Kältemischung, so wird sich, was uns ja heutzutage selbstverständlich erscheint, das Chlor in dem abgekühlten Theile kondensiren.

Aus dem Principe von Watt folgt, dass bei gegebener Temperatur Dampf und Flüssigkeit einen Gleichgewichtszustand erreichen, der nur von der Höhe der Temperatur und des Druckes abhängig ist.

Verflüssigung der Gase.

Nachstehende Zusammenstellung ist einer Arbeit von Arndt³⁾ entnommen, welche speciell die historische Seite und die bei der Verflüssigung angewandten Verfahren behandelt.

1) H. Lescoeur, Compt. rend. **104**, 1799, 1887; Ref. Zeitschr. physik. Ch. **1**, 525, 1887.

2) F. A. H. Schreinemakers, Zeitschr. physik. Ch. **36**, 257, 413, 710, 1901; **37**, 129, 1901; **38**, 227, 1901,

3) Arndt, Verh. d. Vereins zur Beförd. des Gewerbeleisses. **1901**, 236—242.

Faraday erzeugte im Jahre 1823 flüssiges gelbes Chlor durch Erwärmen von Chlorhydrat in einer zugeschmolzenen Glasröhre. Ebenso verflüssigte er unter eigenem Drucke in der zugeschmolzenen Glasröhre Schwefeldioxyd, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Stickoxyd, Unterchlorsäure und Cyan.

Bussy verflüssigte im Jahre 1824 Schwefeldioxyd durch Abkühlung auf -20° ohne Anwendung von Druck; er vermochte durch Verdampfung der Flüssigkeit unter der Luftpumpe Temperaturen bis zu -65° zu erzeugen, die er alsdann zur Verflüssigung anderer Gase verwendete.

Thilorier stellte nach dem Faraday'schen Verfahren in einem schmiedeeisernen Gefässe Mengen von mehreren Litern flüssiger Kohlensäure dar, die beim raschen Ausströmen zu bei -79° verdampfender Kohlensäure erstarrte.

Unter einem Druck von 58 Atmosphären und bei Erniedrigung der Temperatur durch einen Brei von Aether und fester Kohlensäure auf -110° gelang es Faraday im Jahre 1845 alle bekannten Gase ausser Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Stickoxyd, Kohlenoxyd und Methan zu verflüssigen. Auch bei einem Drucke von 3600 Atmosphären gelang es Natterer nicht diese Gase zu verflüssigen, weshalb sie als permanente bezeichnet wurden.

Die Untersuchungen von Andrews im Jahre 1869 ergaben, dass es für jedes Gas eine bestimmte Temperatur giebt, oberhalb deren es durch keinen noch so hohen Druck verflüssigt werden kann. Diese kritische Temperatur ist für Kohlendioxyd $+31^{\circ}$.

Die Verflüssigung von Sauerstoff gelang im Jahre 1877 Cailletet und Pictet. Am 2. December 1877 komprimierte Cailletet mittelst hydraulischer Presse Sauerstoff auf 300 Atmosphären, kühlte durch verdampfende schwefelige Säure ab und hob den Druck plötzlich auf, wobei sich dann ein Theil des Sauerstoffs verflüssigte. Pictet liess flüssiges Schwefeldioxyd im Vakuum verdampfen, verflüssigte es wieder durch Kompression, liess von neuem verdampfen u. s. w. Durch das Schwefeldioxyd wurden mehrere Liter flüssigen Kohlendioxyds gekühlt, welche denselben Kreislauf beschrieben und ihrerseits wieder auf 500 Atmosphären komprimierten Sauerstoff abkühlten. Nach einstündigem Arbeiten der Pumpen verflüssigte sich dieser und entströmte als glänzender weisser Strahl.

Wroblewski und Olszewski benutzten zum Vorkühlen flüssiges Aethylen und verflüssigten Methan, Stickoxyd und, unter Anwendung von flüssigem Sauerstoff als Kühlmittel, auch Wasserstoff¹⁾, dessen Siedepunkt sie zu -253° beobachteten.

1) Vgl. hierzu auch M. W. Travers, Zeitschr. physik. Ch. **37**, 100, 1901.

Für die Aufbewahrung flüssiger Luft konstruirte Dewar doppelwandige Glasgefässe, pumpte die Luft zwischen den beiden Wandungen vollständig aus und überzog dieselben mit einem Silberspiegel, um die Wärmestrahlung so weit als möglich zu vermindern. In derartigen Gefässen lässt sich die flüssige Luft tagelang aufbewahren. Wie Hempel angiebt, eignet sich hierfür noch besser eine Isolirung mit Schafwolle.

Linde verwendete im Jahre 1895 in seinem Luftverflüssigungsapparat in eigenartiger Weise das Gegenstromprincip. Die grösste Lindsche Maschine liefert bei einem Verbrauch von 190 Pferdekräften und 15000 l Kühlwasser stündlich 100 l flüssiger Luft.

Ramsay hat auch die neu entdeckten Gase Argon, Helium u. s. w. verflüssigt, und aus flüssigem Argon hat er durch fraktionirte Destillation Xenon und Krypton gewonnen. Das angebliche Metargon erwies sich als Verunreinigung.

Moissan verflüssigte das Fluor bei einer Temperatur von -187° zu einer gelben Flüssigkeit.

Die flüssigen Gase finden eine ausgedehnte Anwendung, so die flüssige Kohlensäure beim Birausschank, bei der Sodawasserfabrikation und zur Herstellung dichter Stahlgüsse; flüssiges Ammoniak und Schwefeldioxyd werden in Eismaschinen und Kühlanlagen benutzt. Die flüssige Luft findet Verwendung als Sprengstoff beim Bergbau und ebenso nach der Anreicherung an Sauerstoff durch Verdunstenlassen des niedriger siedenden Stickstoffs bei Feuerungen, zum Maschinenbetrieb sowie zur Verbesserung und Abkühlung der Luft in Grubenräumen.

Faraday verflüssigte Chlor im Jahre 1823. 60 Jahre später haben Wroblewski und Olszewski flüssige Luft dargestellt, und jetzt nach 15jährigem Zwischenraum erscheinen die übrigen Gase, Wasserstoff und Helium als statische Flüssigkeiten. Bedenkt man, dass der Schritt von der Verflüssigung der Luft zu der des Wasserstoffs in thermodynamischer Beziehung verhältnissmässig ebenso gross ist, wie der von flüssigem Chlor zur flüssigen Luft, so beweist die Thatsache, dass das erstere Resultat in einem Viertel der Zeit erreicht wurde, die nöthig gewesen, das letztere zu vollenden, das bedeutend beschleunigte Tempo wissenschaftlichen Fortschritts in unserer Zeit¹⁾.

Kondensation von Dämpfen.

Ueber die Kondensation von Dämpfen hat Mathias Cantor²⁾ eine Arbeit publicirt, der ich folgendes entnehme:

Gesättigte Dämpfe gehen in den flüssigen Zustand über, indem entweder die Kondensation im Innern der Dampfmasse auftritt und kleine

1) J. Dewar, Nature. 58, 56, 1898.

2) M. Cantor, Wied. Ann. 56, 492, 1895.

Tröpfchen (Nebel) entstehen, oder die Dämpfe an der flüssigen oder festen Grenze ihrer Ausdehnung als Thau sich niederschlagen. Die Nebelbildung ist vielfach, namentlich durch Helmholtz studirt worden, und es hat sich als sehr wahrscheinlich herausgestellt, dass eine Nebelbildung ohne Anwesenheit fester Staubtheilchen überhaupt gar nicht stattfindet, so dass man es in allen Fällen, wo Dämpfe sich verflüssigen, mit einer Kondensation an festen oder flüssigen Theilen zu thun hat, und der Unterschied der beiden Erscheinungen nur darin besteht, dass die Nebelbildung an äusserst kleinen Partikeln, die Thaubildung aber an ausgedehnten, flüssigen oder festen Flächen stattfindet.

Die Versuche wurden zunächst mit der Kondensation eines Dampfes an einer Fläche, auf welcher sich die condensirte Flüssigkeit nicht ausbreitet, mit Wasserdampf auf Petroleum, ausgeführt. Ein U-Rohr war so mit Quecksilber gefüllt, dass die Kuppe über das Ende des einen Schenkels sich erhob; auf die Kuppe wurde eine dünne Schicht Petroleum gebracht, die aber dick genug war, dass der Einfluss des Quecksilbers sich nicht geltend machen konnte. Möglichst nahe unter der Oberfläche befand sich die Kugel eines durch ein Seitenrohr in das Quecksilber eingeführten Thermometers; ein Mantel umgab den Schenkel der Röhre zur Aufnahme von Aether, welcher mittelst eines durchgeleiteten Luftstromes die langsame Abkühlung des Quecksilbers und der Petroleumfläche bewirkte. Oben war der Schenkel der Röhre kugelförmig aufgeblasen, und durch die Kugel konnte durch sehr langsames Saugen mit Wasserdampf gesättigte Luft über die Petroleumfläche geleitet werden; die Temperatur des Wasserdampfes wurde bestimmt. Das Quecksilber wurde nun so lange abgekühlt, bis Kondensation auf dem Petroleum beobachtet wurde. Im Mittel ergaben diese Messungen, dass bei Wasserdampf einer Sättigungstemperatur von $21,2^{\circ}$ an einer Petroleumfläche die Thautemperatur von 18° entsprach. Aus diesen Zahlen liess sich der Radius der molekularen Wirkungssphäre berechnen, und es wurde ein Werth $6,5 \cdot 10^{-6}$ mm gefunden, der mit den Werthen, die nach anderen Methoden ermittelt sind, gut übereinstimmt.

Für die Berechnung wurden folgende Voraussetzungen gemacht:

Für Flüssigkeiten, auf denen sich der condensirte Dampf ausbreitet, wird der Theorie nach die Thautemperatur höher liegen als die Sättigungstemperatur; mit der fortschreitenden Dicke der condensirten Schicht sinkt die Thautemperatur, und wenn die Dicke gleich dem molekularen Wirkungsradius geworden ist, ist die Wirkung der Substanz, an welcher die Kondensation stattfindet, ganz verdeckt; die Thautemperatur wird der Sättigungstemperatur gleich, und oberhalb dieser kann die Kondensation nicht fortschreiten. Dagegen muss in diesem Falle die Spannung der Oberfläche durch die condensirte Schicht vermindert werden, was auch der Versuch bewies.

Kritische Zustände.

Die bei dem Uebergang vom gasförmigen in den flüssigen Zustand eintretenden Verhältnisse sind von Andrews eingehend studirt worden. Er bezeichnet den betreffenden Zustand als kritischen Zustand und unterscheidet kritische Temperatur, kritischen Druck und kritisches Volum als diejenigen Grössen, welche für den Uebergang in den flüssigen Zustand scharf bestimmt sind, indem bei geringerem Druck oder höherer Temperatur oder grösserem Volum (was sich aus den beiden vorhergehenden ergibt) ein Uebergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand nicht stattfindet.

Für den Uebergang des einen Systems in das andere hat van der Waals seine berühmte Zustandsgleichung aufgestellt:

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

in welcher $\frac{a}{v^2}$ eine Korrektionsgrösse für den Druck, b eine solche für das Volum bedeutet. Eine ausführliche Besprechung findet sich in Bd. I.

Die ersten Bestimmungen der kritischen Temperatur und des kritischen Drucks sind von Cagniard de la Tour,¹⁾ Sajontschewsky,²⁾ Cailletet und Collardeau³⁾ sowie Nadeshdin⁴⁾ ausgeführt worden. Nachstehend werden einige Methoden beschrieben.

Ueber den Zustand der Materie beim kritischen Punkt nehmen Ramsay und Jamin an, dass bei der kritischen Temperatur kein vollkommener Uebergang von Flüssigkeits- in den Gaszustand stattfindet, sondern dass hier nur keine Dichteunterschiede mehr bestehen. Cailletet und Collardeau setzen dazu verschiedene Dichte, dagegen vollständige Mischbarkeit voraus. Eine etwas andere Hypothese äussert A. Battelli.⁵⁾

W. Ramsay⁶⁾ nimmt späterhin jedoch an, dass bei dem kritischen Punkt thatsächlich ein einheitlicher Stoff vorliegt. Wesendonck⁷⁾ macht auf die hierbei eintretende Nebelbildung aufmerksam. Auch J. P. Knauer⁸⁾ kommt zu dem Ergebniss, dass die von verschiedenen Beobachtern be-

1) Cagniard de la Tour, Ann. chim. phys. **21**, 127, 128, 1822; vgl. Strauss, Journ. russ. phys. chem. Ges. **12**, 207.

2) Sajontschewsky, Wied. Ann. Beibl. **3**, 741, 1879.

3) Cailletet, u. Collardeau, Compt. rend. **112**, 563, 1891.

4) Nadeshdin, Wied. Ann. **8**, 721, 1884.

5) Battelli, Ref. Zeitschr. physik. Ch. **14**, 190, 1894; Ramsay u. Young Phil. Mag. **37**, 215, 1894.

6) W. Ramsay, Zeitschr. physik. Ch. **14**, 486, 1894.

7) K. Wesendonck, Naturw. Rundsch. **9**, 209, 1894; Zeitschr. physik. Ch. **15**, 263, 1895.

8) J. P. Knauer, Ref. Zeitschr. physik. Ch. **15**, 515, 1895.

haupteten Anomalien beim kritischen Punkt durch die Gegenwart von Verunreinigungen, insbesondere Luft, verursacht worden sind.

Ueber das Molekularvolum beim absoluten Nullpunkt hat C. M. Guldberg¹⁾ eine Arbeit veröffentlicht, die einiges Merkwürdige enthält, auf deren Einzelheiten hier jedoch nicht näher eingegangen werden kann.

Zusammenstellung der kritischen Daten.

Eine ausführliche Zusammenstellung der bisher ermittelten Daten für Flüssigkeiten wurde von G. Heilborn²⁾ gegeben, welche nachstehend theilweise angeführt ist. Hierin bedeuten ϑ kritische Temperatur, π kritischer Druck, φ kritisches Volum, auf 0^0 und Atmosphärendruck bezogen und δ kritische Dichte, auf Wasser von 4^0 bezogen. Der neben den Zahlen stehende * bedeutet Altschul.

1. Elemente und anorganische Verbindungen.

Name.	Formel.	ϑ	π	φ	δ
Sauerstoff,	O_2	— 118,0	50,0	—	0,6044
		— 118,8	50,8	—	0,65
Stickstoff,	N_2	— 146,0	33,0	—	0,44
		— 146,5	35,0	—	0,37
Chlor,	Cl_2	+ 141,0	83,9	—	—
		+ 148,0	—	—	—
Brom,	Br_2	+ 302,2	—	0,00605	1,18
Kohlenoxyd,	CO	— 141,1	35,9	—	—
		— 139,5	35,5	—	—
Kohlensäure,	CO_2	+ 31,1	73,0	—	—
		+ 30,92	77,0	—	—
Ammoniak,	NH_3	+ 130,0	115,0	—	—
		+ 131,0	113,0	—	—
Stickoxydul,	N_2O	+ 35,4	75,0	0,00480	0,41
		+ 36,4	73,07	—	—
Stickoxyd,	NO	— 93,5	71,2	—	—
Sticktetroyd,	N_2O_4	+ 171,2	—	0,00413	0,66
Cyan,	$(CN)_2$	+ 124,0	61,7	—	—
Kohlenoxysulfid,	COS	+ 105,0	—	—	—
		+ 275,0	77,8	0,0096	—
Schwefelkohlenstoff,	CS_2	+ 272,96	77,9	—	—
		+ 51,25	86,0	—	0,61
Chlorwasserstoff,	HCl	+ 51,50	96,0	—	—
		+ 52,3	86,0	—	—
		—	—	—	—

1) C. M. Guldberg, Zeitschr. physik. Ch. **16**, 1, 1895; **32**, 116, 1900.

2) G. Heilborn, Zeitschr. physik. **7**, 601, 1891.

Name.	Formel.	ϑ	π	φ	δ
Schwefelwasserstoff,	H_2S	+ 100,0	88,7	—	—
		+ 100,2	92,0	—	—
Selenwasserstoff,	H_2Se	+ 137,0	91,0	—	—
Phosphorwasserstoff,	H_3P	52,8	64,0	—	—
Siliciumwasserstoff,	H_4Si	— 0,5	ca. 100,0	—	—
Schwefeldioxyd,	SO_2	+ 155,4	78,9	0,00587	0,49
		157,0	—	0,00516	—
Phosphortrichlorid,	PCl_3	+ 285,5	—	—	—
Siliciumtrichlorid,	$SiCl_4$	+ 230,0	—	—	—
Zinnchlorid,	$SnCl_4$	+ 318,7	36,95	—	—
Germaniumchlorid,	$GeCl_4$	+ 276,0	38,0	—	—
Wasser,	H_2O	+ 381,1	—	0,001874	0,429
		+ 412,0	—	—	—

2. Organische Verbindungen.

Name.	Formel.	ϑ	π	φ	δ
Methan,	CH_4	— 81,8	54,9	—	—
		— 95,5	50,0	—	—
Aethan,	C_2H_6	35,0	45,2	—	—
Pentan,	C_5H_{12}	187,1	33,3	—	—
Isopentan,	C_5H_{12}	194,8	—	—	—
		250,3	—	—	—
Hexan,	C_6H_{14}	234,5*	30,0*	—	—
		296,4*	25,2*	—	—
Oktan,	C_8H_{18}	296,4*	25,2*	—	—
Diisobutyl,	C_8H_{18}	270,8	—	—	—
Dekan,	$C_{10}H_{22}$	330,4*	21,3*	—	—
Aethylen,	C_2H_4	9,2	58,0	0,00569	0,22
		10,1	51,0	—	0,36
		13,0	—	—	—
Propylen,	C_3H_6	90,2	—	—	—
		97,0	—	—	—
Isobutylen,	C_4H_8	150,7	—	—	—
		201,0	—	—	—
Amylen,	C_5H_{10}	208,0*	—	—	—
		191,6	33,9	—	—
Isoamylen,	C_5H_{10}	191,6	33,9	—	—
Kaprylen,	C_8H_{16}	298,6	—	—	—
Acetylen,	C_2H_2	37,05	68,0	—	—
Diallyl,	C_6H_{10}	234,4	—	—	—
Benzol,	C_6H_6	280,6	49,5	0,00981	0,355
		291,5	60,5	—	—
		288,5	47,9	—	—

Name.	Formel.	ϑ	π	φ	δ
Toluol,	C_7H_8	290,5*	50,1*	—	—
		320,8	—	—	—
		320,6*	41,6*	—	—
o-Xylol,	C_8H_{10}	358,3*	36,9*	—	—
p-Xylol,	„	344,4*	35,0*	—	—
m-Xylol,	„	345,6*	35,8*	—	—
Propylbenzol,	C_9H_{12}	365,6*	32,3*	—	—
Isopropylbenzol,	„	362,7*	32,2*	—	—
Mesitylen,	„	367,7*	33,2*	—	—
Pseudokumol,	„	381,2*	32,2*	—	—
Isobutylbenzol,	$C_{10}H_{14}$	377,1*	31,1*	—	—
Cymol,	„	378,6*	28,6*	—	—
Chlorbenzol,	C_6H_5Cl	362,2*	—	—	—
Methylalkohol,	CH_4O	239,9—240,0	78,5	—	—
		233,0	69,73	—	—
		234,6	65,0	—	—
Aethylalkohol,	C_2H_6O	243,6	62,76	0,00713	0,288
		234,6	65,0	—	—
		235,5	67,07	—	—
		258,8	119,0	—	—
Propylalkohol,	C_3H_8O	263,7	50,16	0,00968	0,278
		254,2—258,0	53,26	—	—
Isopropylalkohol,	C_3H_8O	234,6	53,1	—	—
		238,0	—	—	—
Butylalkohol,	$C_4H_{10}O$	287,1	—	—	—
		270,5	—	—	—
Isobutylalkohol,	$C_4H_{10}O$	265,0	48,27	—	—
Trimethylkarbinol,	$C_4H_{10}O$	234,9	—	—	—
Isoamylalkohol,	$C_5H_{12}O$	306,6	—	—	—
Allylalkohol,	C_3H_6O	271,9	—	—	—
Formal,	$C_2H_4O_2$	223,6	—	—	—
Acetal,	$C_6H_{14}O_2$	254,4	—	—	—
Methyläther,	C_2H_6O	129,6	—	—	—
Methyläthyläther,	C_3H_8O	167,7	—	0,00873	—
		168,4	46,27	—	—
Aethyläther,	$C_4H_{10}O$	200,0	37—38	0,01344	0,246
		188,0	37,5	0,01334	—
		195,5	40,0	0,01240	0,267
Acetaldehyd,	C_2H_4O	181,5	—	—	—
Aceton,	C_3H_6O	232,8	55,2	—	—
		237,5	60,0	—	—
		338,2	115,1	0,00751	—
Ameisensäure,	CH_2O_2	338,2	115,1	0,00751	—
Essigsäure,	$C_2H_4O_2$	321,5	—	—	—

Name.	Formel.	ρ	π	φ	δ
Propionsäure,	$C_3H_6O_2$	339,9	—	—	—
Methylformiat,	$C_2H_4O_2$	212,0	61,65	0,00728	—
		250,5	—	—	—
Aethylformiat,	$C_3H_6O_2$	230,0	48,7	0,00975	—
		233,1	49,16	—	—
		238,6	—	—	—
Propylformiat,	$C_4H_8O_2$	260,8	42,7	0,01203	—
		267,4	—	—	—
		260,5	—	—	—
Methylacetat,	$C_3H_6O_2$	229,8	57,6	0,00960	—
		232,9	47,54	—	—
Aethylacetat,	$C_4H_8O_2$	239,8	42,2	0,01222	—
		249,5	39,65	—	—
Propylacetat,	$C_5H_{10}O_2$	276,3	34,8	0,01464	—
		282,4	—	—	—
Methylchlorid,	CH_3Cl	141,5	73,0	—	—
Methylenchlorid,	CH_2Cl_2	245,1	—	—	—
Chloroform,	$CHCl_3$	260,0	54,9	—	—
Chlorkohlenstoff,	CCl_4	277,9	58,1	—	—
		282,5	57,6	—	—
		283,2	44,97	—	—
Methylamin,	CH_5N	155,0	72,0	—	—
Dimethylamin,	C_2H_7N	163,0	56,0	—	—
Trimethylamin,	C_3H_9N	160,5	41,0	—	—
Aethylamin,	C_2H_7N	177,0	66,0	—	—
Diäthylamin,	$C_4H_{11}N$	216,0	40,0	—	—
		220,0	38,7	—	—
Triäthylamin,	$C_6H_{15}N$	259,0	30,0	—	—
		267,1	—	—	—

Weitere Litteraturangaben sind an der angegebenen Stelle zu finden.

Erwähnt sei noch, dass E. Mathias¹⁾ gefunden hat, dass die kritischen Dichten und auch der kritische Druck in einer homologen Reihe sich als stetige Funktion der Molekulargewichte darstellen lassen.

Zusammenstellung der Werthe a und b der van der Waals'schen Gleichung:

Eine Zusammenstellung der bisher berechneten und Neuberechnung der Werthe von a und b der van der Waals'schen Gleichung geben

1) E. Mathias, Compt. rend. **117**, 1082, 1893.

Ph. A. Guye und L. Friedrich¹⁾. Hierbei werden zwei verschiedene Formen der Gleichung unterschieden: die auf das Volum Eins und die auf ein Mol. bezogene. Letztere, welche die Form $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$ hat, ist nicht nur die rationellere, sondern auch viel einfacher in der Berechnung. Nimmt man als Einheiten cem und Atm. an, so wird $R = 22410$, wobei $O = 16$ und $H = 1,008$ gesetzt wird. In der nachstehenden Tabelle sind a und b nach den Formeln

$$a = 27 P_c b^2 \text{ und } b = \frac{R T_c}{8 P_c}$$

berechnet; es bedeuten M das Molekulargewicht und K_c den kritischen Koeffizienten $\frac{T}{P}$. Die betreffenden Werthe beziehen sich auf ein Mol.

Stoff.	M.	K _c .	Mol.	
			a · 10 ⁻⁶	b.
1. NH ₃ ,	17,02	3,50	4,01	36,0
2. NH ₃ ,	17,02	3,58	4,11	36,7
3. NH ₂ CH ₃ ,	31,04	5,94	7,40	61,0
4. NH(CH ₃) ₂ ,	45,06	7,79	9,65	79,9
5. NH ₂ C ₂ H ₅ ,	45,06	6,82	9,44	75,7
6. N(CH ₃) ₃ ,	59,08	10,57	13,0	108
7. NH ₂ C ₃ H ₇ ,	59,08	9,82	13,7	101
8. NH(C ₂ H ₅) ₂ ,	73,10	12,23	17,0	125
9. N(C ₂ H ₅) ₃ ,	101,10	17,73	26,8	182
10. NH(C ₃ H ₇) ₂ ,	101,10	17,74	27,7	182
11. (CH ₃) ₂ O,	46,05	7,06	8,08	72,5
12. CH ₃ OC ₂ H ₅ ,	70,08	9,53	11,96	97,8
13. (C ₂ H ₅) ₂ O,	74,08	13,13	17,44	34,7
14. HCOOCH ₃ ,	60,04	8,22	11,38	84,34
15. HCOOC ₂ H ₅ ,	74,05	10,85	15,68	111,4
16. CH ₃ COOCH ₃ ,	74,05	10,94	16,10	112,3
17. HCOOC ₃ H ₇ ,	88,08	13,42	20,52	137,8
18. CH ₃ COOC ₂ H ₅ ,	88,08	13,77	20,47	141,3
19. C ₃ H ₅ COOCH ₃ ,	88,08	13,41	20,24	137,7
20. CH ₃ COOC ₃ H ₇ ,	102,1	16,56	25,86	169,9
21. C ₂ H ₅ COOC ₂ H ₅ ,	102,1	16,46	25,55	168,9
22. C ₃ H ₇ COOCH ₃ ,	102,1	16,20	25,52	166,2
23. C ₃ H ₇ COOCH ₃ (iso),	102,1	15,96	24,52	163,7
24. C ₆ H ₅ Fl,	96,06	12,54	19,95	128,7

¹⁾ Th. A. Guye u. L. Friedrich, Arch. sc. phys. nat. **9**, 505, 1900; Ref. Zeitschr. physik. Ch. **37**, 380, 1901; vgl. auch M. Altschul, ibid. **11**, 597, 1893.

	Stoff.	M.	K _c .	Mol.	
				a. 10 ^{-b}	b.
25.	C ₆ H ₅ Cl,	112,5	14,18	25,54	145,5
26.	C ₆ H ₆	78,7	11,72	18,71	120,3
27.	C ₆ H ₆ ,	78,7	11,25	18,02	115,4
28.	C ₆ H ₅ CH ₃ ,	92,09	14,27	24,08	146,4
29.	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅ ,	106,1	16,26	28,63	166,8
30.	o-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ ,	106,1	17,11	30,00	175,6
31.	m-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ ,	106,1	17,28	30,39	177,3
32.	p-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ ,	106,1	17,64	30,96	181,0
33.	C ₆ H ₅ C ₃ H ₇ ,	120,1	19,11	35,89	202,9
34.	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂ ,	120,1	19,74	35,68	202,6
35.	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃ 1. 3. 5,	120,1	19,30	34,35	198,0
36.	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃ 2. 3. 4,	120,1	19,70	36,65	202,2
37.	C ₆ H ₅ C ₄ H ₉ (iso),	134,2	20,90	38,63	214,5
38.	C ₆ H ₄ . CH ₃ . C ₃ H ₇ ,	134,2	22,78	42,20	233,8
39.	C ₅ H ₁₂ ,	72,11	15,66	20,93	160,7
40.	C ₅ H ₁₂ (iso),	72,11	13,82	18,07	141,8
41.	C ₅ H ₁₂ (iso),	72,11	13,99	18,33	143,6
42.	C ₅ H ₁₀ (Isoamylen),	60,06	13,71	18,10	140,6
43.	C ₆ H ₁₄ ,	86,13	17,14	24,75	175,9
44.	C ₆ H ₁₄ ,	86,13	16,92	24,41	173,6
45.	C ₇ H ₁₆ ,	100,2	20,10	30,85	206,2
46.	C ₈ H ₁₈ ,	114,2	22,60	36,58	231,9
47.	C ₁₀ H ₂₂ ,	142,2	28,83	48,59	290,7
48.	CH ₃ Cl,	50,47	5,68	6,85	58,27
49.	C ₂ H ₅ Cl,	64,49	8,44	10,92	86,55
50.	C ₂ H ₅ Cl,	64,49	8,66	11,22	88,88
51.	C ₃ H ₇ Cl,	78,50	10,08	14,16	103,4
52.	(CH ₂) ₆ ,	84,11	13,89	21,84	142,5
53.	H ₂ O,	18,02	3,28	5,95	33,60
54.	H ₂ O,	18,02	3,18	5,77	32,65
55.	CH ₃ OH,	32,03	6,535	9,53	67,05
56.	C ₂ H ₅ OH	46,05	8,231	15,22	84,46
57.	C ₃ H ₇ OH,	60,07	10,70	16,32	109,8
58.	CH ₃ COOH,	60,04	10,41	17,60	106,9
59.	CCl ₄ ,	153,8	12,37	19,20	126,9
60.	SnCl ₄ ,	260,3	16,01	26,94	164,3
61.	H ₃ P,	34,0	5,09	4,72	52,2
62.	H ₂ S,	34,1	4,14	4,40	42,5
63.	HCl,	36,46	3,92	3,62	40,2
64.	HCl,	36,46	3,78	3,50	38,8
65.	C ₄ H ₄ S,	84,09	12,40	20,86	127,3

Stoff.	M.	K _c .	Mol.	
			a . 10 ^{-b}	b.
66. CS ₂ ,	76,12	7,49	11,63	76,89
67. (CN) ₂ ,	52,02	6,43	7,26	65,0
68. C ₂ H ₂ ,	26,02	4,56	4,02	46,8
69. CH ₄ ,	16,03	3,48	1,89	35,7
70. C ₂ H ₆ ,	30,05	6,81	5,94	69,92
71. CO ₂ ,	44,00	4,17	3,612	42,84
72. SO ₂ ,	64,06	5,43	6,61	55,7
73. N ₂ O,	44,01	4,23	3,72	43,4
74. N ₂ O,	44,01	4,11	3,62	42,3
75. NO,	30,00	2,52	1,29	25,9
76. O ₂ ,	32,00	3,10	1,37	31,8
77. O ₂ ,	32,00	3,04	1,33	31,2
78. Ar,	40	3,00	1,30	30,82
79. CO,	28,00	3,67	1,38	37,7
80. CO,	28,00	3,76	1,43	38,6
81. N ₂ ,	28,01	3,61	1,30	37,1
82. N ₂ ,	28,01	3,85	1,39	39,5
83. H ₂ ,	2,02	1,93	0,211	19,75

Weitere Arbeiten, die sich auf die van der Waals'sche Gleichung bezw. die kritischen Zustände beziehen, sind ausgeführt worden von L. Natanson¹⁾, Carl Barus²⁾, S. Young³⁾, E. Mathias⁴⁾, W. Ramsay und S. Young⁵⁾, J. J. van Laar⁶⁾, J. P. Kuenen⁷⁾, A. Guye⁸⁾, E. H. Amagat⁹⁾, C. Raveau¹⁰⁾, G. Bakker¹¹⁾, J. D. van der Waals¹²⁾, J. Verschaffelt¹³⁾, L. Boltzmann und H. Mache¹⁴⁾,

1) L. Natanson, Zeitschr. physik. Ch. **9**, 26, 1892.

2) C. Barus, Am. Journ. of Sc. **42**, 125, 1891.

3) S. Young, Phil. Mag. (5), **33**, 153, 1892.

4) E. Mathias, Journ. de Phys. (3), **1**, 53, 1892; (3), **2**, 5, 1893; Compt. rend. **115**, 35, 1892; Ann. de la Fac. de Toulouse **10**, 52, 1896; **128**, 1339, 1899.

5) W. Ramsay u. L. Young, Trans. Chem. Soc. 1886, 390, 1887, 750; Ref. über die Arbeit 1892 in Zeitschr. physik. Ch. **10**, 142, 1892.

6) J. J. van Laar, Zeitschr. physik. Ch. **11**, 433, 1893; **30**, 158, 1899.

7) J. P. Kuenen, Zeitschr. physik. Ch. Ref. **11**, 38, 1892; **15**, 510, 1895; **24**, 667, 1897, und W. G. Robson, Phil. Mag. (6) **3**, 622, 1902.

8) A. Guye, Arch. phys. nat. **31**, 463, 1894.

9) E. H. Amagat, Compt. rend. **123**, 30, 1896; Journ. de Phys. (3), **8**, 353, 1899.

10) C. Raveau, Compt. rend. **123**, 100, 1896; Journ. de physique (3), **6**, 432, 1897.

11) G. Bakker, Journ. de Phys. (3), **6**, 131, 1897; Zeitschr. physik. Ch. 1897.

12) J. D. van der Waals, Ref. Zeitschr. physik. Ch. **30**, 157, 158, 159, 160, 1899; Ref. **35**, 504, 1900; das. **36**, 461, 1901.

13) J. Verschaffelt, Ref. ibid. **30**, 160, 1899; **31**, 97, 1899.

14) L. Boltzmann u. Mache, Wied. Ann. **68**, 350, 1899.

K. Meyer-Bjerrum¹⁾, C. Dieterici²⁾, L. Boltzmann³⁾, J. Traube⁴⁾.

Eine Abhandlung von J. D. van der Waals⁵⁾ betreffend die Zustandsgleichung und die Theorie der cyklischen Bewegung ist noch von besonderem Interesse; doch muss an dieser Stelle auf das Studium derselben verwiesen werden.

Beziehungen der kritischen Grössen.

M. Altschul (l. c.) giebt hierfür folgende Zusammenstellung:

„Die allgemeine Zustandsgleichung von van der Waals in Bezug auf das Volumen v entwickelt, lautet:

$$v^3 - \left(b + \frac{R T}{p}\right) v^2 + \frac{a}{p} v - \frac{a b}{p} = 0.$$

R hat den Werth $\alpha \left(p_0 + \frac{a}{v_0^2}\right)(v_0 - b)$,

p_0 und v_0 Druck und Volum des Gases bei 0° ,

p und v Druck und Volum des Gases bei T^0 (in absol. Zählung),

α bedeutet den wahren Ausdehnungskoeffizienten,

b das Vierfache des Molekularvolums, welches von der ponderablen Masse eingenommen wird.

Der kritische Zustand charakterisirt sich nach van der Waals dadurch, dass die drei Wurzeln der Gleichung unter einander gleich werden, während sie unterhalb des kritischen Zustandes drei verschiedene reelle Werthe, über demselben nur einen reellen besitzen. Bezeichnet man in der obigen Gleichung die kritischen Werthe von p , v und T mit π , φ und ϑ , so ergibt sich:

$$1. \quad \varphi = 3b,$$

$$2. \quad \pi = \frac{a}{27 b^2},$$

$$3. \quad \vartheta = \frac{a}{27(1+a)(1-b)ab}.$$

Durch diese Gleichungen lassen sich die Werthe b und a wie auch das kritische Volum φ in den beobachteten Konstanten des kritischen Zustandes ausdrücken. Aus den Gleichungen (2) und (3) ergibt sich:

$$b^3 - b^2 + \frac{2184 \pi + \vartheta}{27 \pi \vartheta} b - \frac{1}{27 \pi} = 0.$$

1) K. Meyer-Bjerrum, Zeitschr. physik. Ch. **32**, 1, 1900.

2) C. Dieterici, Wied. Ann. **69**, 685, 1899.

3) L. Boltzmann, Versl. K. A. v. W. Amsterdam **7**, 477, 1899.

4) J. Traube, Drude's Ann. **8**, 267, 1902.

5) J. D. van der Waals, Zeitschr. physik. Ch. **38**, 257, 1901.

Auf Grund dieser Formeln hat Altschul die kritischen Molekularvolumina, d. h. diejenigen Werthe von b , welche aus der van der Waals'schen Gleichung für den kritischen Punkt sich ergeben, berechnet und folgende Werthe erhalten:

$b \times 100\,000.$		Differenz.
Pentan,	653	163
Hexan,	816	$292 = 2 \times 146$
Oktan,	1108	$313 = 2 \times 157$
Dekan,	1421	<u>Mittel = 155,3.</u>

Einer gleichen Zusammensetzungsdifferenz CH_2 entspricht angenähert dieselbe Zunahme der Grösse b . Bei den Benzolderivaten gelten diese Beziehungen nicht.

$b \times 100\,000$		Differenz.
Benzol,	532	152
Toluol,	684	101
Aethylbenzol,	785	186
Propylbenzol,	971	

„Beim Uebergang des Benzols in Toluol ist die Differenz angenähert derjenigen gleich, welche für die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe gefunden worden sind; die Substitution eines Wasserstoffatoms in der Seitenkette bedingt dagegen Differenzen, welche verschieden von denselben sind. Im allgemeinen wird das Molekularvolum in hohem Grade von der Konstitution beeinflusst.“

„Berechnet man die Konstante b der stellungsisomeren Verbindungen, so erhält man:

$b \times 100\,000$		$b \times 100\,000$		$b \times 100\,000$	
o-Xylol	829	m-Xylol	839	p-Xylol	857
Toluol	<u>684</u>	Toluol	<u>684</u>	Toluol	<u>684</u>
	145		155		173

„Es ergibt sich also, dass der Einfluss einer im Benzolkern substituirten Gruppe ein je nach der Stellung verschiedener ist, und dass die Abweichungen mit der Konstitution in bestimmter Beziehung stehen, und zwar stimmt dieses Ergebniss mit den Resultaten der Untersuchungen von Neubeck¹⁾ und Feitler²⁾ über Molekularvolumina bei verschiedenen Temperaturen, soweit sich diese Untersuchungen auf isomere Verbindungen beziehen, überein.“

„Landolt und Jahn³⁾ haben gezeigt, dass Substitutionen bei gleicher relativen Stellung der Substituenten im Benzolring immer dieselbe

1) Neubeck, Zeitschr. physik. Ch. **1**, 649, 1887.

2) Feitler, *ibid.* **4**, 66, 1889.

3) Landolt u. Jahn, *ibid.* **10**, 289, 1892.

Zunahme der Molekularrefraktionen bedingen. Dieselbe Regelmässigkeit zeigt sich auch bei dem Molekularvolumen, nur mit dem Unterschiede, dass bei dem letzteren die Differenzen mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt sich verkleinern. Ersetzt man z. B. ein Wasserstoffatom in Propylbenzol durch eine Methylgruppe in Parastellung, so ergibt sich eine Differenz für das Molekularvolumen, welche kleiner als zwischen den Molekularvolumina von p-Xylol und Toluol ist.

$$b \times 100\,000$$

Cymol,	1133
Propylbenzol,	971
	162.

Ganz dasselbe ergibt sich bei dem Vergleich des Mesitylens und des ps-Kumol mit Toluol. Tritt eine Aenderung der Konstitution in der Seitenkette ein, so bleibt das Molekularvolum unverändert.

$$b \times 100\,000$$

Propylbenzol,	971
Isopropylbenzol,	968.

Berechnung der kritischen Daten.

„Ebenso wie man die Konstanten a und b der van der Waals'schen Zustandsgleichung berechnen kann, so lassen sich umgekehrt die letzteren aus den Abweichungen von den Gasgesetzen berechnen. Vergleicht man die von Altschul direkt beobachteten kritischen Daten mit den theoretischen, nach der Regel von van der Waals durch G. Heilborn¹⁾ berechneten, so ergibt sich:

	Kritische Temperatur.		Kritischer Druck.	
	beob.	ber.	beob.	ber.
o-Xylol,	631,3	630,7	36,93	37,0
p-Xylol,	617,4	616,6	34,96	35,9
m-Xylol,	618,6	617,8	35,75	36,0
Cymol,	651,6	654,4	28,61	29,1
Isopropylbenzol,	635,7	620,2	32,21	31,8
Toluol,	—	—	41,57	40,1

Die Uebereinstimmung ist eine überaus befriedigende.“

Durch die Verbindung der van der Waals'schen Formel mit der Ausdehnungsformel von Mendelejew haben Thorpe und Rücker²⁾ folgende Beziehung aufgestellt:

$$\rho = \frac{T V_t - 273}{2(V_t - 1)},$$

¹⁾ G. Heilborn, Zeitschr. physik. Ch. **7**, 601, 1890.

²⁾ Thorpe u. Rücker, Journ. Chem. Soc. 1884, 135.

wo V_t das Volum bei t^0 in absoluter Zählung, ϑ die kritische Temperatur und T die Temperatur t in absoluter Zählung ist. Die auf diese Weise durch Bartoli und Stracciati (vergl. Heilborn l. c.) berechneten kritischen Temperaturen stimmen mit den wirklich beobachteten nur in grober Annäherung überein:

	beob.	ber.	Differenz in %.
	460,1	456,1	0,9
	507,5	522,3	2,9
	569,4	586,3	2,9
	603,4	633,5	5,0

„Dieses Resultat bestätigt die Einwendungen, welche Avenarius¹⁾ gegen diese Gleichung erhoben hat; er machte aber darauf aufmerksam, dass die der Ableitung zu Grunde liegende Formel von Mendelejew nur für begrenzte Temperaturgebiete ausreicht.“

Vergleichung der kritischen Temperaturen und Drucke.

„Stellt man die kritischen Temperaturen und Drucke der Paraffine zusammen, so erhält man:

	Krit. Temp.	Differenz.	Krit. Druck.	Differenz.
Pentan,	187,1		33,31	
		+ 47,4		— 3,3
Hexan,	234,5		29,99	
		+ 2 × 31,0		— 2 × 2,4
Oktan,	296,4		25,20	
		+ 2 × 17,0		— 2 × 1,9
Dekan,	330,4		21,31	

Es entsprechen also gleiche Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung bestimmten Unterschieden in den kritischen Daten; die kritischen Temperaturen nehmen mit einer Zunahme von CH_2 zu, die Drucke ab. Diese Differenzen sind nicht konstant, sondern sie nehmen mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab.“

„Vergleicht man ferner die kritischen Daten der Benzolderivate, so erhält man:

	Krit. Temp.	Differenz.	Krit. Druck.	Differenz.
Benzol,	290,5		50,07	
		+ 30,1		— 8,5
Toluol,	320,6		41,57	
		+ 25,8		— 3,4
Aethylbenzol,	346,4		38,13	
		+ 19,2		— 5,9
Propylbenzol,	365,6		32,28	

¹⁾ Avenarius, Journ. russ. chem. Ges. **16**; vgl. Ostwald, Allg. Ch. I 2. Aufl. S. 242.

Auch hier zeigt sich also dieselbe Beziehung. Eine Ausnahme bildet der kritische Druck des Aethylbenzols; die Differenz zwischen Aethyl- und Propylbenzol ist grösser als die zwischen Aethylbenzol und Toluol.“

„Substituiert man ein weiteres Wasserstoffatom im Benzolkern durch einen Alkoholrest, so ist der Einfluss des letzteren ein verschiedener, je nach der Stellung, die er zu einem schon vorhandenen einnimmt:

	Krit. Temp.	Krit. Druck.		Krit. Temp.	Krit. Druck.
o-Xylol,	358,6 ⁰	36,93	m-Xylol,	345,6 ⁰	35,75
Toluol,	320,6	41,57	Toluol	320,6	41,57
	+ 38,0 ⁰	— 4,60		+ 25,0 ⁰	— 5,80
		p-Xylol,	344,4 ⁰	34,95	
		Toluol,	320,6	41,57	
			+ 23,8 ⁰	— 6,60	

„Diese Unterschiede verschwinden mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt; so sind die kritischen Daten des Mesitylens annähernd gleich denen des ps-Kumols; ganz dasselbe ergibt sich beim Vergleich des Propylbenzols und Isopropylbenzols. Hier lässt sich ein Vergleich ziehen mit den Verhältnissen, welche zwischen der Zusammensetzung der Ionen und ihrer Wanderung bestehen.¹⁾ Auch dort sind die Unterschiede für die Gruppe CH₂ nicht konstant, sondern verschwinden um so schneller, je zusammengesetzter die Ionen sind.“

Kritischer Koeffizient und Molekularrefraktion.

„Guye²⁾ hat mit dem Namen „kritischer Koeffizient“ das Verhältniss von der kritischen Temperatur in absoluter Zählung und kritischem Druck bezeichnet und gezeigt, dass dieser Koeffizient der Molekularrefraktion proportional ist.

Ist Θ = kritische Temperatur,
 π = kritischer Druck,

$$MR^2 = \frac{M}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \text{ für Strahlen von unendlich langer Wellenlänge,}$$

und $k = \frac{\Theta + 273}{\pi}$, so ist

$$kf = MR^2, \text{ wo } f \text{ ein konstanter Faktor ist.}$$

„Guye hat diese Beziehungen an den vorhandenen experimentellen Bestimmungen geprüft, wobei er das dispersionsfreie Brechungsvermögen

¹⁾ Vgl. W. Ostwald, Zeitschr. physik. Ch. **2**, 849, 1888.

²⁾ Ph. Guye, Archives phys. nat. (3), **23**, 197, 1890; Thèses présentées à la faculté de sciences de Paris 1891; Ostwald, Alg. Chem. I, 2. Aufl. 458.

mit Hilfe der Cauchy'schen Formel berechnet hat, es ergaben sich für f Werthe, welche als konstant zu betrachten sind, sie betragen im Mittel 1,8.“

Aus diesen Betrachtungen folgt, dass diejenigen Gesetzmässigkeiten, die für die Molekularrefraktion aufgefunden worden sind, auch für den „kritischen Koëfficienten“ zutreffen müssen.

In der folgenden Tabelle sind die Werthe unter MR^2 die von Landolt und Jahn angegebenen Molekularrefraktionen, unter k die kritischen Koëfficienten, aus Altschul's Versuchen berechnet, und unter f der Faktor der untersuchten Substanzen, welcher nach Guye konstant bleiben müsste:

	MR^2	k	f
Hexan,	28,62	16,92	1,69
Oktan,	38,19	22,56	1,69
Dekan,	47,46	28,32	1,68
Benzol,	25,16	11,25	2,24
Toluol,	33,20	14,28	1,32
Aethylbenzol,	38,86	16,24	2,39
o-Xylol,	41,52	17,09	2,43
p-Xylol,	35,65	17,66	2,02
m-Xylol,	37,82	17,30	2,19
Propylbenzol,	43,03	19,78	2,18
Isopropylbenzol,	43,57	19,74	2,21
Mesitylen,	41,89	19,30	2,50
Pseudokumol	43,28	19,68	2,20
Isobutylbenzol,	47,55	20,92	2,27
Cymol,	45,33	22,76	1,99

„Wie man sieht, ist der Faktor f bei den Paraffinen konstant, und zwar beträgt er im Mittel 1,686. Der Werth von f aber bei den aromatischen Verbindungen differirt beträchtlich von dem der Paraffine und schwankt zwischen 1,99 und 2,5. Der kritische Koëfficient k ist bei den Paraffinen von rein additivem Charakter, wie man aus der folgenden Zusammenstellung ersieht:

	k	Differenz.
Hexan,	16,92	
Oktan,	22,60	5,68 = $2 \times 2,84$
Dekan,	28,32	5,72 = $2 \times 2,86$
		Mittel = 2,85

„Bei den aromatischen Verbindungen zeigt sich der kritische Koëfficient konstitutiv; die regelmässigen Beziehungen aber, welche nach Landolt und Jahn für die Molekularrefraktion der Benzolderivate sich ergeben haben, kommen den kritischen Koëfficienten nicht zu.“

Beziehungen zwischen Siedetemperatur, kritischer Temperatur, Dampfdruck und kritischem Druck.

Für das Verhältniss der Siedetemperatur in absoluter Zählung T und der kritischen Temperatur T_1 konnte C. M. Guldberg¹⁾ zeigen, dass derselbe annähernd konstant ist und zwar gleich ca. $\frac{2}{3}$. Folgende Tabelle wird dies erweisen:

Substanz.	Formel.	T.	T_1 .	$\frac{T}{T_1}$.
Methylalkohol,	CH_4O	334,5 ⁰	505,9 ⁰	0,661
Aethylalkohol,	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	351,3	507,8	0,692
Propylalkohol,	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	370,2	531	0,697
Isopropylalkohol,	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	355,1	507,6	0,700
Butylalkohol,	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	389	560,1	0,694
Isobutylalkohol,	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	381	538	0,708
Amylalkohol,	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	410	621	0,660
Allylalkohol,	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	370	544,9	0,679
Aether,	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	308	463	0,665
Essigsäure,	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	391	594,5	0,658
Propionsäure,	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	410	612,9	0,669
Buttersäure,	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	429	611	0,702
Aethylformiat,	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	327,3	504,5	0,649
Propylformiat,	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	355	533,8	0,665
Isobutylformiat,	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	370,9	551,2	0,673
Methylacetat,	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	329	504,3	0,652
Aethylacetat,	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	348,7	517,6	0,674
Propylacetat,	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	373	549,3	0,679
Isobutylacetat,	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	389,4	561,3	0,694
Methylpropionat,	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	352,9	328,7	0,667
Aethylpropionat,	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	371,6	545	0,681
Methylbutyrat,	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	375	551	0,680
Aethylbutyrat,	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	393	565,8	0,695
Aethylisobutytrat,	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	386	553,4	0,698
Methylvalerat,	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	390	566,7	0,688
Aceton,	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	329,3	505,8	0,651
Acetaldehyd,	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	294	441	0,667
Methan,	CH_4	109	191,2	0,570
Aethylen,	C_2H_4	163	282	0,578
Amylen,	C_5H_{10}	307	474	0,648
Benzol,	C_6H_6	353	553,6	0,638
Diallyl,	C_6H_{10}	332	507,4	0,654

1) C. M. Guldberg, Zeitschr. physik. Ch. 5, 374, 1890.

Substanz.	Formel.	T.	T ₁ .	$\frac{T}{T_1}$.
Toluol,	C ₇ H ₈	383 ⁰	593,8 ⁰	0,645
Terpentinöl,	C ₁₀ H ₁₆	432	649	0,666
Ammoniak,	NH ₃	234,5	404	0,580
Methylamin,	NH ₂ CH ₃	271	428	0,633
Dimethylamin,	NH(CH ₃) ₂	281	436	0,645
Trimethylamin,	N(CH ₃) ₃	282,3	433,5	0,651
Aethylamin,	NH ₂ (C ₂ H ₅)	291,5	450	0,648
Diäthylamin,	NH(C ₂ H ₅) ₂	330	489	0,675
Triäthylamin,	N(C ₂ H ₅) ₃	362	532	0,680
Propylamin,	NH ₂ (C ₃ H ₇)	322	491	0,656
Dipropylamin,	NH(C ₃ H ₇) ₂	370,4	550	0,673
Chlorwasserstoff,	HCl	238	324,5	0,733
Methylchlorid,	CH ₃ Cl	249,3	414,5	0,602
Methylenchlorid,	CH ₂ Cl ₂	315	518	0,608
Chloroform,	CHCl ₃	333,2	533	0,625
Tetrachlorid,	CCl ₄	349,5	555	0,630
Aethylchlorid,	C ₂ H ₅ Cl	284	455,6	0,624
Propylchlorid,	C ₃ H ₇ Cl	319,2	494	0,646
Aethylbromid,	C ₂ H ₅ Br	312,1	499	0,626
Methyljodid,	CH ₃ J	316,8	528	0,600
Aethyljodid,	C ₂ H ₅ J	345	554	0,628
Stickoxydul,	N ₂ O	183	309,4	0,591
Stickoxyd,	NO	119,4	179,5	0,665
Untersalpetersäure,	N ₂ O ₄	295,5	444,2	0,665
Kohlenoxyd,	CO	83	133,5	0,622
Kohlensäure,	CO ₂	194	304	0,638
Schweflige Säure,	SO ₂	263	428,4	0,614
Schwefelwasserstoff,	SH ₂	211,2	373,2	0,566
Schwefelkohlenstoff,	S ₂ C	319,3	545,4	0,586
Cyan,	(CN) ₂	252	397	0,635
Sauerstoff,	O ₂	91,6	154,2	0,594
Stickstoff,	N ₂	78,6	127	0,619

Wie Guldberg weiter ausführt, liegt das wahre Gesetz der Siedepunkte einfach in der Normalgleichung für die Dampfspannungen und diese lautet:

$$\frac{T}{T_1} = F \left(\frac{p}{p_1} \right) \quad (1)$$

„Kennt man die kritische Temperatur und den kritischen Druck von einer Flüssigkeit, so findet man für einen beliebigen Druck p die zuge-

hörige Siedetemperatur T . Die genaue Form der Gleichung ist noch unbekannt und die Näherungsformel

$$\frac{T}{T_1} = 1 + \frac{1}{3} \log \left(\frac{p_1}{p} \right) \quad (2)$$

ist nicht genau genug, um die Siedetemperaturen berechnen zu können. Es ist auch schwierig, eine Tafel oder graphische Darstellung der Spannungskurve zu berechnen, weil die kritischen Werthe von Druck und Temperatur der Flüssigkeiten noch nicht genau beobachtet sind. Wir können darum keine direkten Anwendungen der Gleichung (1) durchführen.“

„Vergleichen wir zwei Siedepunkte T und T^1 bei dem Drucke p und dem Drucke np , so hat man folglich

$$\frac{T}{T^1} = \frac{F \left(\frac{p}{p_1} \right)}{F \left(\frac{np}{p_1} \right)}$$

Das Verhältniss $\frac{T}{T^1}$ ist abhängig von dem kritischen Druck der Flüssigkeit; indessen ändert $\frac{T}{T^1}$ sich nur langsam mit dem Werthe von p_1 , wie aus den folgenden Beispielen, die aus Gleichung (2) berechnet sind, hervorgeht.“

p_1	=	30 Atm.	40 Atm.	50 Atm.	100 Atm.
			$n = \frac{200}{760}$		
$\frac{T}{T^1}$	=	1,130	1,126	1,124	1,116
			$n = \frac{30}{760}$		
$\frac{T}{T^1}$	=	1,314	1,305	1,299	1,280.

„Es folgt hieraus, dass man bei Flüssigkeiten, deren kritische Drucke nicht sehr verschieden sind, das Verhältniss $\frac{T}{T^1}$ als konstant betrachten kann. Als Beispiel dienen die folgenden Tabellen, deren Siedetemperatur von Landolt bezw. Schumann bestimmt sind.“

Substanz	760 mm	60 mm	T	30 mm	T
	T	T ₁	T ₁	T ₁	T ₁
Ameisensäure,	372,9 ⁰	306,1 ⁰	1,218	292,1 ⁰	1,276
Essigsäure,	391,8	321,6	1,218	303,7	1,290
Propionsäure,	412,2	341,8	1,205	324,1	1,272
Buttersäure,	433,8	355,3	1,221	334,4	1,292
Valeriansäure,	446,7	364,1	1,227	341,9	1,306
	760 mm	200 mm	T		
	T	T ₁	T ₁		
Methylformiat,	305,3	273,7	1,115		
Methylacetat,	330,5	296,5	1,115		
Methylpropionat,	352,9	316,7	1,114		
Methylbutyrat,	375,3	336,9	1,114		
Methylvalerat,	389,7	350,2	1,113		
Aethylformiat,	327,4	293,1	1,117		
Aethylacetat,	350,1	314,4	1,114		
Aethylpropionat,	371,3	333,7	1,113		
Aethylbutyrat,	392,9	352,2	1,116		
Aethylvalerat,	407,3	365,3	1,115		
Propylformiat,	354,0	318,0	1,113		
Propylacetat,	373,8	336,1	1,112		
Propylpropionat,	395,2	355,0	1,113		
Propylbutyrat,	415,7	374,2	1,111		
Propylvalerat,	428,9	385,6	1,112		

Die Beziehungen treten trotz Anwendung der Annäherungsformel hier zu Tage. Doch findet der Satz nicht durchaus Bestätigung, wie z. B. die Untersuchungen von L. Ferretto¹⁾ über die kritischen Temperaturen einiger organischen Schwefelverbindungen erweisen.

Von Pawlewski wurde der Satz aufgestellt, dass die kritischen Temperaturen homologer Verbindungen sich von ihren Siedetemperaturen um eine konstante Differenz unterscheiden. Dies gilt jedoch, wie die Untersuchungen von M. Altschul²⁾ ergeben haben, nur in erster Annäherung. Dagegen fand L. Ferretto (l. c.) bei den vorerwähnten Untersuchungen über organische Schwefelverbindungen eine ziemlich gute Bestätigung des Pawlewski'schen Satzes.

Gesetz des geradlinigen Durchmessers der Dichtekurven.

Ueber die Bestimmung des kritischen Volums durch das sog. „Gesetz der geraden Linie“ berichtet J. J. van Laar³⁾. Diese Gesetzmässigkeit lautet:

1) L. Ferretto, Gazz. chim. ital. **30**, I, 296, 1900.

2) M. Altschul, Zeitschr. physik. Ch. **11**, 596, 1893.

3) J. J. van Laar, Zeitschr. physik. Ch. **11**, 661, 1893.

„Sowohl bei niederen Temperaturen als bei den kritischen Temperaturen ist der Ort der mittleren Dichte eine der T-Axe nahezu parallele Gerade.“

Dies wurde von Matthias und Cailletet¹⁾ zuerst beobachtet, und später von Young und Thomas²⁾ bestätigt. Dagegen macht Ph. Guye³⁾ auf einige Ausnahmen aufmerksam. D. Berthelot⁴⁾ berechnete mit Hilfe dieser Gesetzmässigkeit das Minimalvolum v_0 der Flüssigkeiten beim absoluten Nullpunkt. Er erhielt folgende Zahlen für die Molekularvolumina in ccm:

	N ₂	O ₂	Cl ₂	Br ₂	CO ₂	SO ₂	C ₂ H ₄	CCl ₄	SnCl ₄	Aether
v_0	25,0	20,8	34,1	38,9	25,5	30,0	34,3	72,2	87,8	71,7
	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ F	C ₆ H ₅ Cl	C ₆ H ₅ Br	C ₆ H ₅ J	Pentan.	Isopentan.	Hexan.	Heptan.	
v_0	66,3	70,6	78,5	82,2	89,2	80,5	81,3	93,5	106,1.	

Entsprechend dem Gesetz müsste also $D_t = D_0 + \alpha t$ sein, wo α konstant ist. Das van der Waals'sche Gesetz wird ferner fordern, dass α multiplicirt mit der absoluten kritischen Temperatur T_c und dividirt durch die kritische Dichte D_c eine universelle Konstante ergäbe: $\frac{\alpha T_c}{D_c} = k$. Die Resultate waren, wie S. Young⁵⁾ an einem sehr reichhaltigen Material beobachtete, durchaus befriedigend.

Auch das Verhältniss der thatsächlich, sowie der unter der Voraussetzung des Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetzes berechneten „theoretisch“ kritischen Dichte erweist sich nahezu konstant: $D_c/D_c' = 3,77$.

Mitunter muss man statt der Formel $D_t = D_0 + \alpha t$ eine erweiterte $D_t = D_0 + \alpha t + \beta t^2$ anwenden, indem sich auch zuweilen deutliche Krümmungen zeigen.

Bestimmung der kritischen Temperatur.

M. Altschul⁶⁾ verfuhr bei seinen im Ostwald'schen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen folgendermaassen: Die zu untersuchende Substanz wurde in 3—4 cm lange Röhren gebracht, deren Durchmesser 5 mm und lichte Weite 3 mm betrug (Fig. 34). Sie wurden an einem Ende zu dickwandigen Kapillaren ausgezogen, diese zu Haken gebogen, vermittelt welcher die Röhren aufgehängt wurden. Um die Luft ganz aus den

1) Matthias u. Cailletet, Journ. de phys. 1886 u. 1887.

2) Young u. Thomas, Phil. Mag. (5), **34**, 503 u. 507; Ref. Zeitschr. physik. Ch. **11**, 285, 1891.

3) Ph. Guye, Arch. sc. physic. nat. (3), **31**, 38, 1894; vgl. auch E. Matthias, Journ. de Phys. (3), **8**, 407, 1899.

4) D. Berthelot, Compt. rend. **130**, 713, 1900.

5) S. Young, Phil. Mag. (5), **50**, 291, 1900.

6) M. Altschul, Zeitschr. physik. Ch. **11**, 577, 1893.

Versuchsröhrchen zu verdrängen, geschah die Füllung der letzteren in folgender Weise. In das Kölbchen *b*, das die zu untersuchende Flüssigkeit enthielt und mit einem Chlorcalciumrohre verbunden war, wurde das in einem Kork befestigte Röhrchen *a* eingebracht. Ein Theil der Luft wurde daraus durch Erwärmen vertrieben, beim Abkühlen trat eine kleine Menge Flüssigkeit in dasselbe. Durch Verdampfung der letzteren wurde die noch vorhandene Luft verdrängt, wonach das Röhrchen bei weiterer Abkühlung sich mit Flüssigkeit anfüllte, so dass bloss noch eine kleine Luftblase übrig blieb, die nach drei oder viermaliger Wiederholung der Erwärmung verschwand. Die Flüssigkeit im Kölbchen wurde während dieser Zeit im Sieden erhalten, so dass die Luft aus derselben ganz verdrängt war. Alsdann wurde die Flüssigkeit im Röhrchen bis auf ein

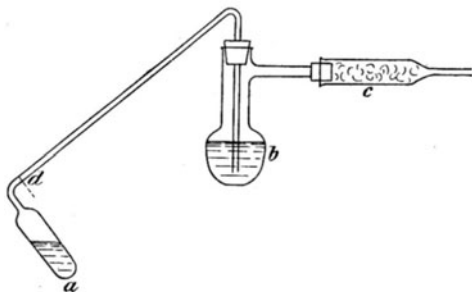


Fig. 34.

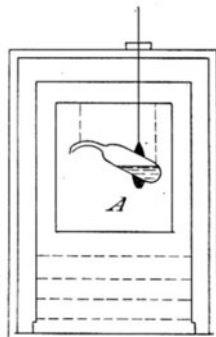


Fig. 35.

bestimmtes Volum eingedampft, wonach bei *d* zugeschmolzen werden konnte. Auf diese Weise wurden mehrere Röhrchen mit verschiedenen Flüssigkeiten bis ungefähr zur Hälfte gefüllt. Dieselben wurden alsdann bis zur kritischen Temperatur erwärmt, und diejenigen, die dabei alle Uebergangsphasen des kritischen Zustandes zeigten, konnten als ungefähr das normale kritische Volum enthaltend angesehen und zur näheren Beobachtung genommen werden.

Zur Erwärmung diente meist ein Luftbad (Fig. 35), das aus Eisenblech bestand und mit Glasfenstern versehen war, eine Form, wie sie schon von Avenarius verwendet worden war. Altschul verbesserte diesen Apparat in entsprechender Weise. Die Beobachtung geschah durch ein Glimmerfenster. Als Thermometer wurde ein von der physikalisch-technischen Reichsanstalt korrigirtes Instrument benutzt.

Von etwa 100° an unter der kritischen Temperatur wurde sehr langsam erhitzt, bei $3-4^{\circ}$ unter dem kritischen Punkte wurde die Temperatur möglichst konstant gehalten, nachher allmählig erwärmt, der Punkt, bei dem der Uebergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand

stattfindet, notirt, 3—4^o höher erwärmt und nachher durch Regulirung der Flamme langsam abgekühlt. Alsdann wurde beim Erscheinen des Nebels die Temperatur notirt. Das Mittel von mehreren Beobachtungen, die übrigens wenig differirten, wurde als kritische Temperatur angesehen. Als Kriterium für den kritischen Zustand wurde der Punkt angenommen, bei welchem der an Stelle der glänzenden Fläche sich bildende Nebel verschwindet.

Bestimmung des kritischen Drucks.

Dieselbe geschah nach Altschul in der Weise, dass die zu untersuchende Flüssigkeit, welche in einem langen Rohre unter einem geringeren Druck als dem kritischen sich befindet, nur auf einer Seite etwas über die kritische Temperatur erwärmt wird und alsdann der Druck von aussen langsam gesteigert wird. Beim Eintritt des kritischen Drucks befindet sich die Substanz im kritischen Zustande, somit kann sie nicht in zwei physikalisch verschiedenen Theilen existiren, und daher muss der Meniskus bei diesem Punkte verschwinden. Auf diese einfache Weise kann man den kritischen Druck nach einiger Uebung mit grosser Genauigkeit bis auf 0,1—0,2 Atmosphären bestimmen.

Zur Erzeugung des Drucks wurde ein kleiner Andrews'scher Kompressionsapparat A benutzt; auf einer Seite desselben (Fig. 36), bei a

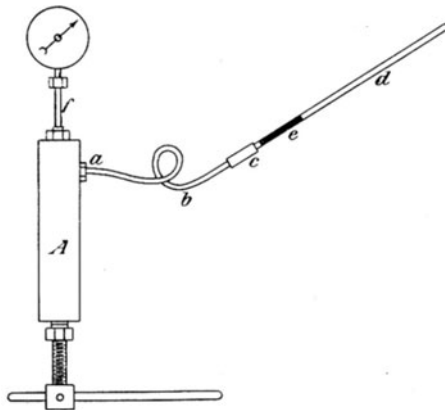


Fig. 36.

war eine Schraube eingeschnitten, welche mit einer Kupferkapillare verbunden ist. An der Stelle, wo in dem Andrews'schen Apparat die Versuchsröhre mit Kohlensäure angebracht ist, wurde eine Messingkapsel angelöthet, die mit dem Manometer verbunden wird. Die Glasröhre d, welche die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, wird mit rothem Siegel-

lack in der Kapsel c an der Kupferpapillare eingefügt. Zur gleichmässigen Erwärmung wurde die Glasröhre von zwei weiteren, von einem Stativ gehaltenen Glasröhren umgeben. Das Manometer war von der Firma Dreyer, Rosenkranz und Droop in Hannover geliefert und in entsprechender Weise nachgeaicht worden.

Bestimmung der kritischen Temperatur als Kriterium der chemischen Reinheit.

Die Bestimmung der kritischen Temperatur als Kriterium der chemischen Reinheit ist zuerst von R. Knietsch¹⁾, später auch von R. Pictet und M. Altschul²⁾ empfohlen worden. „Ganz ungefährlich lässt sich die kritische Temperatur aller Flüssigkeiten, soweit sie nicht über 460⁰, das ist die höchste Angabe des mit Stickstoff gefüllten Quecksilberthermometers, liegt, bestimmen, wenn man sich in derselben Weise wie bei der Bestimmung des Schmelzpunktes kapillarer Röhrechen bedient. Diese bindet man mit Platindraht an ein Thermometer und erwärmt sie in einer geeigneten Flüssigkeit, deren Temperatur man zweckmässig durch einen Luftstrom gleichmässig erhält. Für solche Bestimmungen, welche in kleineren Flüssigkeitsbädern vorgenommen werden können, genügt schon ein mit dem Munde erzeugter Luftstrom, welchen man ebenso wie beim Arbeiten mit dem Löthrohr erzeugt und konstant erhält. Man zieht zu diesem Zwecke das die Luft zuführende Glasrohr zu einer feinen Spitze aus und verbindet es mit einem langen Kautschukschlauche, so dass man die Arbeit des Rührens und Beobachtens leicht neben einander ausführen kann.“

„Ein wie genaues Kriterium die kritische Temperatur einer Flüssigkeit für deren Reinheit ist, geht unter anderm daraus hervor, dass auf technischem Wege verflüssigtes Chlor, welches ca. 0,1⁰/₀ eines von den Maschinentheilen herrührenden Fettes beigemischt enthält, keine scharf begrenzte kritische Temperatur mehr zu erkennen giebt, sondern sich vielmehr bis auf 150⁰ unter fortwährender Verminderung seines Volums und mit verschwommener Flüssigkeitsbegrenzung erwärmen liess, wobei es allerdings schliesslich vollständig verdampft war, aber unter Zurücklassung der nun sofort auch für das Auge erkennbaren Verunreinigung. Es wird also offenbar ganz analog dem Schmelzpunkte der krystallisirten Körper die kritische Temperatur durch Verunreinigungen verändert, und je nach der Natur derselben erhöht oder erniedrigt. Da man nun zur Bestimmung der kritischen Temperatur im Kapillarröhrechen einer nur sehr geringen Substanzmenge bedarf, da man ferner von den Schwankungen des Luftdrucks unabhängig ist, so erscheint die Bestimmung des absoluten

1) R. Knietsch, Liebig's Ann. **259**, 116, 1890; Zeitschr. physik. Ch. **16**, 731, 1895.

2) R. Pictet u. M. Altschul, Zeitschr. physik. Ch. **16**, 26, 1895.

Siedepunkts als ein viel geeigneteres Mittel die Identität und Reinheit von vergasbaren Substanzen festzustellen, als dies die Bestimmung des Siedepunkts bietet.“

„Ja es drängt sich sofort die interessante Frage auf, ob nicht die Veränderung der kritischen Temperatur irgend eines Lösungsmittels durch eine andere Substanz ebenso einer Gesetzmässigkeit unterliegt und ein Mittel zur Bestimmung der Molekulargrösse einer Substanz an die Hand giebt, wie dies in so fruchtbarer Weise von Raoult für den Schmelzpunkt der Essigsäure u. s. w. nachgewiesen worden ist.“

Pictet und Altschul bestimmten die kritische Temperatur von

Chloroform	zu 258,8 °,
Chloräthyl	zu 181,8 °,
Pental	zu 201,0 °,

und stellten fest, dass die kleinste Zugabe von Alkohol oder Aether auf die kritische Temperatur einen sehr grossen Einfluss hat. So sank die Temperatur von Chloroform bei einer Zugabe von einigen Tropfen Alkohol bis zu 255 °, ein Unterschied von 3,8 °, während der Siedepunkt nur eine Aenderung von 0,1 bis 0,2 ° zeigte. Bei Chloräthyl waren die betreffenden Differenzen 6 ° für die kritische Temperatur und 1 ° für den Siedepunkt. Aehnliche intensive Wirkungen wurden bei Stickoxydul beobachtet.

Kritische Temperatur des flüssigen Chlors.¹⁾

„Für die genaue Bestimmung des absoluten Siedepunkts des flüssigen Chlors ist die Einhaltung einer überall gleichmässigen Temperatur erstes Erforderniss. Die Beobachtungen wurden in einer ca. 8 mm im Lichten messenden, mit destillirtem, trockenen, flüssigen Chlor bis zu ungefähr ein Drittel gefüllten Röhre a aus schwer schmelzbarem Glase in folgender Weise vorgenommen (Fig. 37). Die Röhre a wurde an ein Thermometer befestigt, so dass das Thermometergefäss neben das flüssige Chlor zu liegen kam, während der abzulesende Temperaturgrad des Thermometers, dessen Theilung erst bei 140 ° begann, sehr nahe an dem zu beobachteten Meniskus im Innern der Röhre sich befand, wodurch die Ablesungen sehr erleichtert und eine Korrektur für den herausragenden Quecksilberfaden überflüssig wurde. Das Bad A bestand in einem ca. 300 ccm wasserhelles, geschmolzenes Vaseline enthaltenden Becherglase, in welchem ersteres durch einen kräftigen Luftstrom derart in eine heftige Bewegung gesetzt wurde,

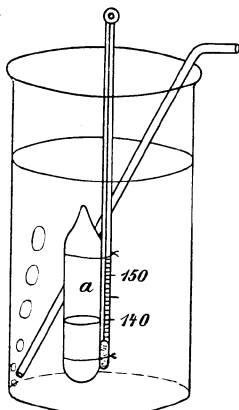


Fig. 37.

in welchem ersteres durch einen kräftigen Luftstrom derart in eine heftige Bewegung gesetzt wurde,

1) R. Knietzsch, l. c.

dass bei der Beobachtungstemperatur an keiner Stelle des Bades mit dem zur Mischung dienenden Thermometer ein Temperaturunterschied gefunden werden konnte. Die Erwärmung geschah auf einem kupfernen Drahtnetz mit kleiner, etwas russenden, durch Schirme geschützten Flamme, so dass die Temperatur sehr allmählig gesteigert oder auch konstant gehalten werden konnte. Die Beobachtung wurde theils mit blossem Auge in nächster Nähe (eine Glasscheibe und Brille schützte bei etwaiger Zerspaltung des Apparates), theils mit Hilfe eines Fernrohrs ausgeführt, doch ist die Beobachtung mit blossem Auge vorzuziehen, weil man durch Veränderung der Gesichtslinie die Lichtbrechungserscheinungen und Strömungen in der schliesslich durch keine Begrenzung mehr sichtbaren Flüssigkeit besser beobachten kann.“

„Die interessante Erscheinung ist ungefähr folgende:

Bei 140° entwickeln sich aus der ganzen Flüssigkeit äusserst feine Bläschen.

Bei 142° ist der Meniskus zu einer geraden, scharf begrenzten Linie geworden.

Bei 144° beginnt diese Begrenzungslinie zu verwischen.

Bei 145° ist das Vorhandensein einer Flüssigkeit nur noch an der intensiveren Farbe, der stärkeren Lichtbrechung und an Strömungen zu erkennen, wobei diese Flüssigkeit immer noch ungefähr denselben Raum, wie bei 140° einnimmt und

bei 146° ist der Inhalt der Röhre vollständig homogen, d. h. der kritische Punkt ist erreicht.“

„Lässt man nun langsam abkühlen, so tritt die Kondensation immer unterhalb der kritischen Temperatur ein, und zwar zeigt sich oft eine intermittirende Nebelbildung an der wieder sichtbar gewordenen Flüssigkeitsgrenze, die manchmal von einem regenartigen Niederfalle von kleinen Flüssigkeitskügelchen aus dem ganzen oberen Theil der Röhre begleitet ist. Oft erscheint aber die Flüssigkeitsgrenze wieder, ohne dass man irgend eine Kondensationserscheinung vorher beobachten konnte.“¹⁾

Kritische Temperaturen der Metalle.

Ueber die kritischen Temperaturen der Metalle hat C. M. Guldberg²⁾ eine Arbeit veröffentlicht. Indem er für die absolute kritische Temperatur des Quecksilbers in runder Zahl T_1 zu 1000° findet, ergeben sich auf dieser Grundlage folgende Werthe:

1) Vgl. hierzu auch Ladenburg, Ber. **11**, 818, 1878.

2) C. M. Guldberg. Zeitschr. physik. Ch. **1**, 231, 1887.

Met.	Atomgew.(m).	E.Elastic.- Modul.	T ₁ = absol. Schmelzt.	T ₂ = absol. krit. Temp.	Verd.-Wärme		
					T ₁ :T ₂	ϕ	$\frac{m \varrho}{T_2}$
Cu	63,18	12000	1325 ⁰	3900 ⁰	0,34	—	—
Ag	107,66	7800	1230	3600	0,34	21,1	0,63
Au	196,2	8600	1340	4300	0,31	—	—
Zn	64,88	9600	690	2600	0,27	28,1	0,70
Cd	111,7	6000	593	2500	0,24	13,7	0,61
Hg	199,8	—	233	1000	0,23	2,82	0,56
Al	27,04	7170	1000	3000	0,33	—	—
Sn	117,35	5000	505	3000	0,17	13,3	0,52
Pb	206,4	2300	606	2000	0,30	5,6	0,58
Sb	119,6	—	710	5800	0,12	—	—
Bi	207,5	—	540	4600	0,12	12,6	0,57
Fe	55,9	20000	1900	5200	0,36	—	—
Pd	106,2	12000	1800	5700	0,32	36,3	0,68
Pt	194,3	17000	2050	7000	0,30	27,2	0,75.

Bei den Werthen für die Quotienten T₁:T₂ sind sämtliche Werthe mit Ausnahme der für Sn, Sb und Bi nur wenig von dem Mittelwerthe 0,30 abweichend. „Dieser Umstand erklärt die Bedeutung von Pictet's Gesetz für den Schmelzpunkt der Metalle. Bezeichnet V das Atomvolum, so lautet Pictet's Formel:

$$\alpha T_1 \sqrt[3]{V} = \text{Konst.}; \alpha = \text{Ausdehnungskoeffizient.}$$

Die Werthe von $\sqrt[3]{V}$ spielen nur eine untergeordnete Rolle, weil sie für die meisten Metalle in der Nähe von dem Zahlenwert 2 liegen. Die Formel kann folglich angenähert geschrieben werden:

$$\alpha T_1 = \text{Konst.},$$

und es ist jetzt erklärlich, dass Pictet's Formel für Sn, Sb und Bi nicht stimmen kann.

8. Das Verhältniss chemischer Umsetzungen zur Wärme.

Allgemeines. Das Verhältniss der chemischen Umsetzungen zur Wärme offenbart sich bei den Erscheinungen, die man als thermochemische bezeichnet, und deren Zusammenfassung als Thermochemie mehrfach den Gegenstand besonderer Bearbeitung gebildet haben. Es sind das also die Wärmeerscheinungen, die mit chemischen Reaktionen verbunden sind wie die Bildungswärme, die Verbrennungswärme, die Lösungswärme, die Neutralisationswärme u. s. w. Mit der Lösungswärme haben wir wieder eine derjenigen Grössen, von der wir entsprechend der Schwierigkeit des Einordnens der Operation des Lösens unter die physikalischen und chemischen Grössen nicht recht wissen, ob wir dieselbe durchaus zu den Erscheinungen der chemischen Reaktionen rechnen sollen. Ich glaube

dies jedoch aus dem Grunde bejahen zu müssen, weil eine Temperaturveränderung allein schon genügen dürfte, um die Operation des Lösen als eine physikalische und chemische zugleich anzusehen.

Ausser den Wärmeerscheinungen selbst, also den thermochemischen Verhältnissen, soll in diesem Kapitel aber auch die Abhängigkeit der chemischen Umsetzungen von Temperaturverhältnissen eine eingehende Besprechung finden.

Im allgemeinen wirken sehr hohe Temperaturen eher dissociirend auf den Zusammenhalt eines Moleküls, als dass sie gerade Veranlassung zu neuen Verbindungen geben würden. Jedoch ist die Erzeugung einer höheren Temperatur doch vielfach Vorbedingung zur Einleitung einer Reaktion.

Es giebt z. B. Körper, die sich wie Phosphor, Natrium, Kalium u. s. w. bei gewöhnlicher Temperatur entzünden, d. h. unter Licht und Wärmeerscheinungen oxydiren. Bei andern Körpern, wie bei Kohlenstoff, Wasserstoff, Magnesium, Aluminium, ist die Entzündungstemperatur eine viel höhere, und wir müssen erst bis zu dieser den zu verbrennenden Körper erhitzen, ehe die Oxydation eintritt.

Bei andern Reaktionen wiederum ist die Einhaltung einer bestimmten Temperaturgrenze erforderlich. Ein Beispiel hiefür ist die Bildung von SO_3 aus SO_2 und O , welche (für Pt) nur innerhalb der Temperaturen $380-430^\circ$ mehr oder weniger quantitativ verläuft¹⁾. Eine solche Temperaturgrenze ist jedoch wohl für die meisten Reaktionen vorhanden, nur dass vielfach die Weite des Gebiets, innerhalb welcher die Reaktion eintritt, die grössten Schwankungen zeigt.

Wir wissen, dass sehr viele Reaktionen, die bei gewöhnlicher Temperatur mit sehr grosser Energie eintreten, bei niederen Temperaturen gänzlich aufhören.

E. Dorn und B. Völlmer²⁾ haben bei ihrer Untersuchung über die Einwirkung von Salzsäure auf metallisches Natrium die Beobachtungen von Altschul bestätigen können. Sie stellten jedoch fest, dass man nicht von einem Aufhören, sondern nur von einer starken Verlangsamung der chemischen Reaktion bei -80° sprechen könne, welche durch die verringerte Leitfähigkeit und die grosse Zähigkeit der Salzsäure begründlich wird.

Umwandlungstemperatur.

In gleicher Weise wie für den Uebergang von fest in flüssig meist das Einhalten einer bestimmten Temperatur nothwendig ist, um diesen Uebergang zu bewirken, so ist dies auch häufig bei den Umwandlungen

1) R. Knietsch, Ber. **34**, 4094, 1901; vgl. auch G. Lunge u. G. F. Pollitt, Zeitschr. angew. Ch. **15**, 1105, 1902.

2) E. Dorn u. B. Völlmer, Wied. Ann. **60**, 468, 1897.

von enantiomorphen Formen in einander erforderlich. Bei dem Uebergang von fest in flüssig haben wir den sogen. Schmelzpunkt und umgekehrt von flüssig in fest den sogen. Erstarrungspunkt. Beide Punkte sind identisch und lassen sich durch direkte Beobachtung ermitteln. Für die Umwandlung verschiedener festen Formen in einander ist ebenfalls häufiger ein bestimmter Temperaturgrad festzustellen, den wir als Umwandlungspunkt oder Umwandlungstemperatur bezeichnen.

Welcher Art diese Umwandlung zweier solchen festen Formen ist, ob dieselbe nur in der Veränderung der Lagerung der Atome oder in einem Wechsel der Molekulargrösse zu suchen ist, ist vielfach noch nicht festgestellt. Bei andern Körpern wiederum kennt man genau die bei der Umwandlung stattfindenden Vorgänge. Man hat zur Bestimmung des Umwandlungspunktes verschiedene Methoden zur Verfügung, die sich eventuell als Differenzmethoden oder Identitätsmethoden unterscheiden lassen. Doch ist diese Scheidung keine derartig scharfe, dass wir dieselbe als Grundlage wählen möchten.

Methoden zur Bestimmung der Umwandlungstemperaturen.

Von diesen sei als erste die dilatometrische genannt. Man kann dieselbe in der Weise anwenden, dass man den Ausdehnungskoeffizienten eines Stabes des zu untersuchenden Körpers bei steigender Temperatur bestimmt; da wo die betreffende Kurve einen Knick zeigt, ist die Umwandlungstemperatur. Eine zweite Methode beruht darauf, dass man in eine Thermometerkugel den zu untersuchenden Körper bringt, über ihn eine Flüssigkeit schichtet, welche nicht chemisch auf ihn einwirkt und dann gleichzeitig mit einem Thermometer das Ansteigen bei Erhöhung der Temperatur beobachtet.

Hieran schliesst sich die thermische Methode, welche auf der Erscheinung beruht, dass die beiden enantiomorphen Formen eine gewisse Energiedifferenz besitzen, und man schon aus der Beobachtung des Thermometers allein auf die Umwandlungstemperatur schliessen kann, indem in gleicher Weise wie bei dem Erstarrungspunkt der Lösungen die Temperatur eine Weile konstant bleibt.

Auch die direkte Beobachtung der Umwandlungswärme ist ausgeführt worden; doch führt dieselbe ja nicht zur Feststellung der Umwandlungstemperatur.

Als optische Methode kann man diejenige bezeichnen, welche sich einmal auf mit dem blossen Auge erkennbare Farbenveränderungen bezieht, wie die Umwandlung von rothem Quecksilbersulfid in gelbes, von weissem Zinkoxyd in gelbes, von blassgelbem Silberjodid in goldgelbes. Dann aber gehören hierher auch die Aenderungen der Farbenzerstreuungen,

die unter dem Mikroskop beobachtbar sind, sowie die z. B. beim Quarz eintretende Aenderung der Grösse der optischen Aktivität u. s. w.

Die elektrische Methode beruht einmal in der Beobachtung der Zu- oder Abnahme der Leitfähigkeit. So wird bei Cu_2S von Hittorf¹⁾ bei 105° eine Abnahme, bei Ag_2S bei 175° eine plötzliche Zunahme konstatiert u. s. w.

Dann aber findet die elektrische Methode eine Anwendung durch Bestimmung der elektromotorischen Kraft, die sich bei den Untersuchungen von Metallen oder Metalloxyden zeigt, welche alsdann als eine Komponente eines galvanischen Elementes gewählt werden. Auf diese Weise wurde von E. Cohen²⁾ durch Herstellung eines Umwandlungselementes aus grauem Zinn als einer Elektrode, weissem Zinn als der anderen und Zinntetrachlorid als Elektrolyt der Umwandlungspunkt graues Zinn \rightleftharpoons weisses Zinn zu 20° ermittelt.

Ebenso lassen sich Konzentrationselemente in entsprechender Weise verwenden, so bei dem Uebergang des Zinksulfathydrats $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ³⁾ oder Natriumsulfat in entsprechender Weise.

Als weitere Methoden, die zum Theil von W. Meyerhoffer⁴⁾ zuerst empfohlen wurden, seien noch erwähnt die Dampfspannungsmethode, die Löslichkeitsmethode (Lösungstension), dann in Lösungen die Bestimmungen des spezifischen Volums, des Refraktions-Aequivalents, der Zähigkeit, des Leitvermögens.

Einzelne dieser Methoden werden noch bei der Besprechung der betreffenden Fälle eingehender abgehandelt werden.

Bei chemischen Reaktionen giebt es, wie schon erwähnt, ganz bestimmte Temperaturgrenzen, innerhalb deren eine Reaktion vor sich geht. Verlässt man dieses Temperaturintervall, dessen Grösse ganz von den Umständen abhängt, und dessen Grenzen mehr oder weniger scharf sein können, so tritt keine Umsetzung ein, ja dieselbe kann sogar in entgegengesetzter Richtung verlaufen, und wir erhalten dann einen sog. Umkehrungspunkt, der dem Umwandlungspunkt der Bildung von Molekularverbindungen entspricht.

Einen solchen Umwandlungspunkt hat K. Knüpfper⁶⁾ durch Bestimmung der elektromotorischen Kraft einer entsprechenden Kette für die Reaktion

1) W. Hittorf, Pogg. Ann. **84**, 1, 1851.

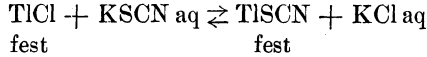
2) E. Cohen, Zeitschr. physik. Ch. **14**, 53, 1894; **25**, 300, 1898; E. Cohen u. G. Bredig, **14**, 535, 1894.

3) Vgl. hierzu Ostwald's, Allg. Ch. II, 824; Nernst, Zeitschr. physik. Ch. **4**, 117, 157.

4) W. Meyerhoffer, Zeitschr. physik. Ch. **5**, 105.

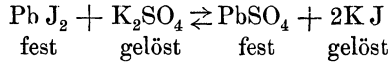
5) J. Verschaffelt, ibid. **15**, 437, 1895.

6) K. Knüpfper, ibid. **26**, 255, 1898.



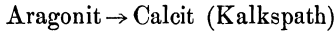
bei 32° festgestellt.

A. Klein¹⁾ machte die Beobachtung, dass die Reaktion



unter 8° unter Wärmeabsorption, über 8° unter Freiwerden von Wärme verläuft.

Der Umwandlungspunkt der Reaktion



liegt nach den Untersuchungen von H. W. Foote²⁾ über den untersuchten Temperaturen. Bei schwacher Rothglut bildet sich Calcit aus Aragonit. Die Umwandlungswärme bestimmten Favre und Silbermann zu 2,36 Kal., Le Chatelier zu 0,3 Kal., und Foote berechnete dieselbe aus den Löslichkeitskurven zu 0,39 Kal.

Umwandlungstemperatur krystallwasserhaltiger Salze.

Wird bei krystallwasserhaltigen Salzen eine Umwandlung beobachtet, so handelt es sich um die Abspaltung oder Anlagerung von einem oder mehreren Molekülen Wasser. Wir haben es hierbei mit einer festen, einer gasförmigen und zwei flüssigen Phasen oder einer gasförmigen, einer flüssigen und zwei festen Phasen zu thun.

Als Beispiele seien zunächst erwähnt die von H. W. Bakhuis Roozeboom³⁾ untersuchten Gashydrate: SO₂, 7 H₂O; Cl₂, 8 H₂O; Br₂, 10 H₂O; HBr, H₂O; HCl, H₂O.

Für SO₂, 7 H₂O wurden folgende Werthe beobachtet:

t	p	t	p
0,15°	30 ccm Hg	10,00°	117,7 ccm Hg
2,80	43,2 „ „	11,30	150,3 „ „
4,45	51,9 „ „	11,75	166,6 „ „
6,00	66,6 „ „	12,05	175,7 „ „
8,40	92,9 „ „	12,1	177,3 „ „

Bei 12,1° verschwinden die Krystalle und verwandeln sich in zwei Schichten, von denen die eine aus einer Lösung von Schwefeldioxyd in Wasser, die andere aus einer solchen von Wasser in Schwefeldioxyd besteht. Bei dieser Temperatur können Hydrat und beide Lösungen neben einander bestehen, und alle drei haben den gleichen Druck von 177,3 cm.

1) A. Klein, Zeitschr. physik. Ch. **36**, 360, 1901.

2) H. W. Foote, Zeitschr. physik. Ch. **34**, 740, 1900.

3) Bakhuis-Roozeboom, Zeitschr. physik. Ch. Ref. **1**, 214, 1887; **2**, 449, 9, 1888.

Ausserdem ist ein zweiter Unstetigkeitspunkt vorhanden. Derselbe liegt bei $-2,6^{\circ}$; bei ihm können Eis, gesättigte Lösung von Schwefeldioxyd und das Hydrat $\text{SO}_2, 7 \text{H}_2\text{O}$ neben einander bestehen.

Die Figur 38 giebt die Gleichgewichtsdrucke für die nachfolgenden Systeme von drei Phasen an.

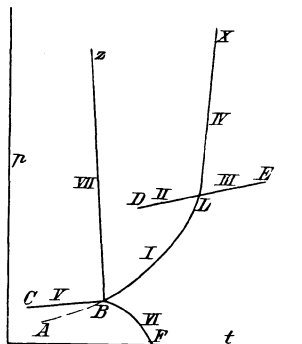


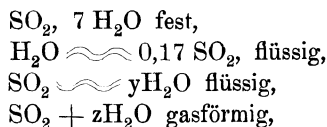
Fig. 38.

1. Kurve $BL =$ Gleichgewicht zwischen $\text{SO}_2, 7 \text{H}_2\text{O}$ fest, $\text{H}_2\text{O} \rightsquigarrow x\text{SO}_2$ flüssig und $\text{SO}_2 + z\text{H}_2\text{O}$ gasförmig. Dieses System kann bestehen zwischen B ($t = -2,6^{\circ}$, $p = 211$ ccm) und L ($t = 12,1^{\circ}$, $p = 177$ ccm). Im Punkte L tritt das flüssige SO_2 oder vielmehr $\text{SO}_2 \rightsquigarrow y\text{H}_2\text{O}$, worin y sehr klein ist, als neue Phase auf.

2. Kurve $DL =$ Gleichgewicht zwischen $\text{SO}_2, 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_2 \rightsquigarrow y\text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_2 + z\text{H}_2\text{O}$ gasförmig. y und z sind nicht bekannt, p und t liegen zwischen 0° und $12,1^{\circ}$.

3. Kurve $LE =$ Gleichgewicht zwischen $\text{H}_2\text{O} \rightsquigarrow x\text{SO}_2$, $\text{SO}_2 \rightsquigarrow y\text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_2 + z\text{H}_2\text{O}$.

4. Kurve $LX =$ Gleichgewicht zwischen $\text{SO}_2, 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O} \rightsquigarrow x\text{SO}_2$, $\text{SO}_2 \rightsquigarrow y\text{H}_2\text{O}$. Diese Kurve gleicht einer gewöhnlichen Schmelzkurve und wurde bestimmt bis zu dem Punkte, wo $p = 225$ Atm., $t = 17,1^{\circ}$ ist. z und y sind bis jetzt nicht bekannt. Im Punkte L können koexistiren die vier Phasen:



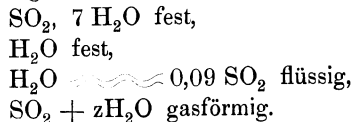
y und z sind hier bestimmte, aber nicht bekannte Zahlen.

5. Kurve $CB =$ Gleichgewicht zwischen $\text{SO}_2, 7 \text{H}_2\text{O}$ fest, H_2O fest, $\text{SO}_2 + z\text{H}_2\text{O}$ gasförmig. Die Werthe von p und t liegen zwischen $-0,5^{\circ}$

und $-2,6^{\circ}$. Der Gehalt an Wasserdampf in der gasförmigen Phase ist nicht bestimmt.

6. Kurve BF = Gleichgewicht zwischen H_2O fest, $\text{H}_2\text{O} \approx x\text{SO}_2$ und $\text{SO}_2 + z\text{H}_2\text{O}$ gasförmig. Die Kurve giebt die Tensionen über einer Lösung von SO_2 , worin Eis schwebt. Sie reicht von 0° (F) bis $-2,6^{\circ}$. Der Gehalt an SO_2 steigt von F bis B regelmässig an.

7. Kurve BZ = Gleichgewicht zwischen SO_2 , $7\text{H}_2\text{O}$, H_2O fest, $\text{H}_2\text{O} \approx x\text{SO}_2$, dieses Gleichgewicht ist nicht studirt. Die Umsetzung geschieht in der Art, dass die zwei festen Körper zu einer Flüssigkeit zusammenschmelzen. Die Gleichgewichtskurve wird rückläufig sein, weil die Schmelzung von Volumenvermehrung begleitet ist. Im Punkte B koexistiren die nachfolgenden Phasen:



In ähnlicher Weise werden die übrigen Systeme der oben erwähnten Gashydrate abgehandelt. Es genügt, wenn hier auf das Vorhandensein vierfacher Punkte aufmerksam gemacht wird. Im Punkte L haben wir ein System von einer festen, einer gasförmigen und zwei flüssigen Phasen, im Punkte B ein solches von einer gasförmigen, einer flüssigen und zwei festen Phasen.

„Die Bedeutung der vierfachen Punkte lässt sich in folgenden Sätzen resumiren (vgl. auch Bd. II, S. 10):

a) Ein vierfacher Punkt giebt die einzigen Werthe von t und p an, bei denen vier heterogene Phasen, aus zwei Körpern zusammengesetzt, im Gleichgewicht bestehen können. In diesem Punkte treten vier Kurven für die vier Systeme von drei Phasen, welche möglich sind, zusammen. Sie theilen die Ebene in sechs Felder, die einander theilweise überdecken, für die sechs Gruppen von zwei Phasen, welche man zusammenstellen kann.

b) Bei Wärmezufuhr oder -abfuhr hat man im vierfachen Punkte eine Umsetzung, an welcher die vier Phasen betheilig sind. Sobald eine der Phasen aufgezehrt ist, geht man aus dem Punkte auf eine der Kurven über. Hier sind zwei Fälle möglich. Die Umsetzungsgleichung kann zwei oder eine und drei Phasen zu jeder Seite enthalten. Im ersten Falle kann verschwinden: eine von zwei Phasen in jeder Richtung, im letzten Falle in der einen Richtung eine bestimmte Phase, in der andern eine von drei. In den Fällen, wo zwei oder drei Phasen verschwinden können, hängt es von ihrer Quantität ab, welche verschwinden.

c) Wenn sich zwei Kurven beiderseits vom vierfachen Punkte befinden, stellt dieser eine Maximumtemperatur für ein System von zwei Phasen, und eine Minimumtemperatur für das System der zwei andern

dar. Wenn sich eine Kurve zur einen und drei zur andern Seite des Punktes befinden, ist er in der Richtung der einen Kurve eine Grenze für drei Systeme von zwei Phasen und für die eine Phase, welche sie gemein haben.

d) Der vierfache Punkt ist ein Endpunkt für vier Kurven. Die Mannigfaltigkeit der Phasenkombinationen, welche bei Systemen aus zwei Körpern möglich ist, lässt die Möglichkeit voraussehen, dass mehrere Gleichgewichtskurven für drei Phasen zwischen zwei vierfachen Punkten begrenzt seien. Die Existenz von drei solchen Punkten ermöglicht ein vollkommen begrenztes Feld für ein System von zwei Phasen.“

Für Natriumkarbonat beobachtet H. Lescoeur¹⁾, dass das Salz Na_2CO_3 , $10 \text{ H}_2\text{O}$, leicht $9 \text{ Mol. H}_2\text{O}$ verliert und in Na_2CO_3 , H_2O übergeht.

Calciumsulfat bildet die Hydrate, CaSO_4 , $2 \text{ H}_2\text{O}$ und 2 CaSO_4 , H_2O . Zinksulfat, ZnSO_4 , $7 \text{ H}_2\text{O}$ und ZnSO_4 , H_2O , Kupfersulfat, CuSO_4 , $5 \text{ H}_2\text{O}$, CuSO_4 , $3 \text{ H}_2\text{O}$, CuSO_4 , H_2O .

Nach J. L. Andreae²⁾ ergeben sich bei konstanter Temperatur für festes wasserhaltiges Kupfersulfat bloss drei Dissociationsspannungen, die erste und grösste für einen Wassergehalt von $3\text{—}5 \text{ H}_2\text{O}$, die zweite und kleinere für einen Wassergehalt zwischen $1\text{—}3 \text{ H}_2\text{O}$, die letzte und kleinste für das Salz mit weniger als $1 \text{ H}_2\text{O}$. Im übrigen ist die Dissociationsspannung unabhängig von dem Wassergehalte, d. i. von dem Zersetzungsgrade.

Umwandlungstemperatur bei wasserhaltigen Doppelsalzen.

Bei wasserhaltigen Doppelsalzen haben wir es mit fünf Phasen zu thun, von denen drei fest, eine flüssig und eine gasförmig ist. Hierbei wird, wie H. W. Bakhuis Roozeboom³⁾ ausführte, ein fünffacher Punkt existiren, welcher die einzigen Werthe von p und t angiebt, bei welchen fünf heterogene Phasen aus drei Körpern zusammengesetzt im Gleichgewicht existiren. Folgende Beispiele werden dies erläutern:

Astrakanit = $\text{MgNa}_2(\text{SO}_4)_2$, $4 \text{ H}_2\text{O}$. Das Gleichgewicht, um welches es sich handelt, wird durch folgende Formel wiedergegeben:
 Na_2SO_4 , $10 \text{ H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4$, $7 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgNa}_2(\text{SO}_4)_2$, $4 \text{ H}_2\text{O} + 13 \text{ H}_2\text{O}$.

Wie J. H. van't Hoff und Ch. M. van Deventer⁴⁾ fanden, liegt die Umwandlungstemperatur bei $21,5^\circ$, was aus folgenden Betrachtungen sich ergibt:

1) H. Lescoeur, Ann. chim. phys. (6), **21**, 511, 1890; (7), **2**, 78, 1894.

2) J. L. Andreae, Zeitschr. physik. Ch. **7**, 241, 1891.

3) H. W. Bakhuis-Roozeboom, Zeitschr. physik. Ch. **2**, 849 u. 513, 1888. In betreff der räumlichen Wiedergabe solcher Verhältnisse vgl. J. D. van der Waals, ibid. **5**, 153, 1890.

4) J. H. van't Hoff u. Ch. M. van Deventer, ibid. **3**, 170, 1887.

a) Mischt man unterhalb $21,5^{\circ}$ feingepulverten Astrakanit mit Wasser im obigen Verhältniss, so erstarrt der anfangs dünne Brei in kurzer Frist zu einem vollkommen trockenen, festen Gemenge der beiden Sulfate. Dasselbe findet oberhalb $21,5^{\circ}$ nicht statt.

b) Das fein gepulverte Gemenge von Natrium- und Magnesiumsulfat in molekularem Verhältniss bleibt unterhalb $21,5^{\circ}$ vollkommen unverändert (im verschlossenen Gefäss, um Wasserverlust zu vermeiden). Beim Erwärmen über $21,5^{\circ}$ tritt jedoch nach kürzerer oder längerer Zeit Astrakanitbildung ein, während das freigewordene Wasser scheinbar ein theilweises Schmelzen veranlasst. Hierbei ist eine Schmelzerscheinung zu berücksichtigen, die das Gemenge von Magnesium- und Natriumsulfat bei 26° zeigt unter Bildung des Salzes Na_2SO_4 , H_2O . Dieser Erscheinung folgt regelmässig die eigentliche Astrakanitbildung.

c) Aeusserst scharf lässt sich die Umwandlung mit Hilfe des Dilatometers verfolgen. Diese Volumzunahme lässt sich aus den bestimmten spezifischen Gewichten in folgender Weise ermitteln:

a) Volum der beiden Sulfate:

$$\text{Na}_2\text{SO}_4, 10 \text{ H}_2\text{O} = 322 \text{ g (spec. Gew. 1,48)} = 217,6 \text{ ccm}$$

$$\text{MgSO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O} = 246 \text{ g (spec. Gew. 1,69)} = 145,6 \text{ ccm}$$

$$\text{Summe} = 363,2 \text{ ccm.}$$

b) Volum Astrakanit und Wasser:

$$\text{MgNa}_2(\text{SO}_4)_2, 4 \text{ H}_2\text{O} = 334 \text{ g (spec. Gew. 2,25)} = 148,4 \text{ ccm}$$

$$13 \text{ H}_2\text{O} = 234 \text{ g (spec. Gew. 1,00)} = 234,0 \text{ ccm}$$

$$\text{Summe} = 382,4 \text{ ccm.}$$

Die Ausdehnung ist sogar noch etwas grösser zu erwarten bei Berücksichtigung der theilweisen Lösung von entstandenem Doppelsulfat.

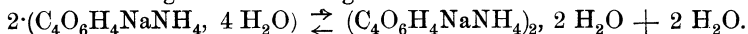
Bestimmt man von Grad zu Grad den schliesslich eintretenden Stand des Oelniveaus, so erhält man folgende Werthe:

Temperatur.	Sulfatgemisch.		Sulfat u. Astrakanitgemisch.	
	Oelniveau.	Steigerung pro 1° .	Oelniveau.	Steigerung pro 1° .
		7		15
19,6 $^{\circ}$	161	7	187	13
20,6	168	7,3	200	174
21,6	241	2	374	11
22,6	243	8	385	14
23,6	251	8	399	14
24,6	259		413	

Es zeigt sich also die die Astrakanitbildung begleitende Ausdehnung sehr scharf zwischen $20,6^{\circ}$ und $21,6^{\circ}$.

Natriumammoniumracemat; $(C_4O_6H_4NaNH_4)_2, 2 H_2O$.

Die Umwandlung der weinsauren Salze in das Racemat erfolgt bei 27° und nach folgender Gleichung:



a) Mischt man unterhalb 27° feingepulvertes Natriumammoniumracemat mit Wasser in obigem Verhältniss, so erstarrt der anfangs dünne Brei in einiger Zeit zu einem vollkommen trocknen, festen Gemenge der beiden weinsauren Salze. Oberhalb 27° findet diese Umwandlung nicht statt.

b) Das feingepulverte Gemisch der beiden Tartrate in gleichen Mengen bleibt unterhalb 27° im geschlossenen Gefässe vollkommen unverändert. Beim Erwärmen oberhalb 27° tritt jedoch nach kürzerer oder längerer Zeit Racematbildung ein, während das frei werdende Wasser eine theilweise Verflüssigung veranlasst.

3. Aeusserst scharf lässt sich die in Rede stehende Erscheinung wieder durch das Dilatometer verfolgen, indem auch hier die Doppelsalzbildung von einer Volumzunahme begleitet ist. Dieselbe lässt sich wieder aus den bekannten spec. Gewichten in folgender Weise ermitteln:

a) Volum der beiden Tartrate:

$$C_4H_4O_6NaNH_4, 4 H_2O = 261 \text{ g (spec. Gew. 1,58)} = 165,2 \text{ ccm.}$$

b) Volum von Racemat und Wasser:

$$C_4H_4O_6NaNH_4, H_2O = 207 \text{ g (spec. Gew. 1,74)} = 118,9 \text{ ccm}$$

$$3 H_2O = 54 \text{ g (spec. Gew. 1,00)} = 54,0 \text{ ccm}$$

$$\text{Summe} = 172,9 \text{ ccm.}$$

Bakhuis Roozeboom behandelt den Fall des Astrakanits bzw. Natriumammoniumracemats in folgender Weise (Fig. 39):

In O bestehen bei $t = 22^{\circ}$:

$$Na_2SO_4, 10 H_2O = N,$$

$$MgSO_4, 7 H_2O = M,$$

$$\text{Astrakanit, } Na_2MgSO_4, 4 H_2O = A,$$

$$\text{eine Lösung } 100 H_2O \begin{array}{l} \text{~~~~~} 4,6 \text{ } MgSO_4 \\ \text{~~~~~} 2,9 \text{ } Na_2SO_4 \end{array} = L,$$

und

Wasserdampf vom Druck $p = G$,

also im ganzen fünf Phasen der drei Körper H_2O , Na_2SO_4 und $MgSO_4$.

Die Umsetzungsgleichung für diese ist folgende:



„Für die Berechnung der Quantitäten dieser Phasen müsste man noch die Dichtigkeit von G und L kennen. Die Umsetzung bei Wärmezufuhr kommt zu Ende, wenn N oder M oder G verschwunden ist, wodurch man auf Kurve III oder II oder V kommt. Umgekehrt vollendet

sich bei der Abkühlung die Umsetzung durch das Verschwinden von A oder L, wodurch man aus O auf I oder IV übergeht. O ist also hier nicht Uebergangstemperatur für eine einzige Phase, sondern in der einen Richtung für ein System von zwei Phasen, in der andern für ein System von drei Phasen.“

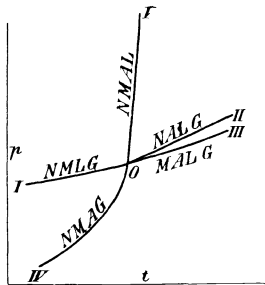
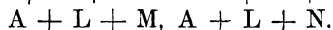
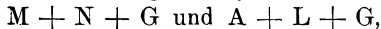


Fig. 39.

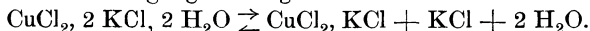
Zwischen I und IV oder zwischen V und III können nur folgende Systeme bestehen:



O ist für das erste System eine Maximumtemperatur, für die drei andern oder für $A + L$ ist es eine Minimumtemperatur. Aber der fünffache Punkt ist keine Minimum-

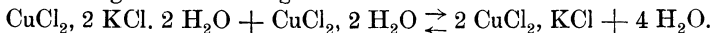
temperatur für den Astrakanit, da dieser noch mit seinen Komponenten und Dampf unterhalb O bestehen kann. Aehnliches gilt für das Natriumracemat.

Die reversible Umwandlung des Kupribikaliumchlorids, CuCl_2 , 2KCl , $2 \text{H}_2\text{O}$ hat W. Meyerhoffer¹⁾ untersucht, nachdem bereits O. Lehmann auf die Umwandlungsfähigkeit desselben aufmerksam gemacht hatte. Der Vorgang ist folgender:



Der Umwandlungspunkt, welcher mit Hilfe des Dilatometers bestimmt wurde, liegt zwischen $91,8$ bis $92,8^\circ$.

Eine zweite Umwandlung findet beim Vorhandensein von Kuprichlorid bei 55° in folgender Richtung statt:



Das Doppelsalz $\text{PbJ}_2, \text{KJ}, 2 \text{H}_2\text{O}$ wurde von F. A. H. Schreinemakers²⁾ untersucht und dabei gefunden, dass es weder einen Schmelzpunkt noch eine reine Löslichkeit besitzt. Die einzigen möglichen Lösungen, mit denen es bestehen kann, sind solche, die ein grösseres Verhältniss $\frac{\text{KJ}}{\text{PbJ}_2}$ besitzen, als im Doppelsalz vorhanden ist. Bei höheren Temperaturen wird das Doppelsalz neben Lösung zerlegt in ein anderes Doppelsalz, das $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O enthält, aber dessen Verhältniss der Jodide unbekannt ist. Es besteht höchstwahrscheinlich für keines dieser beiden Doppelsalze eine Temperatur der Umwandlung in die beiden Komponenten.

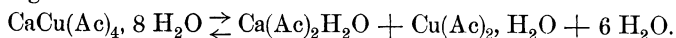
Weitere Untersuchungen von L. Th. Reicher³⁾ betreffen die Um-

1) W. Meyerhoffer, Zeitschr. physik. Ch. **3**, 336, 1889; **5**, 97, 1890; vgl. ferner G. C. Vriens, ibid. **7**, 194, 1891.

2) F. A. H. Schreinemakers, Zeitschr. physik. Ch. **9**, 57, 1892; **13**, 467, 1892; **11**, 75, 109, 1893; vgl. ferner W. Meyerhoffer, ibid. **9**, 643, 1892.

3) L. Th. Reicher, Zeitschr. physik. Ch. **7**, 221, 1887.

wandlungstemperatur des Kupfercalciumacetats, dessen Umwandlungstemperatur zwischen 78° und $76,2^{\circ}$ liegen muss. Der Vorgang ist dabei folgender:



Auch dieser Vorgang ist von Bakhuis Roozeboom (l. c.) auf die Existenz von fünf Phasen, die aus drei Körpern bestehen, zurückgeführt worden, wobei sich ebenfalls ein fünffacher Punkt ergibt.

Erwähnt sei noch die Arbeit von F. A. H. Schreinemakers¹⁾ über die graphischen Ableitungen aus den Lösungs-Isothermen eines Doppelsalzes und seiner Komponenten, sowie die möglichen Formen der Umwandlungskurve. Es werden hierin folgende Fälle behandelt:

a) Temperatur-Erhöhung und Erniedrigung einer Lösung mit nur einer festen Phase.

b) Konzentrirung oder Verdünnung einer Lösung bei konstanter Temperatur.

c) Doppelsalz und Wasser bei konstanter Temperatur.

d) Hinzufügung einer der Komponenten bei konstanter Temperatur.

e) Umwandlung eines Doppelsalzes in ein anderes.

Die Bildung und Umwandlung von Mischkrystallen des Systems $\text{TiNO}_3 - \text{KNO}_3$ wurde von van Eijk²⁾, die des Systems $\text{HgBr}_2 - \text{HgJ}_2$ von W. Reinders³⁾ untersucht. D. J. Hissink⁴⁾ bearbeitete die Systeme $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ und $\text{NaNO}_3 - \text{AgNO}_3$.

Die Gleichgewichtslehre und die Bildung der oceanischen Salzablagerungen und insbesondere des Stassfurter Salzlagere.

Nachstehend seien die hauptsächlichsten Theile eines Vortrages wiedergegeben, den J. H. van't Hoff⁵⁾ im Bezirksverein Sachsen-Anhalt des Vereins deutscher Chemiker am 17. März 1902 in Stassfurt über dieses Thema gehalten hat. Er unterscheidet dabei zwei Abschnitte:

1. „Der Krystallisationsvorgang bei konstanter Temperatur. Das specielle Problem der Salzlagerbildung lässt sich in dessen Detail übersehen, nachdem ganz allgemein die Gesetze des Auskrystallisirens komplexer Lösungen festgestellt sind. Wesentlich ist dabei, dass nicht einfach die Löslichkeit die Reihenfolge der Ausscheidung beherrscht, und dass z. B. eine Lösung, welche die Sulfate von Calcium und Mag-

1) F. A. H. Schreinemakers, Zeitschr. physik. Ch. **11**, 75, 1894.

2) van Eijk, Zeitschr. physik. Ch. **30**, 430, 1890.

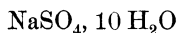
3) W. Reinders, *ibid.* **32**, 494, 1900.

4) D. J. Hissink, *ibid.* **32**, 537, 1900.

5) J. H. van't Hoff u. W. Meyerhoffer, Zeitschr. physik. Ch. **27**, 83, 1898; **30**, 64, 1899; **39**, 27, 1901; Zeitschr. angew. Ch. **14**, 531, 1901.

nesium enthält, nicht immer anfangs den weniger löslichen Gyps beim Einengen zur Ausscheidung bringen wird; offenbar lässt sich ja die vorhandene Calciumsulfatmenge beliebig herabsetzen und also auch soweit, dass zuerst Magnesiumsulfat beim Einengen auskrystallisirt. Die Mengenverhältnisse üben demnach auf den Krystallisationsgang einen nicht weniger wesentlichen Einfluss aus als die Löslichkeit, wobei dann noch zu berücksichtigen ist, dass letztere durch die mitvorhandenen Lösungsgenossen bedeutend verändert werden kann. Einfach gestaltet sich dennoch die Sachlage, falls man von Fall zu Fall unter steigender Zahl der gelösten Körper an Hand einer graphischen Darstellung dieselbe verfolgt.“

„Unberücksichtigt kann dann der Fall eines einzigen gelösten Körpers bleiben; letzterer scheidet sich aus bei Eintreten der Sättigung, und bei konstanter Zusammensetzung der Lösung trocknet dieselbe allmähig ein. Nur eine verschiedene Hydratform ist im ausgeschiedenen Körper möglich, was beim Ausschliessen von Uebersättigung eine reine Temperaturfrage ist, so dass Glaubersalz z. B. unterhalb 32° sich als Dekahydrat



ausscheidet, oberhalb dieser Temperatur als Anhydrid Na_2SO_4 .“

„Nehmen wir nunmehr den Fall zweier gelösten Körper, die auf einander in keiner Weise einwirken, wie z. B. Natrium- und Kaliumchlorid. Bei genügendem Ueberschuss des ersteren wird sich dasselbe zunächst ausscheiden, bis auch das Chlorkalium nachfolgt, und von jetzt an behält die Lösung ihr konstante Zusammensetzung bei und trocknet allmähig ein. Liegen die Verhältnisse umgekehrt, und scheidet sich dementsprechend zuerst Chlorkalium aus, so wird schliesslich die Chlornatriumbildung bei derselben Zusammensetzung der Lösung anfangen und der weitere Gang schliesst sich damit dem vorigen Fall an.“

„Der Ueberblick über verwickeltere Verhältnisse erleichtert sich, falls schon jetzt die graphische Darstellung eingeführt wird an der Hand der drei sich auf konstante Temperatur (25°) beziehenden Daten. 1000 Moleküle Wasser enthalten in Molekülen:

	NaCl	KCl
A. bei Sättigung von NaCl allein	111	0
B. „ „ „ KCl „	0	88
C. „ „ „ NaCl + KCl	89	39

Tragen wir in Fig. 40 die Chlornatriummenge vertikal, das Chlorkalium nach rechts ein, so entsprechen den obigen Daten die Punkte A, B, C. Verbinden wir diese durch zwei Linien AC und BC, so stellt erstere Sättigung an Chlornatrium, bei zunehmendem Gehalt an Chlorkalium, letztere Sättigung an Chlornatrium bei zunehmendem Gehalt an Chlornatrium dar. Irgend eine Lösung beider Salze, deren Zusammensetzung dem Punkte c entspricht, ist also ungesättigt; beim Einengen bleibt das Mengenverhältniss dasselbe, es steigt aber die Konzentration an, was

eine geradlinige Entfernung von O entlang c d bedeutet; dem Eintreffen von AC auf d entspricht Ausscheidung von Chlorkalium, und nunmehr erfolgt Bewegung entlang BC und zwar in der Richtung nach C, weil unter Ausscheidung von Chlorkalium die Zusammensetzung sich immer mehr von derjenigen der reinen Chlorkaliumlösung B entfernt. Die Pfeilrichtungen in der Figur (in AC auf C zugewendet) entsprechen also dem Krystallisationsgang. Daraus lässt sich nun aber schon das Gesetz entnehmen, das auch in den verwickeltesten Fällen den Krystallisationsgang beherrscht.

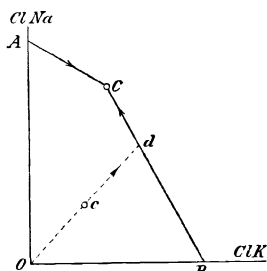


Fig. 40.

„Die Zusammensetzung der Lösung ändert sich derart, dass sie sich entfernt von derjenigen der Lösung, bei welcher Sättigung am ausgeschiedenen oder an den ausgeschiedenen Körpern vorhanden war.“

„Die Bewegung in der Richtung cd, die beiderseitige Bewegung auf C zu, das Stillstehen in C sind in diesem Satz mit einbegriffen.“

„Wenden wir uns nunmehr dem etwas complicirteren Falle von zwei Salzen zu, welche auf einander einwirken können. Haben dieselben die Säure oder das Metall gemeinsam, so ist der doppelte Umtausch ausgeschlossen, aber die Möglichkeit der Doppelsalzbildung gegeben, wie z. B. bei Magnesium- und Kaliumsulfat, die sich zum Schönit $(\text{SO}_4)_2\text{MgK}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, vereinigen. Ausgehend von einer genügenden Menge von Magnesiumsulfat (neben Kaliumsulfat) in Lösung, wird dasselbe sich zuerst ausscheiden, dann aber nicht Kaliumsulfat, sondern Schönit nachfolgen; anderseits folgt auf Kaliumsulfat, bei Anwesenheit von Magnesiumsulfat, nicht dieses, sondern ebenfalls Schönit, und so sind hier die vier nachstehenden Lösungen von konstanter Zusammensetzung zu berücksichtigen, wobei wie nachher immer die Temperatur von 25^0 gewählt ist. 1000 Moleküle Wasser enthalten in Molekülen:

		MgSO_4 .	K_2SO_4 .
A.	Sättigung an MgSO_4 , $7 \text{H}_2\text{O}$ allein	58	0
B.	„ „ K_2SO_4 allein	0	12
C.	„ „ MgSO_4 , $7 \text{H}_2\text{O}$ und Schönit	38	14
D.	„ „ K_2SO_4 und Schönit	22	16

„Die Fig. 41 entspricht jetzt der Sachlage, und zum Ueberblicke des Krystallisationsganges sind nur die Pfeilrichtungen einzutragen, welche auf A C und B D bei Sättigung am resp. Magnesium- und Kaliumsulfat sich von A und B nach dem Früheren entfernen werden. Erörterung bedarf nur der Vorgang auf C D unter Ausscheidung von Schönit. Dazu

ist der Grundsatz anzuwenden, dass die Lösung sich bei dieser Ausscheidung der Zusammensetzung nach von derjenigen entfernt, welche an Schönit allein gesättigt ist. Dieselbe liegt offenbar auf der den Winkel A O B halbirenden Linie Oa, und zwar, wo dieselbe C D schneidet, in a. Unabhängig hiervon, dass diese Lösung übergesättigt ist an Kaliumsulfat,

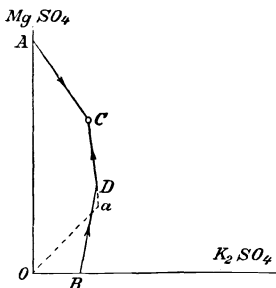


Fig. 41.

lässt sich die Lage von a zur Feststellung der Pfeilrichtung nach C auf C D benutzen. Sämmtliche Lösungen trocknen also schliesslich bei C unter Ausscheidung von Magnesiumsulfat und Schönit ein (falls das sich Ausscheidende nach Bildung entfernt wird), und wir wollen deshalb C einen Krystallisationsendpunkt nennen. Zu betonen ist dabei, dass das Ergebniss der Krystallisation ein anderes sein kann, je nachdem man die Ausscheidungen entfernt oder nicht. Dasselbe ist der Fall bei Lösungen, die zunächst Kaliumsulfat zur Ausscheidung bringen, auf B D also: Nachdem bei D Schönit sich bildet, wird das Kaliumsulfat aufgezehrt, und die Lösung ändert ihre Zusammensetzung erst, nachdem dieser Process sich vollzogen hat. Wird dagegen das Kaliumsulfat weggenommen, so entspricht der Zusammensetzungsänderung der Lösung und der Ausscheidung die Bewegung im Sinne der Pfeilrichtung in Fig. 41. Wir wollen im nachherigen immer annehmen, dass die Salzausscheidungen entfernt werden, was wohl im wesentlichen den Salzlagerbildungen entspricht, indem krustige Ueberschichtung die weitere Einwirkung von Lösung auf Ausgeschiedenes verhindert.“

Sättigung an einem Salze.

	K_2Cl_2	K_2SO_4	$MgSO_4$	$MgCl_2$
A) ClK,	44,0	—	—	—
B) SO_4K_2 ,	—	12,0	—	—
C) $MgSO_4, 7 H_2O$,	—	—	58,0	—
D) $MgCl_2, 6 H_2O$,	—	—	—	108,0

Sättigung an zwei Salzen.

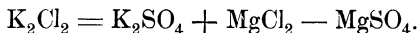
E) ClK, SO_4K_2 ,	42,0	1,5	—	—
F) $K_2SO_4, (SO_4)_2K_2Mg, 6 H_2O$,	—	16,0	22,0	—
G) $(SO_4)_2K_2Mg, 6 H_2O, SO_4Mg, 7 H_2O$,	—	14,0	38,0	—
H) $SO_4Mg, 6 H_2O, MgCl_2, 6 H_2O$,	—	—	15,0	73,0
J) $SO_4Mg, 7 H_2O, MgCl_2, 6 H_2O$,	—	—	14,0	104,0
K) $MgCl_2, 6 H_2O, KMgCl_3, 6 H_2O$,	1,0	—	—	105,0
L) $MgKCl_3, 6 H_2O, KCl$,	5,5	—	—	72,5

Sättigung an drei Salzen.

	K ₂ Cl ₂	K ₂ SO ₄	MgSO ₄	MgCl ₂
M) ClK, SO ₄ K ₂ , (SO ₄) ₂ K ₂ Mg, 6 H ₂ O,	25,0	—	11,0	21,0
N) ClK, (SO ₄) ₂ K ₂ Mg, 6 H ₂ O, SO ₄ Mg, 7 H ₂ O,	9,0	—	16,0	55,0
P) ClK, SO ₄ Mg, 7 H ₂ O, SO ₄ Mg, 6 H ₂ O,	8,0	—	15,0	62,0
Q) ClK, SO ₄ Mg, 6 H ₂ O; KCl ₃ Mg, 6 H ₂ O,	4,5	—	13,5	70,0
R) SO ₄ Mg, 6 H ₂ O; KCl ₃ Mg, 6 H ₂ O; MgCl ₂ , 6 H ₂ O,	2,0	—	12,0	99,0

„Ein dritter Fall sei nunmehr in Betracht gezogen und zwar der, wo es sich um Salze, wie Chlorkalium und Magnesiumsulfat handelt, welche der doppelten Zersetzung unter Bildung von Chlormagnesium und Kaliumsulfat fähig sind. Der völlige Ueberblick erfordert jetzt auch die Berücksichtigung der beiden letzteren Salze. In erster Linie kommen dann die vier an einem der genannten Salze gesättigten Lösungen in Betracht, dann die vier zwischenliegenden Gruppen der beiden Sulfate, der beiden Chloride, der beiden Kalium- und der beiden Magnesiumsalze; sie entsprechen dem vorigen Falle und enthalten Lösungen, die an zwei Salzen gesättigt sind. Dann aber kommen als neu die sämtliche Körper enthaltenden Lösungen hinzu, die sich jedoch leicht überblicken lassen an der Hand derjenigen, welche an je drei Salzen gesättigt sind. Wir bringen nebenstehend die bei 25° erhaltenen Daten, mit der Bemerkung, dass die auf 1000 Moleküle Wasser vorhandene Salzmenge willkürlich auf die Sulfate und Chloride von Magnesium und Kalium umgerechnet sind, und dass mit Rücksicht auf die graphische Darstellung Kaliumchlorid als Doppelmolekül K₂Cl₂ in Rechnung gezogen ist.“

„Die grosse Aufgabe ist nunmehr, das vorliegende Material so zu bewältigen, dass sich der Krystallisationsgang überblicken lässt. Graphisch handelt es sich jetzt um das Eintragen von drei Daten; zwar liegen vier Salze vor, jedoch ist die Zusammensetzung der betreffenden Lösung durch drei Bestimmungen gegeben, etwa von Chlor, Schwefelsäure und Kalium. Zu einem zur Darstellung geeigneten Modell haben wir die vier in einer Ecke zusammentretenden Kanten eines Oktaëders erwählt. Werden zwei einander gegenüber stehende für das Abmessen von Magnesiumchlorid und Kaliumsulfat gewählt, eine dritte für das Magnesiumsulfat, so entspricht die vierte ohne weiteres dem Kaliumchlorid, falls dasselbe in Doppelmolekülen genommen wird, entsprechend der Gleichung:



Die Projektion auf einer senkrecht zur Oktaëderaxe liegenden Ebene bietet die Fig. 42, worin die oben angegebenen Lösungen mit den angeführten Buchstaben angedeutet sind, so dass A z. B. Sättigung an Kaliumchlorid, E an diesem und Kaliumsulfat, M an beiden und Schönit bedeutet. Wir finden also hier die auf Magnesiumsulfat und Kaliumsulfat

sich beziehende Fig. 41 in C O F B wieder mit den schon dort angeführten Pfeilrichtungen. Sehr übersichtlich gestaltet sich die Sachlage in Fig. 42 dadurch, dass die Punkte, welche den Bestimmungen entsprechen, geeignet verbunden sind, und zwar am Rande der Figur wie früher in Fig. 41 und innerhalb des umrandeten Feldes so, dass immer die auf zwei gemeinschaftliche Salze sich beziehenden Punkte verbunden sind, so z. B. M mit E, indem beide Sättigung an Kaliumsulfat und Kaliumchlorid ent-

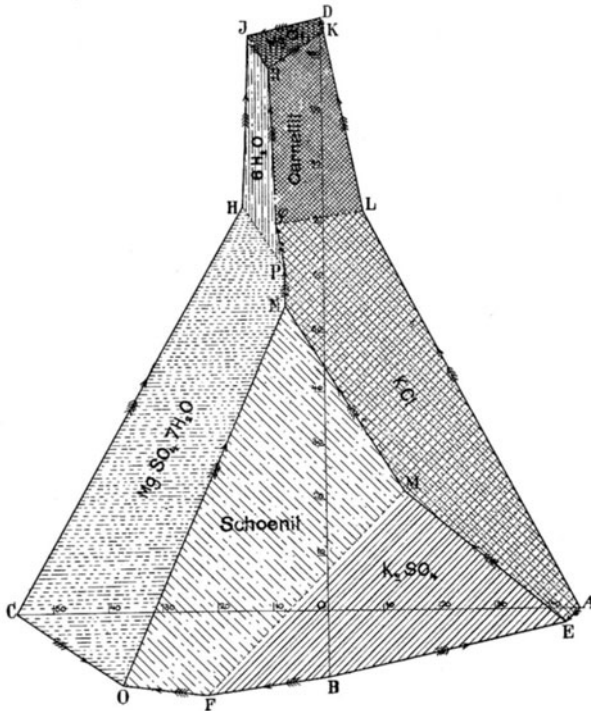


Fig. 42.

sprechen. Das ganze Sättigungsgebiet wird dadurch in sieben Felder getheilt, welche sich auf Sättigung an je einem Salz beziehen, wie z. B. E M F B auf Kaliumsulfat. Die im Innern befindlichen Linien entsprechen der Sättigung an den zwei begrenzten Salzen, die sich aus der Figur herauslesen lassen, die Punkte an drei, die man ebenfalls erblickt.“

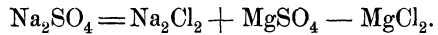
„Der Krystallisationsgang ist nunmehr aber auch auf Grund des früheren Princips gegeben, am Rand ohne weiteres, im inneren Gebiet an Hand der folgenden Ueberlegung: Die Zusammensetzung irgend einer ungesättigten Lösung, die eingengt werden soll, lässt sich durch irgend

einen Punkt im Modell darstellen und die Einengung durch eine Linie, die sich vom Axenursprung entfernt, bis irgend ein der Sättigung entsprechendes Feld getroffen wird, welches, zeigt wiederum das Modell. Sagen wir, es sei das Feld für Kaliumsulfat; letzteres Salz scheidet sich dann aus und nunmehr entspricht die Zusammensetzungsänderung der Lösung der Bewegung einer Linie entlang, die sich von B entfernt; das Anstossen im EM z. B. bedeutet dann anfangende Chlorkaliumausscheidung, und indem sich dadurch die Zusammensetzung gleichfalls von A entfernt, geht die Bewegung nunmehr EM, unter gleichzeitiger Bildung von Kaliumsulfat und -chlorid, entlang und in M erfolgt Schönitausscheidung, wonach der Weg weiter MN entlang verfolgt wird. Die Grenzlinie EMN ist demnach als Krystallisationsbahn zu bezeichnen, einmal dort angelangt, verfolgen sämtliche Lösungen denselben Weg, dort spielen sich also die Hauptkrystallisationserscheinungen ab. Andere Grenzlinien, z. B. FM, verhalten sich nicht so; die Bewegung, welche der Zusammensetzungsänderung entspricht, geht über diese Linie hinweg, was schon aus der früheren Betrachtung des Vorgangs in F sich zeigte. Diese Linien sind deshalb in der Fig. 42 punktiert angegeben, und nun ergibt sich in einfachem Zusammenhang mit dem früheren, dass von jedem Endpunkt, also O zwischen BC, E zwischen AB, K zwischen AD und J zwischen CD, eine Krystallisationsbahn ausgeht; dieselben fallen im gemeinsamen Krystallisationsendpunkt R zusammen, wo sämtliche Lösungen unter Bildung von Magnesiumsulfathexahydrat, Karnallit und Chlormagnesium schliesslich eintrocknen.“

„Ein weiterer Schritt, um den Verhältnissen näher zu treten, ist die nunmehrige Mitberücksichtigung des Chlornatriums. Allgemein genommen würde hiermit ein vierter Faktor eintreten und die Darstellung im Modell durch Abwesenheit einer vierten Dimension abgeschlossen sein. Besschränkt man sich jedoch auf Sättigung an Chlornatrium, was den in der Natur obwaltenden Verhältnissen durchweg entspricht, so ist diese Schwierigkeit zu heben und der Einblick sogar einfacher als im vorliegenden Fall. Schematisch lassen sich dieselben in folgender Weise überblicken:

„Die drei Lösungen, welche bei Sättigung an Chlornatrium nur an je einem Salz gesättigt sind, enthalten resp. Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumsulfat. Die drei dazwischen liegenden Gruppen von Lösungen enthalten je drei Salze, und in jeder Gruppe befindet sich ein Krystallisationsendpunkt, von wo nunmehr drei Krystallisationsbahnen ausgehen, welche sich im gemeinsamen Krystallisationspunkt treffen. Die frühere Vierzahl hat sich also jetzt zur Dreizahl vereinfacht. Es fügt sich hinzu, dass von den drei Krystallisationsbahnen die zwei oberen sehr klein sind, so dass alles wesentlich auf eine einzige Krystallisationsbahn ankommt.“

„Die Fig. 43 enthält die Bestimmungen, soweit sie bis jetzt vorliegen. Dieselbe ist wiederum die Projektion eines Modells, welchem die Kanten des Oktaeders zu Grunde gelegt sind, wobei jedoch das Natrium in der Lösung, soweit es sich als Chlornatrium betrachten liess, fortgelassen ist. Das Modell bietet dann vollkommen die Vortheile des früheren, und das in einigen Lösungen nicht durch Chlor deckbare Natrium lässt sich auf Sulfat berechnen und eintragen auf Grund der Beziehung:



Unter Fortlassung des Natriumchlorids liegt dann das Natriumsulfat in einer zur Oktaëderaxe senkrechten Linie, welche in der Figur O mit C verbinden würde.“

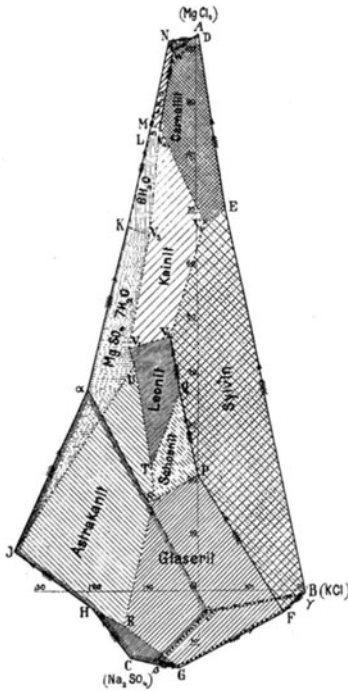


Fig. 43.

„Die Felder entsprechen wiederum Sättigung an den jetzt etwas zahlreicher auftretenden Körpern: Magnesiumchlorid, Chlorkalium, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat mit 7, 6, 5 und 4 Wassermolekülen, Schönit und dessen wasserärmere Formen, Leonit (SO₄)₂MgK₂, 4 H₂O, Astrakanit (SO₄)₂MgNa₂, 4 H₂O, Glaserit (SO₄)₂K₃Na, Kainit SO₄MgKCl, 3 H₂O und Karnallit.“

„Die drei Lösungen, die neben Chlornatrium je nur ein Salz enthalten, resp. Magnesiumchlorid, Chlorkalium und Natriumsulfat, entsprechen den Punkten A, B und C. Die grosse Krystallisationsbahn schliesslich geht vom Endpunkt F, zwischen B und C, aus und schliesst bei W im gemeinsamen Krystallisationsendpunkt ab, wird aber vom Kainitfeld unterbrochen.“

Die der Fig. 43 zu Grunde liegenden Daten sind folgende:

Sättigung an Chlornatrium und:	Auf 1000 Mol. H ₂ O in Mol.				
	Na ₂ Cl ₂ .	K ₂ Cl ₂ .	MgCl ₂ .	MgSO ₄ .	NaSO ₄ .
A) MgCl ₂ , 6 H ₂ O,	2,5	—	103,0	—	—
B) KCl,	44,5	19,5	—	—	—
C) Na ₂ SO ₄ ,	51,0	—	—	—	12,5

Sättigung an Chlornatrium und:	Auf 1000 Mol. H ₂ O in Mol.				
	Na ₂ Cl ₂ .	K ₂ Cl ₂ .	MgCl ₂ .	MgSO ₄ .	NaSO ₄ .
D) MgCl, 6 H ₂ O, Karnallit,	1,0	0,5	103,5	—	—
E) KCl, Karnallit,	2,0	5,5	70,5	—	—
F) KCl, Glaserit,	44,0	20,0	—	—	4,5
G) Na ₂ SO ₄ , Glaserit,	44,5	10,5	—	—	14,5
H) Na ₂ SO ₄ , Astrakanit,	46,0	—	—	16,5	3,0
I) MgSO ₄ , 7 H ₂ O, Astrakanit,	26,0	—	7,0	34,0	—
K) MgSO ₄ , 7 H ₂ O, MgSO ₄ 6 H ₂ O,	4,0	—	67,5	12,0	—
N) MgCl ₂ , 6 H ₂ O, Magnesiumsulfat,	1,0	—	102,0	5,0	—
P) KCl, Glaserit, Schönit,	23,0	14,0	21,5	14,0	—
Q) KCl, Schönit, Leonit,	14,0	11,0	37,0	14,5	—
R) Na ₂ SO ₄ , Glaserit, Astrakanit,	40,0	8,0	2,0	14,0	8,0
S) Glaserit, Astrakanit, Schönit,	27,5	10,5	16,5	18,5	—
T) Astrakanit, Schönit, Leonit,	22,0	10,5	23,0	19,0	—
U) MgSO ₄ , 7 H ₂ O, Astrakanit, Leonit,	10,5	7,5	42,0	19,0	—
V ₁)Kainit, MgSO ₄ , 7 H ₂ O, Leonit	9,0	7,5	45,0	19,5	—
V ₂) — ClK, Leonit,	9,5	9,5	47,0	14,5	—
V ₃) — ClK, Karnallit,	2,5	6,0	68,0	5,0	—
V ₄) — Karnallit, Magn.-Sulfat,	0,5	1,0	85,5	8,0	—
V ₅) — MgSO ₄ , 7 H ₂ O, MgSO ₄ , 6 H ₂ O,	3,5	4,0	65,5	13,0	—
W)Karnallit, MgCl ₂ , 6 H ₂ O, Magn.- sulfat,	0,0	0,5	100,5	5,0	—

Es erübrigt nur noch die Kalksalze mit zu berücksichtigen, die in verschiedenen Formen auftreten, wovon bei 25° die folgenden vorhanden sind :

1. Gips CaSO₄, 2 H₂O,
2. Anhydrit CaSO₄,
3. Glauberit CaNa₂(SO₄)₂,
4. Syngenit CaK₂(SO₄)₂, H₂O,
5. Tachhydrit Mg₂CaCl₆, 12 H₂O.

„Der geringen Löslichkeit von Kalksalzen in den obigen meistens sulfathaltigen Lösungen entsprechend, hat das Mitvorhandensein derselben auf die beschriebenen Löslichkeitsverhältnisse keinen wesentlichen Einfluss, und die Frage ist nur, in welcher Form das Calcium aus den betreffenden Lösungen zur Ausscheidung gelangt. Die mikroskopische Beobachtung zeigt alsbald, welche der erwähnten Kalksalze in Berührung mit einer gegebenen Lösung sich stabil zeigt, und welche sich verwandeln; die genaue Feststellung der Grenze wird dann durch eine verhältnissmässig

geringe Zahl von Löslichkeitsbestimmungen ermöglicht. Die so erhaltenen Resultate sind in Fig. 43 eingetragen.“

„Wesentlich ist dann, dass das Gebiet des Glaubersits, des Doppelsalzes mit Natriumsulfat sich in der Umgebung des Feldes für Natriumsulfat und dessen Doppelsalz mit Magnesiumsulfat, dem Astrakanit, entwickelt, am Rande der Figur von α nach β . Der Syngenit, Doppelsalz mit Kaliumsulfat, breitet sich wesentlich über das Feld von Kaliumchlorid und den Doppelsalzen von Kaliumsulfat, Glaserit, Schönit, Leonit und Kainit aus, am Rande der Figur von β nach γ . In verhältnissmässig natrium- und kaliumarmen Lösungen bildet sich Gips im freien Zustand, jedoch unter Einfluss des sich anhäufenden Magnesiumchlorids am oberen Theil der Figur entwässert als Anhydrit. Die ganze Umgrenzung der Kalksalzgebiete ist in Fig. 43 nicht angegeben, weil dieselbe noch nicht genügend festgestellt ist; nur enthält die Figur noch den Punkt D, welcher der Zusammensetzung einer Lösung entspricht, die an Chlornatrium, Gips, Glauberit und Syngenit gesättigt ist.“

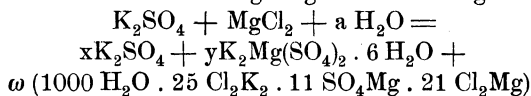
„Die sich auf die Kalksalze beziehenden in Fig. 43 aufgenommenen Daten sind folgende:

Sättigung an Chlornatrium und	Auf 1000 Mol. H ₂ O in Mol.				
	Na ₂ Cl ₂ .	K ₂ Cl ₂ .	MgCl ₂ .	MgSO ₄ .	Na ₂ SO ₄ .
α) MgSO ₄ , 7 H ₂ O, Gips, Glauberit,	14,5	—	37,0	20,0	—
β) Na ₂ SO ₄ , Glauberit, Syngenit,	47,0	5,5	—	—	14,0
γ) KCl, Syngenit, Gips,	46,0	19,5	—	—	—
δ) Gips, Glauberit, Syngenit,	50,0	6,0	—	—	4,0

2. „Anwendungen. Wir wollen nunmehr eine Anwendung machen, wie sie thatsächlich durchgeführt wurde, um die qualitativen und quantitativen Voraussetzungen des obigen Schemas zu prüfen.“

„Eine Lösung von molekularen Mengen K₂SO₄ (174,3 g) und MgCl₂ · 6 H₂O (203,4 g) wurde bei 25° langsam eingeengt. Die Fig. 42 zeigt ohne weiteres, dass dann oberhalb des Axenursprungs das Sättigungsfeld erreicht wird, und also zunächst Kaliumsulfat auftritt, was sich bestätigt; dann erfolgt über das Kaliumsulfatfeld eine Bewegung, die sich von B entfernt, also BD entlang, und alsbald ist die Grenze FM des Schönitfeldes erreicht, was sich auch durch Schönitausscheidung zeigte. Wird nun das Kaliumsulfat nicht weggenommen, so wird dasselbe unter Schönitbildung theilweise aufgezehrt, und man gelangt nach M. Die Ausscheidung betrug dort, also beim ersten sichtbaren Auftreten von Chlorkalium: 25 g. K₂SO₄ u. 120 g. Schönit K₂Mg(SO₄)₂ · 6 H₂O.

Unter Benutzung der bekannten Zusammensetzung der Lösung in M haben wir nunmehr zur Berechnung folgende Gleichung:



also für Cl_2 $1 = 46 \omega$ oder $\omega = \frac{1}{46}$,
 „ „ Mg $1 = y + 32 \omega$, also $y = \frac{7}{23}$,
 „ „ K_2 $1 = x + y + 25 \omega$, also $x = \frac{7}{46}$,

demnach

berechnet K_2SO_4 $174,3 \cdot x = 26,5$ (25 gef.),
 „ Schönit $402,8 \cdot y = 120,6$ (120 gef.).

Die weitere Durchführung der Versuche ergab entsprechend befriedigenden Anschluss an die Thatsachen.“

„Diese Uebereinstimmung des aus den Löslichkeitsdaten berechneten Krystallisationsganges mit den thatsächlich sich bildenden Ausscheidungen sowohl nach der qualitativen wie nach der quantitativen Seite berechtigt zur Anwendung desselben Principis in komplirteren, den natürlichen Verhältnissen entsprechenden Fällen. Die direkte Bestimmung der sich ausscheidenden Menge ist dann durch deren komplexe Natur erschwert, ja öfters unmöglich durch die Verzögerungserscheinungen, wodurch z. B. Leonit, Kainit und die niederen Hydrate des Magnesiumsulfates bei gewöhnlicher sogar ziemlich langsamer Krystallisation nicht einmal zur Ausscheidung kommen. Das oben entwickelte rechnerische Verfahren ist dadurch jedoch nicht im Geringsten eingeschränkt und dann allein anwendbar.“

„Eine zweite Anwendung bezieht sich auf das Nebeneinandervorkommen der Mineralien, falls deren Bildung bei 25° erfolgt. In Fig. 43 lässt sich dasselbe übersehen, aber viel leichter in Fig. 44, welche

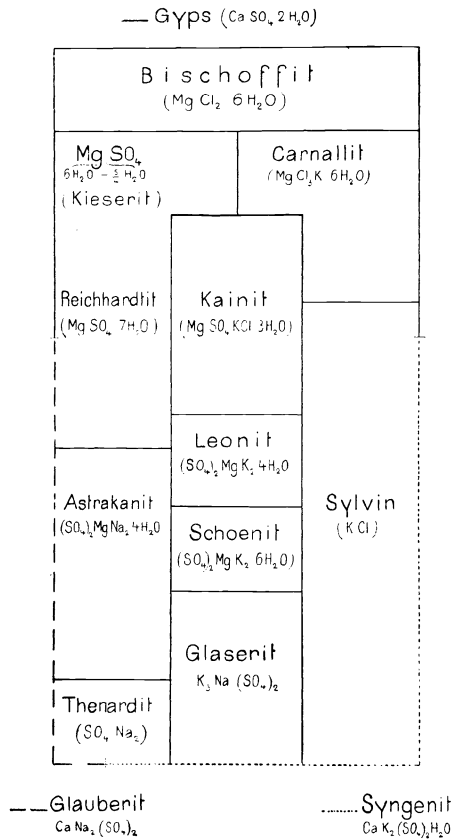


Fig. 44.

unter Beibehalt der gegenseitigen Berührung der verschiedenen Salzfelder, die Form der letzteren willkürlich vereinfacht und rechtwinkelig wiedergibt. Nicht weniger als 41 diesbezügliche Thatsachen sind dann in diesem Schema enthalten und zwar:

1. Das Auftreten von Chlornatrium und der 14 in der Figur enthaltenen Mineralien neben einander.

2. Jede Grenzlinie zwischen zwei Salzfeldern weist auf die Möglichkeit des Vorkommens neben einander hin, so z. B. Karnallit mit Sylvin, nicht mit Glaserit. Die Figur enthält 17 derartige Kombinationen.

3. Ueber die Kalksalze, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, enthält die Figur überdies 10 Andeutungen, so z. B. dass Syngenit neben Sylvin, Glauberit neben Astrakanit u. s. w. auftreten kann.

„Hinzugefügt sei schliesslich, dass Kieserit wahrscheinlich ebenfalls bei 25° auftritt, dass jedoch dieses Auftreten sowie das Existenzgebiet durch die hier in hohem Grade sich geltend machenden Verzögerungserscheinungen noch nicht festgestellt sind. Thatsächlich wurden bei L und M in der Fig. 43 zwei niedere Magnesiumsulfhydrate mit resp. fünf und vier Molekülen Wasser gebildet, und ging die Wasserentziehung bei 25° noch weiter.“

Umwandlungstemperatur bei isomeren Körpern.

Als isomere Körper verstehen wir hierbei sowohl physikalisch wie chemisch isomere Körper, also einfach solche, die bei gleicher elementaren Zusammensetzung gleiches oder verschiedenes Molekulargewicht besitzen, und die sich in einander umwandeln lassen.

Wie Bakhuis Roozeboom ausführt, ist ein Zusammentreten von einer festen, flüssigen oder festen Phase in einen dreifachen Punkt

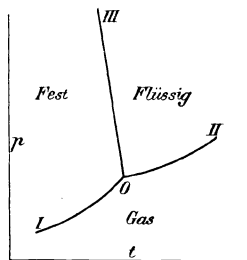


Fig. 45.

nur bei den Verflüssigungs-, Verdampfungs- und Schmelzkurven eines Stoffes bekannt, dagegen aber nicht ein Zusammentreten von einer festen flüssigen und gasförmigen Phase eines Körpers, wobei wegen Isomerie oder Polymerie von chemischem Gleichgewicht die Rede sein kann. Mir scheint dieser Gegensatz nicht zu existiren. Beim Wasser z. B. haben wir die Dampfform zu H_2O , das Flüssigkeitsmolekül zu $(H_2O)_x$ ($x = 6$) und das Eismolekül zu $(H_2O)_x$. Hier liegen also Polymerie und wahrscheinlich Stereoisomerie

vor. Wir haben es mit verschiedenartigen Körpern zu thun und können auch diese Erscheinung des Uebergangs der drei Phasen in einander als chemische auffassen.

Nach Bakhuis Roozeboom kann das Verhalten des Schwefels durch obige Fig. 45 wiedergegeben werden, wenn man statt fest rhom-

bischen Schwefel S_r , statt flüssigen monoklinen Schwefel S_m und als dritte Phase Schwefeldampf S_g nimmt. Es ergibt sich, dass O (95,4^o) eine Minimumtemperatur für monoklinen Schwefel ist, dass aber S_r nach beiden Seiten hin bestehen kann entweder neben Dampf I oder neben S_m (III)

Aehnliches gilt für die Isomeren der Cyansäure u. s. w.

Boracit geht, wie Mallard beobachtet hat, bei 261^o plötzlich vom rhombischen in den regulären Zustand über. Diese Umwandlung lässt sich mit dem Polarisationsmikroskop sehr scharf nachweisen und ist von einer entschiedenen Wärmeabsorption zwischen den Temperaturen 249^o und 273^o begleitet. W. Meyerhoffer¹⁾ hat diese Erscheinung mit dem Dilatometer untersucht und gefunden, dass bei steigender Temperatur zwischen 256^o und 267^o eine, wenn auch nicht ganz regelmässige Ausdehnung eintrat, dagegen zwischen 265^o und 267^o eine auffallende Kontraktion, welcher in einer Versuchsreihe mit fallender Temperatur an genau derselben Stelle eine ebenso auffallende Ausdehnung in der sonst stetigen Zusammenziehung entsprach.

Eisen und Stahl.

Die neuere Entwicklung unserer theoretischen Anschauungen über die Bildung des Stahls datirt von dem Erscheinen der hervorragenden Arbeit von Le Chatelier²⁾. „L'état actuel des théories de la trempe de l'acier.“ Der Grundgedanke der Ausführungen von Le Chatelier ist der, dass sich in dem Stahl u. s. w. Legirungen von Eisen und Kohle befinden, und dass diese Legirungen zum Theil als feste Lösungen betrachtet werden müssen. In ähnlicher Weise behandelte Roberts-Austen³⁾ in seiner fast zur gleichen Zeit erschienenen Abhandlung, sowie in späteren Arbeiten diesen Stoff. An der Hand einer graphischen Darstellung arbeitete er diese Verhältnisse ausführlicher aus. Seine letzte Arbeit bildet eine umfassende und genaue Untersuchung der Stahlfrage.

Weitere Untersuchungen lieferten dann v. Jüptner⁴⁾ in seiner Arbeit „Beiträge zur Lösungstheorie von Eisen und Stahl“, sowie Bakhuis Roozeboom⁵⁾ in der Abhandlung „Eisen und Stahl vom Standpunkte der Phasenlehre.“

1) W. Meyerhoffer, Zeitschr. physik. Ch. **29**, 661, 1899.

2) Le Chatelier, Revue générale des Sciences S. 11, 1897.

3) Roberts-Austen, Proc. Instit. of Mechanical Engineers 1870, 70 u. 90, 1899, 9. Febr. Stahl u. Eisen Nr. 22.

4) H. v. Jüptner, Stahl u. Eisen **1898**, Nr. 11, 12, 13, 24.

5) Bakhuis-Roozeboom, Zeitschr. physik. Ch. **34**, 437, 1900; vgl. hierzu P. Duhem, ibid. **34**, 312, 1900; H. v. Jüptner, Eisen u. Stahl **1900**, Nr. 23.

Unter Zugrundelegung der insbesondere von Roberts-Austen gegebenen Daten behandelte Roozeboom das betreffende Thema in ausführlicher Weise. Nachstehend sollen die von ihm gemachten Ausführungen soweit als möglich zur Grundlage dienen. Zunächst seien dementsprechend die von Roberts-Austen sowie von Bakhuis Rooze-

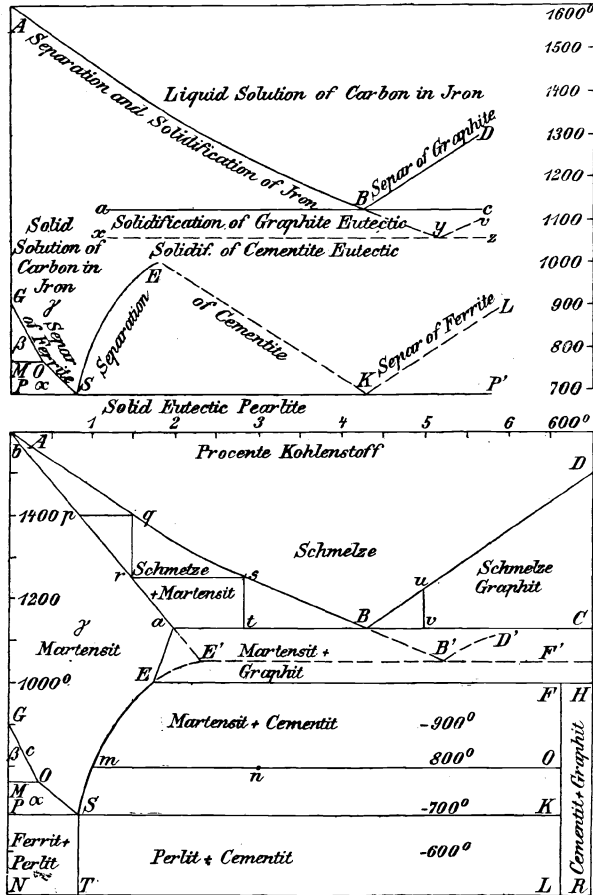


Fig. 46.

boom gegebenen Kurven wiedergegeben, um von diesen ausgehend, das ganze System überblicken zu können (Fig. 46).

1. „Die Schmelzen mit 0 bis 2% Kohle erstarren zu homogenen Mischkrystallen derjenigen Eisenmodifikation, welche oberhalb 890° stabil ist: γ Eisen; sie bilden den sogenannten Martensit. Schmelzen mit

2 bis 4,3 % Kohlenstoff erstarren zu einem Gerüst von Mischkrystallen mit zwischenliegender eutektischer Legirung, die aus Mischkrystallen und Graphit zusammengesetzt ist, welche zusammen 4,3 % Kohlenstoff enthalten.

Schmelzen mit mehr als 4,3 % Kohlenstoff erstarren zu einem Gerüst von Graphitkrystallen mit zwischenliegender eutektischen Legirung.

2. Die Legirungen mit über 2 % Kohlenstoff scheiden zwischen 1130 und 1000° etwas Kohle ab. Bei 1000° findet dann eine Umwandlung statt, wobei aus Martensit und Graphit Eisenkarbid, Fe_3C , oder Cementit = β -Eisen entsteht. Solange der Totalkohlegehalt unter 6,6 % bleibt, resultirt also ein Konglomerat von Martensit + Cementit. Diese Umwandlung ist das erste Beispiel einer solchen, wobei aus einer festen Lösung (Martensit) und einem seiner Bestandtheile (Graphit) sich eine chemische Verbindung (Fe_3C) bildet, und sie findet statt bei einer Temperatur, die völlig analog ist der Umwandlungstemperatur, die bei der Bildung einer Verbindung aus flüssiger Lösung und einem seiner Bestandtheile auftritt.

3. Die Cementitbildung schreitet allmählig zwischen 1000 und 690° weiter fort, indem die Martensitkrystalle im Konglomerat kohlenärmer werden, bis zu 0,85 %. Sie verschwinden bei 690°, indem sie sich in α -Eisen = Ferrit (stabil unterhalb 770°) und Cementit zerlegen.

4. Die Abweichungen von diesem normalen Verhalten, welche auftreten können, werden alle verursacht durch die ungleiche Geschwindigkeit, womit die Abkühlung stattfindet. Da aber bis jetzt die drei Abkühlungsperioden 1130—1000°, 1000—690° und 690—15° in dieser Hinsicht nicht gesondert untersucht sind, herrscht über die Resultate viel Unsicherheit. Nur steht fest, dass bei schneller Abkühlung der Schmelzen sofort Cementit auftritt, und dass bei der Cementitbildung aus Martensit + Graphit immer ein Theil des letzteren sich der Umwandlung entzieht.

5. Die Legirungen mit 2,0 bis 0,85 % Kohlenstoff können bei Temperaturen zwischen 1000 und 690° Cementit ausscheiden und bei 690° sich zerlegen in Cementit und Ferrit; beide Umwandlungen können aber bei schneller Abkühlung ausbleiben, und es können die Mischkrystalle als Martensit bestehen bleiben.

6. Die Legirungen mit 0 bis 0,35 % Kohlenstoff erleiden eine graduelle Ausscheidung von β -Eisen zwischen 890 und 770°, darauf bei 770° eine vollständige Umwandlung des β -Eisens in α -Eisen und nachher eine graduelle Abscheidung von α -Eisen aus den bei 770° übrig gebliebenen Mischkrystallen. Die Legirungen von 0,35 bis 0,85 % Kohlenstoff erleiden nur von 777 bis 360° eine Ausscheidung von α -Eisen. In allen Legirungen von 0 bis 0,85 % Kohlenstoff tritt bei 690° die Umwandlung der übriggebliebenen Martensitmischkrystalle in Ferrit und Cementit ein. Das Konglomerat dieser beiden von 0,85 % Kohlegehalt ist der Perlit.

Die Umwandlungen der Mischkrystalle mit 0 bis 0,85 % C können ebenso wie die der Legirungen mit 0,85 bis 2,0 % C ausbleiben, wenn sie von Temperaturen oberhalb der Umwandlungspunkte schnell ganz abgekühlt werden. (Härtung.)

7. Es wurde eine abweichende Darstellung der Umwandlung in den Mischkrystallen mit 0 bis 0,85 % C gegeben, welche von der Voraussetzung ausging, dass Kohlenstoff auch in β - und α -Eisen in geringerer Menge gelöst vorkommen kann. Diese Auffassung ist durch die bekannten Versuche nicht ausgeschlossen.“

Neben diesen Kohlenstoff-Eisen-Verbindungen und -Mischungen sind noch in der Litteratur bekannt: Austenit mit ca. 1,5 % C, dann Sorbit und Troostit. Doch weiss man allzuwenig über diese Körper, als dass sich mit Erfolg hinreichende Beziehungen ableiten liessen. Roozeboom hat dies für den Austenit versucht.

9. Dissociation der Moleküle.

Allgemeines.

Die Moleküle der gas- und dampfförmigen Verbindungen sind häufig von denjenigen der Flüssigkeiten und der festen Körper durch die Grösse unterschieden. Es kommt deshalb der Aggregatzustand bei der Frage nach der Molekulargrösse sehr in Betracht. Indem der Uebergang in den gasförmigen Zustand aus dem flüssigen oder festen häufig mit einer Dissociation grösserer Molekularkomplexe vereinigt ist, dürfen wir doch nicht annehmen, dass die bei dem Siedepunkte der betreffenden Verbindung erhaltenen Dampfmoeküle nur die kleinste der möglichen Molekulargrössen besitze. Vielmehr zeigen sich da die allergrössten Unterschiede. Es giebt Verbindungen, die sich mit weiterer Erhöhung der Temperatur auch noch weiter zerlegen, wie das Molekül S_8 in $4S_2$, das Molekül $(CH_3COOH)_2$ in $2CH_3COOH$. Wir haben es bei diesen kleinen Molekülen mit den gleichen Bestandtheilen wie in den grossen zu thun. Jedoch giebt es auch Dissociationen, bei denen zwei differente Bestandtheile auftreten, wie bei PCl_5 , welches in PCl_3 und Cl_2 zerfällt, oder bei NH_4Cl , aus dem sich NH_3 und HCl bilden.

Während bei den sich in gleichartige Theile zerlegenden Verbindungen hauptsächlich nur die Gravitoaffinität in Frage kommen dürfte, sind es bei den in ungleichartige Bestandtheile zerfallenden Gravito- und Thermo- bzw. Elektroaffinität gemeinschaftlich, die den Zusammenhalt bedingen, und deren Wirkung bei der Dissociation überwunden werden muss. Bei den zu lösenden Affinitäten sind sowohl Haupt- wie Nebenvalenzen je nach der Natur der Verbindung vorhanden.

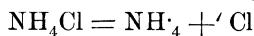
Dissociationswärme.

Die Dissociationswärme ist eine verschiedene je nach den Umständen, unter welchen sie eintritt. Vom Salmiak z. B. wissen wir, dass derselbe beim Verdampfen nach der Gleichung:



zerfällt. Umgekehrt werden bei der Bildung des Salmiaks durch Zusammenbringen von NH_3 und HCl 44500 cal. frei. Wir müssten also diese Wärmemenge als die Dissociationswärme des Salmiaks für den Gaszustand ansehen.

Dagegen wird bei dem Lösen des Salmiaks in Wasser, bei dem eine theilweise elektrolytische Dissociation nach der Gleichung:



eintritt, eine entsprechende Wärmemenge verbraucht. Wir müssen also die Dissociationswärme als je nach den Umständen veränderliche Grösse ansehen.

Berechnung der Dissociationswärme der Elektrolyte.

Nach Arrhenius¹⁾ lässt sich mit Hilfe der von van't Hoff gegebenen Gleichung:

$$2,30 \frac{d \log_{10} k}{dt} = \frac{AW}{RT^2}$$

die Dissociationswärme W für den Zerfall in Ionen berechnen. Hierbei ist T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante = 845,05 Grammeter, A die mechanische Arbeit, welche 1 Grammkalorie entspricht, nach

Dieterici gleich $\frac{424,4}{0,981}$ Grammeter, W die Dissociationswärme in Grammkalorien, und k ergibt sich aus der Gleichgewichtsgleichung zwischen den

Konzentrationen C_I und C_{II} der beiden Ionen und C_{III} , der Konzentration des nichtdissociirten Antheils, welche lautet:

$$C_I C_{II} = k C_{III}$$

Arrhenius erhielt folgende Werthe:

a) Dissociationswärme W_{35} von schwachen Säuren bei 35°.

CH_3COOH	— 386 cal.	CHCl_2COOH	— 2893 cal.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	— 557 „	H_3PO_4	— 2458 „
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	— 935 „	HOPOH_2	— 4301 „
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2$	+ 445 „	HF	— 3549 „ (bei 33°).

¹⁾ Sv. Arrhenius, Zeitschr. physik. Ch. 4, 349, 1889; 9, 339, 1892; vgl. auch van der Waals, ibid. 8, 219, 1891.

b) Dissociationswärme von schwachen Säuren bei 21,5°.

CH ₃ COOH	+ 28 cal.	CHCl ₂ COOH	- 2924 cal.
C ₂ H ₅ COOH	- 183 „	H ₃ PO ₄	- 2103 „
C ₃ H ₇ COOH	- 427 „	HOPOH ₂	- 3745 „
C ₂ H ₄ (COOH) ₂	+ 1115 „		

c) Dissociationswärme W₃₅ von stark dissociirten Körpern bei 35° (aus den Beob. für 0,1 norm. Lösungen).

KBr	- 425 cal.	NaCl	- 454 cal.
KJ	- 916 „	LiCl	- 399 „
KCl	- 362 „	BaCl ₂	- 307 „
KNO ₃	- 136 „	MgCl ₂	- 651 „
CuSO ₄	- 1566 „	NaCHCl ₂ CO ₂	- 817 „
NaF	- 84 „	NaOPOH ₂	- 196 „
	(bei 29°)		
NaOH	- 1292 „	NaH ₃ PO ₄	- 386 „
NaCH ₃ CO ₂	- 391 „	HCl	- 1080 „
NaC ₂ H ₅ CO ₂	+ 94 „	HNO ₃	- 1362 „
NaC ₃ H ₇ CO ₂	+ 547 „	HBr	- 1617 „
NaHC ₂ H ₄ (COO) ₂	+ 522 „		

d) Die zur Vervollständigung der Dissociation nöthige Wärme (1-d) W. (d = Dissociationsgrad).

KBr	- 58 cal. (35°)	NaHC ₂ H ₄ (CO ₂) ₂	+ 136 cal. (35°)
KJ	- 132 „	NaOPOH ₂	- 46 „
KCl	- 56 „	NaH ₂ PO ₄	- 115 „
KNO ₃	- 29 „	H ₃ PO ₄	- 2023 „
NaCl	- 81 „	HCH ₃ CO ₂	- 383 „
LiCl	- 85 „	HC ₂ H ₅ CO ₂	- 554 „
BaCl ₂	- 81 „	HC ₃ H ₇ CO ₂	- 928 „
MgCl ₂	- 187 „	H ₂ C ₂ H ₄ (CO ₂) ₂	+ 437 „
CuSO ₄	- 1021 „	HCHCl ₂ CO ₂	- 1874 „
NaF	- 18 „	HOPOH ₂	- 2593 „
NaOH	- 180 „	HF	- 3304 „ (32°)
HCl	- 136 „	H ₃ PO ₄	- 1682 „ (21,5°)
HBr	- 191 „	HCH ₃ CO ₂	+ 28 „
HNO ₃	- 187 „	HC ₂ H ₅ CO ₂	- 182 „
NaCH ₃ CO ₂	- 101 „	HC ₃ H ₇ CO ₂	- 424 „
NaC ₂ H ₅ CO ₂	+ 24 „	H ₂ C ₂ H ₄ (CO ₂) ₂	+ 1099 „
NaC ₃ H ₇ CO ₂	+ 140 „	HCHCl ₂ (CO ₂)	- 1743 „
NaCHCl ₂ CO ₂	- 205 „	HOPOH ₂	- 2063 „

e) Neutralisationswärme einiger Säuren mit NaOH oder KOH.

	bei 35°		bei 21,5°		Differenz.
	ber.	beob.	ber.	ber.	
HCl,	12867	13447	13740	+	293
HBr,	12945	13525	13750	+	225
HNO ₃ ,	12970	13550	13680	+	130
HCH ₃ CO ₂ ,	13094	13263	13400	+	137
HC ₂ H ₅ CO ₂ ,	13390	13598	13480	—	118
HC ₃ H ₇ CO ₂ ,	13880	13957	13800	—	157
H ₂ C ₂ H ₄ (CO ₂) ₂ ,	12511	12430	12400	—	30
HCHCl ₂ CO ₂ ,	14491	14930	14830	—	100
H ₃ PO ₄ ,	14720	14959	14830	—	123
HOPOH ₂ ,	15359	15409	15160	—	249
HF,	16184	16320	16270	—	50

Der bei der Berechnung benutzte Werth der Dissociationswärme des Wassers ist gleich dem Mittel aus allen den berechneten gesetzt worden. Derselbe beträgt bei 21,5° 13212 cal., und da nach Thomsen die Neutralisationswärme des Chlorwasserstoffs pro Grad um 43 cal. abnimmt, und diese Abnahme auf die gleich grosse Abnahme der Dissociationswärme des Wassers zurückzuführen ist, wird er bei 35° gleich 12632 cal.

Die Thatsache, dass mehrere schwache Säuren wie HF, HOPOH₂, H₃PO₄ eine grössere Neutralisationswärme als die starken Säuren besitzen, was bisher vielen so unerklärlich schien, hat ihre vollständige Erklärung aus der negativen Dissociationswärme dieser Säuren gefunden.

Eine Arbeit von E. Petersen¹⁾ beschäftigt sich gleichfalls mit dem letzteren Gegenstand und behandelt speciell die Verdünnung von wässrigen Lösungen der Säuren sowie die Einwirkung der Säuren auf ihre normalen oder einbasisch sauren Natriumsalze.

Dissociation der Elementarmoleküle.

Die sogen. permanenten Gase, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, besitzen zweiatomige Gasmoleküle, und werden dieselben selbst bei den höchsten Temperaturen, bei welchen derartige Untersuchungen noch ausgeführt werden können, nicht in Einzelatome dissociirt²⁾.

Von den Edelgasen, Helium, Argon, Xenon, Neon, weiss man, dass sie wahrscheinlich einatomig sind.

Die Halogene Chlor, Brom³⁾ und Jod zeigen insofern ein etwas verschiedenes Verhalten, als es möglich ist, die Brom- und Jodmoleküle

¹⁾ E. Petersen, Zeitschr. physik. Ch. **11**, 174, 1893.

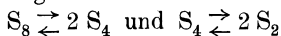
²⁾ Vgl. hierzu V. Meyer u. C. Meyer, Ber. **12**, 1482, 1879; V. Meyer, u. C. Langer, Pyrochem. Unters. Braunschweig 1885.

³⁾ C. Langer u. V. Meyer, Pyrochem. Unters.

bei sehr hohen Temperaturen zur beginnenden Dissociation in die Atome zu zwingen.

Für Brom zeigen Perman und Atkinson¹⁾, dass die Dampfdichte derselben bis etwa 750 normal ist. Bei 1050⁰ beträgt die Dichte 75,25.

Das Schwefelmolekül ist bei niederer Temperatur und auch in Lösung = S₈. Bei höherer Temperatur zerfällt es in S₂-Moleküle. Nach den neuesten Untersuchungen von H. Biltz und G. Preuner²⁾ ist nachgewiesen, dass die Dissociation des Schwefels stetig verläuft. Bevorzugt wird zunächst die Annahme, dass etwa S₄ als Zwischenstadium auftritt, so dass die Zersetzungen:



neben einander zu berücksichtigen wären.

Schon beim Siedepunkt des Schwefels (448⁰) ist das Schwefelgas bereits zum geringen Theil zerfallen, so dass die Dichte der Formel S_{7,23} entspricht. Ueher 800⁰ ist der Zerfall vollständig.

Von Selen und Tellur, von denen Selen bei niederen Temperaturen ebenfalls wie Schwefel wahrscheinlich grössere Komplexe enthält, weiss man, dass dieselben bei sehr hohen Temperaturen nur aus Molekülen Se₂ und Te₂ bestehen.

Phosphor besitzt in Lösung und auch bei niederen Temperaturen in Dampfform die Molekulargrösse P₄. Bei höheren Temperaturen findet ein Zerfall statt.

Arsen enthält entsprechend wie Phosphor bei niederen Temperaturen das Molekül As₄, welches bei höheren Temperaturen (1700⁰) fast vollständig zerfallen ist in 2 Moleküle As₂.

Bei Antimon ist noch nicht sicher, ob wir es hier mit Molekülen Sb₃ oder Sb₄ + Sb₂ zu thun haben³⁾.

Bei den Metallen haben wir es bei einigen unzweifelhaft mit einatomigen Gasen zu thun. Es sind dies Kalium, Natrium⁴⁾ Quecksilber⁵⁾, Kadmium⁶⁾, Zink⁷⁾. Wahrscheinlich einatomig bei höheren

1) C. P. Perman u. G. A. S. Atkinson, Zeitschr. physik. Ch. **33**, 215, 577, 1900.

2) H. Biltz u. G. Preuner, Zeitschr. physik. Ch. **39**, 323, 1901.

3) Vgl. J. Mensching u. V. Meyer, Liebigs Ann. **240**, 317, 1887.

4) A. Scott u. J. Dewar, Proc. Roy. Soc. London **29**, 490, 1879; A. Scott, Proc. Roy. Soc. Edinb. 1887, 410.

5) A. Dumas, Ann. chim. phys. (2), **33**, 337, 1826; E. Mitscherlich, Pogg. Ann. **29**, 493, 1833; H. E. Roscoe, Ber. **11**, 1196, 1878; L. Troost, Compt. rend. **95**, 135, 1882; A. Scott, Proc. Roy. Soc. Edinb. **1887**, 410; V. Meyer u. C. Meyer, Ber. **11**, 2258, 1878; **12**, 1428, 1879; V. Meyer u. M. Züblin, Ber. **12**, 2204, 1879; H. Biltz u. V. Meyer, Ber. **22**, 725, 1881; Zeitschr. physik. Ch. **4**, 265, 1889; V. Meyer, Ber. **13**, 1010, 1103, 1880; C. Schall, Ber. **23**, 1701, 1890; G. Lunge u. O. Neuberg, Ber. **24**, 729, 1891.

6) H. Deville u. L. Troost, Compt. rend. **46**, 239, 1858; Liebigs Ann. **113**, 42, 1860.

7) J. Mensching u. V. Meyer, Ber. **19**, 3295, 1886.

Temperaturen sind Wismuth¹⁾ und vielleicht auch Thallium. Die übrigen Metalle konnten mit den jetzt anwendbaren Hilfsmitteln noch nicht untersucht werden.

Für die Einatomigkeit des Quecksilberdampfes sprachen die Verhältnisszahlen der specifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volum.

Speciell die Ergebnisse der Untersuchungen von Dumas über die Molekulargrösse des Quecksilberdampfes hatten, da sie die Einatomigkeit desselben ergaben, die allgemeine Anerkennung der Avogadro-Ampère'schen Hypothese um Jahrzehnte verzögert, da man sich die Existenzmöglichkeit einatomiger Moleküle nicht vorstellen konnte.

Dissociation chemischer Verbindungen.

Während wir vorher den Zerfall der Molekülkomplexe in gleichartige Bestandtheile betrachtet haben, kommt in diesem Kapitel der Zerfall chemischer Verbindungen in zwei ungleiche Theile in Frage. Es sind das Reaktionen, die wiederholt und in intensiver Weise das Interesse der Forscher wachgerufen haben, zunächst aus dem Grunde, weil diese Dissociationserscheinungen Abnormitäten bei der Bestimmung der Gasdichten zeigten, dann aber, nachdem man den Grund in einem Zerfall des Moleküls in ungleichartige Bestandtheile kennen gelernt hatte, auch deshalb weil eben eine Ueberwindung der chemischen Affinität sich hier zeigte, die in vielen andern Fällen bisher nicht beobachtet worden war. Man hat dabei noch zu unterscheiden zwischen solchen Verbindungen, deren Bestandtheile nach dem Uebergang in den flüssigen oder festen Zustand sich wieder zu der früheren Verbindung vereinigen, wie z. B. bei Chlorammonium, von solchen, welche sich nachher nicht mehr vereinigen, wie bei Quecksilberoxyd oder den Zersetzungsprodukten der Salpetersäure.

Von den hier zu berücksichtigenden Dissociationen seien folgende erwähnt, wobei ich speciell die in dem von K. Windisch verfassten Werke „Die Bestimmung des Molekulargewichts“ gemachten Angaben benutze.

Vierfacher Chlorschwefel,²⁾ SCl_4 , zerfällt bei 10^0 in SCl_2 und Cl_2 ; SCl_2 dissociirt bei noch höherer Temperatur in S_2Cl_2 und Cl_2 .

Sulfurylchlorid,³⁾ SO_2Cl_2 , zerfällt in $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$.

Chlorsulfonsäure,⁴⁾ SO_2ClOH , dissociirt in $\text{SO}_3 + \text{HCl}$.

1) J. Mensching u. V. Meyer, Nachr. Götting. Königl. Ges.: H. Biltz u. V. Meyer, Zeitschr. physik. Ch. **4**, 257, 1889.

2) A. Michaelis u. O. Schifferdecker, Ber. **6**, 993, 1873; Liebig's Ann. **170**, 1, 1873.

3) K. Heumann u. P. Koechlin, Ber. **16**, 602, 1883.

4) K. Heumann u. P. Koechlin, Ber. **16**, 603, 1883.

Pyrosulfurylchlorid,¹⁾ $S_2O_5Cl_2$; der Zerfall desselben ist nach den vorliegenden Untersuchungen zweifelhaft.

Schwefelsäure,²⁾ H_2SO_4 , dissociirt sich bei Temperaturen über 300° in $SO_3 + H_2O$. Bei 344° ist die Zersetzung vollständig.

Jodwasserstoff,³⁾ HJ , beginnt schon bei 290° sich zu zersetzen in H und J .

Schwefelwasserstoff,⁴⁾ H_2S , wird bei sehr hohen Temperaturen (1200°) vollständig zersetzt.

Selenwasserstoff,⁵⁾ H_2Se , verhält sich ähnlich wie Schwefelwasserstoff.

Selentetrachlorid,⁶⁾ $SeCl_4$, zerfällt in $SeCl_2$ und Cl_2 .

Tellurwasserstoff,⁷⁾ H_2Te , verhält sich wie Schwefelwasserstoff und Selenwasserstoff.

Tellurtetrachlorid,⁸⁾ $TeCl_4$, zeigt bei Temperaturen bis 518° nur schwache Dissociation.

Phosphorpentachlorid,⁹⁾ PCl_5 , zerfällt in Phosphortrichlorid und Chlor.

Es dissociiren nicht: Phosphortrijodid, PJ_3 , Phosphoroxychlorid, $POCl_3$, Phosphorsulfochlorid, $PSCl_3$, Phosphorpentasulfid, P_2S_5 .

Arsenpentoxyd zersetzt sich schon bei schwacher Rothgluth in As_4O_6 und $2O_2$.

Unter den Arsensulfiden zerfällt das Pentasulfid bei ca. 500° in As_2S_3 und S_2 ; das Trisulfid destillirt bei 700° noch unzersetzt, ist jedoch bei 1000° bereits dissociirt; As_2S_2 ¹⁰⁾ enthält unter 600° komplexe Mole-

1) H. Rose, Liebig's Ann. **44**, 291, 1838; A. Rosenstiel, Compt. rend. **53**, 658, 1861; H. E. Armstrong, Proc. Roy. Soc. **18**, 502, 1870; P. Schützenberger, Compt. rend. **69**, 352, 1869; A. Michaelis, Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. **6**, 235 u. 292, 1870; J. Ogier, Compt. rend. **94**, 217, 1882; **96**, 848, 1883; D. Konowalow, ibid. **95**, 1284, 1882.

2) E. Mitscherlich, Pogg. Ann. **29**, 493, 1883; A. Bineau, Liebig's Ann. **60**, 157, 1846; A. Naumann, ibid. Suppl. Bd., **5**, 349; H. Saint Claire Deville u. L. Troost, Compt. rend. **56**, 897, 1863; Liebig's Ann. **127**, 279, 1867.

3) M. Bodenstein, Zeitschr. physik. Ch. **13**, 56, 1894; **22**, 1 u. 23, 1897.

4) N. Beketoff u. Czernay, Ber. **4**, 933, 1871; A. Eltekoff, Ber. **8**, 1844, 1875; C. Langer u. V. Meyer, Pyrochem. Unters. Braunschweig 1885.

5) N. Beketoff u. Czernay, Ber. **4**, 933, 1871; A. Ditte, Ann. École normale **20**, 1780, 1887; M. H. Pélabon, Zeitschr. physik. Ch. **26**, 659, 1898.

6) Clausnitzer, Ber. **20**, 1780, 1887; C. Chabrié, Bull. soc. chim. (3), **2**, 803, 1889; **4**, 178, 1890; W. Ramsay, ibid. **3**, 784, 1889.

7) A. Ditte, Ann. École norm. (2), **1**, 293, 1871.

8) A. Michaelis, Ber. **20**, 1780, 1887.

9) E. Mitscherlich, Pogg. Ann. **29**, 493, 1833; Liebig's Ann. **12**, 137, 1834; A. Naumann, Liebig's Ann. Suppl. **5**, 349, 1867; Lehr- u. Handbuch d. Thermochemie 1882, 125; A. Cahours, Liebig's Ann. **141**, 42, 1867; L. Troost u. P. Hautefeuille, Compt. rend. **83**, 975, 1876.

10) E. Szarvasy u. C. Messinger, Ber. **13**, 1343, 1897.

küle, von 900 bis 1100° ist es der Formel As_2S_2 entsprechend zusammengesetzt und wird oberhalb dieser Temperatur zersetzt.

Kohlendioxyd, CO_2 . H. St. Claire Deville zeigte, dass unter Atmosphärendruck der Dissociationskoeffizient des Kohlendioxyds bei 1300° etwa 0,002 und bei der Verbrennungstemperatur des Kohlenoxydnallgases (ca. 3000°) etwa 0,4 beträgt. Crafts hat späterhin für 1500° den Werth 0,01 gefunden. Mallard und Le Chatelier wiesen nach, dass die Dissociation der Kohlensäure erst oberhalb 2000° anfängt bemerklich zu werden. Le Chatelier¹⁾ giebt folgende Tabelle für die verschiedenen Drucke, wobei die Werthe von x ber. nach einer besonderen Formel berechnet sind.

Temp.	Druck.	x	
		ber.	beob.
1300°	1 Atm.	0,003	> 0,002
1500	1 Atm.	0,008	< 0,01
2000	6 Atm.	0,035	< 0,05
3000	1 Atm.	0,400	0,40
3300	10 Atm.	0,270	0,34

Die Untersuchungen von V. Meyer und C. Langer²⁾ ergaben, dass das Schwefeldioxyd, SO_2 , bei 1700° noch gar nicht und das Kohlendioxyd, CO_2 , nur wenig dissociirt war, während alle übrigen Gase stark dissociirt waren.

Antimonpentachlorid,³⁾ $SbCl_5$, zersetzt sich anscheinend nicht in gleicher Weise wie das Phosphorpentachlorid, da R. Anschütz und N. P. Evans bei vermindertem Druck nahezu die normale Dichte fanden.

Quecksilberchlorür,⁴⁾ $HgCl$, hat zu einer grossen Zahl von Untersuchungen mit widerstreitenden Ergebnissen Veranlassung gegeben. Nach der Beobachtung von M. Fileti ist das Dampfmolekül = $HgCl$ und dissociirt nicht.

Quecksilberbromür,⁵⁾ $HgBr$, verhält sich wahrscheinlich entsprechend dem Quecksilberchlorür.

1) Le Chatelier, Zeitschr. physik. Ch. **2**, 785, 1888.

2) V. Meyer u. C. Langer, Pyroch. Unters. Braunschweig 1885.

3) E. Mitscherlich, Pogg. Ann. **29**, 493, 1833; Liebig's Ann. **12**, 137, 1884; R. Anschütz u. N. P. Evans, Liebig's Ann. **253**, 95, 1889.

4) E. Mitscherlich, Pogg. Ann. **29**, 493, 1833; Liebig's Ann. **12**, 137, 1834; H. Deville u. L. Troost, Compt. rend. **45**, 821, 1857; Liebig's Ann. **105**, 213, 1858; Odling, Journ. chem. Soc. **17**, 211, 1864; E. Erlenmeyer, Liebig's Ann. **131**, 124, 1864; H. Debray, Compt. rend. **83**, 330, 1867; M. Fileti, Gazz. chim. ital. **11**, 341, 1881.

5) E. Mitscherlich, Pogg. Ann. **29**, 493, 1833; Liebig's Ann. **12**, 137, 1834.

Quecksilberjodid,¹⁾ HgJ_2 , dissociirt bei höheren Temperaturen unter Abspaltung von Jod.

Quecksilberoxyd, HgO , dissociirt bekanntlich beim Uebergang in den Gaszustand vollständig in Quecksilber und Sauerstoff.

Quecksilbersulfid,²⁾ HgS , verhält sich wie das Oxyd.

Cyan,³⁾ $(\text{CN})_2$, ist bei 800° noch unzersetzt, bei 1200° aber dissociirt.

Jodcyan,⁴⁾ CNJ , zerfällt bei höheren Temperaturen in Cyan und Jod, welches sich nicht durch Volumveränderung, wohl aber durch das Auftreten violetter Joddämpfe zu erkennen giebt.

In ausserordentlich hohem Maasse zeigen die Ammoniumverbindungen die Fähigkeit des Dissociirens, und zwar sind es speciell die Ammoniumverbindungen, welche sich aus den Verbindungen des Ammoniaktypus durch Addition von einem Molekül Säure bilden. Es tritt dann immer ein Zerfall in Ammoniakrest und Säure ein. Ein ganz entsprechendes Verhalten zeigen die Phosphoniumverbindungen, die in Phosphorwasserstoff und den Säurerest zerfallen.

Untersucht wurden: Chlorammonium⁵⁾, Bromammonium⁶⁾, Jodammonium⁶⁾, Cyanammonium⁷⁾, Ammoniumsulfhydrat⁸⁾, Ammoniumsulfid⁸⁾, Aethylammoniumsulfhydrat und Diäthylammoniumsulfhydrat⁹⁾, Ammoniumtellurhydrat¹⁰⁾, karbaminsaures Ammon¹¹⁾, essigsäures und benzoësaures Am-

1) E. Mitscherlich, wie vorher. H. Deville, *Compt. rend.* **62**, 1157, 1866; Liebig's *Ann.* **140**, 166, 1866; L. Troost, *Compt. rend.* **95**, 135, 1882.

2) E. Mitscherlich, *Pogg. Ann.* **29**, 493, 1833; Liebig's *Ann.* **12**, 137, 1834; V. Meyer, *Ber.* **12**, 1118, 1879.

3) V. Meyer u. H. Goldschmidt, *Ber.* **15**, 1161, 1882.

4) K. Seubert u. W. Pollard, *Ber.* **23**, 1062, 1890.

5) E. Mitscherlich, *Pogg. Ann.* **29**, 493, 1833; Liebig's *Ann.* **12**, 137, 1834; A. Bineau, *Ann. chim. phys.* (2), **68**, 440, 1838; D. Deville u. L. Troost, *Compt. rend.* **46**, 239, 1858; **56**, 891, 1863; L. Troost, *Compt. rend.* **91**, 54, 1880; **95**, 30, 1882; V. Meyer u. C. Meyer, *Ber.* **12**, 1426, 1876; W. H. Deering, *Chem. News.* **40**, 87, 1879; F. Pullinger u. A. Gardner, *Chem.* **63**, 80, 1891; O. Neuberger, *Ber.* **24**, 2543, 1891.

6) H. Deville u. L. Troost, *Compt. rend.* **58**, 891, 1863; Liebig's *Ann.* **127**, 274, 1863.

7) A. Bineau, *Ann. Chim. phys.* (2), **70**, 264, 1839; L. Pebach, Liebig's *Ann.* **123**, 199, 1862; H. Deville u. L. Troost, *Compt. rend.* **56**, 891, 1863; Isambert, *ibid.* **94**, 958, 1882.

8) H. Deville u. L. Troost, *Compt. rend.* **56**, 891, 1863; Liebig's *Ann.* **127**, 279, 1863; A. Bineau, *Ann. chim. phys.* (2), **68**, 435, **70**, 382, 1838; A. Moitesier u. R. Engel, *Compt. rend.* **88**, 1201 u. 1358, 1879; **89**, 96 u. 237, 1879.

9) Isambert, *Compt. rend.* **96**, 708, 1893.

10) A. Bineau, *Ann. chim. phys.* (2), **68**, 428, 1838.

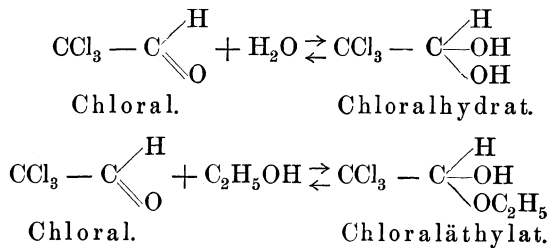
11) H. Rose, *Pogg. Ann.* (2), **68**, 438, 1838; A. Bineau, *Ann. chim. phys.* (2), **67**, 240, 1838; A. Naumann, Liebig's *Ann.* **159**, 334, 1871; **160**, 5, 1871; *Ber.* **4**, 646, 780, 815, 1871; **18**, 1157, 1885; Isambert, *Compt. rend.* **93**, 731, 1881; **96**, 340, 1883; **97**, 1212, 1883.

monium¹⁾, salzsaures Aethylamin und salzsaures Anilin²⁾, weiterhin Chlorphosphonium, Bromphosphonium und Jodphosphonium³⁾.

F. Ullmann⁴⁾ machte die Beobachtung, dass die salzsauren Salze von Anilin, o- und p-Toluidin, Xylidin u. s. w. ganz bestimmte Siedpunkte zeigen, so z. B. salzsaures Anilin bei 245^o, salzsaures o-Toluidin bei 242,2^o, salzsaures p-Toluidin bei 249,8^o u. s. w. Trotzdem sind diese Salze beim Siedepunkte vollständig dissociirt, wie die Bestimmung der Dampfdichte zeigte. (Vgl. jedoch auch Bd. II, S. 240).

Von besonderem Interesse sind noch verschiedene Verbindungen, bei denen ebenfalls eine Dissociation stattfindet. Zunächst seien erwähnt Chloralhydrat⁵⁾, Chloralalkoholate⁶⁾, Butylchloralhydrat⁷⁾.

Dies sind Verbindungen, welche sich aus Chloral unter Einwirkung von je ein Mol. Wasser oder Alkohol gebildet haben. Für Chloralhydrat bezw. Aethylalkoholat gilt folgende Gleichung:



Diese Verbindungen zerfallen also beim Destilliren bezw. beim Erhitzen in ihre Bestandtheile, aus denen sie sich gebildet haben.

Perchlormethyläther⁸⁾ $\text{CCl}_3\text{OCCl}_3$, zerfällt nach den Untersuchungen von Gerhardt und Regnault in CCl_4 und COCl_2 (Phosgen).

Chlorwasserstoff-Amylen⁹⁾ $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{HCl}$, und Bromwasserstoff-

1) W. G. Mixer, Amer. Chem. Journ. **2**, 153, 1881.

2) H. Deville u. L. Troost, Compt. rend. **56**, 891, 1863; Liebig's Ann. **127**, 274, 1863.

3) A. Bineau, Ann. chim. phys. (2), **68**, 438, 1838.

4) F. Ullmann, Ber. **31**, 1698, 1898.

5) A. Naumann, Ber. **9**, 822, 1876; A. Moitessier, u. R. Engel, Compt. rend. **88**, 861, 1879.

6) L. Troost, Compt. rend. **85**, 144, 1877; A. Wurtz, Compt. rend. **85**, 49, 1887.

7) A. Moitessier u. R. Engel, Compt. rend. **90**, 1075, 1880.

8) Gerhardt, Compt. rend. des travaux par Laurent et Gerhardt. **1851**, 112; E. Regnault, Ann. chim. phys. (2), **71**, 403, 1839.

9) A. Cahours, Compt. rend. **56**, 900, 1863; Liebig's Ann. **128**, 68, 1863; A. Wurtz, Liebig's Ann. **129**, 368, 1864; **140**, 171, 1866; Compt. rend. **62**, 1182, 1866.

Amylen¹⁾, $C_5H_{10}HBr$, beginnen bei Temperaturen, die 100 bezw. 40 bis 60^0 über dem Siedepunkte liegen, zu zerfallen in Amylen und HCl bezw. HBr . Jodwasserstoff-Amylen²⁾ C_5H_{10}, HJ , ist überhaupt nicht unzersetzt flüchtig.

Ester der tertiären Alkohole neigen, wie von Menschutkin³⁾ zuerst beobachtet wurde, leicht zum Zerfall in freie Säure und ungesättigten Kohlenwasserstoff. So bildet sich aus Trimethylkarbinol $(CH_3)_3C(OH)$ in merklichen Mengen das Isobutylen, $(CH_3)_2C=CH_2$, und aus dem tertiären Amylalkohol solche von Amylen (Trimethyläthylen $(CH_3)_2C=CHCH_3$). Eine weitere ausführliche Untersuchung erfuhr diese Erscheinung durch Konowalow⁴⁾ sowie W. Nernst und C. Hohmann⁵⁾.

Dissoziation von Molekularkomplexen.

Wie schon vorher und bereits im ersten Bande erwähnt wurde, setzt sich die Verdampfungswärme aus zwei Faktoren zusammen. Der eine dient zur Ueberwindung des Atmosphärendrucks und berechnet sich nach der bekannten Gasgleichung:

$$p v = \alpha p_0 v_0 T = 84688 T \text{ Grammcentim.} = 2 T \text{ cal.}$$

Der andere Theil dient zur Zerlegung der Molekularassoziationen in einzelne Dampfmoleküle.

Für das Wassermolekül berechnet sich für den flüssigen Zustand die Formel $(H_2O)_6$ ⁶⁾, neben welchem noch in geringerer Menge Dampfmoleküle H_2O vorhanden sind. Dieser Molekularkomplex $(H_2O)_6$ zerfällt beim Uebergang in die Dampfform nahezu vollständig in einzelne Dampfmoleküle. Die dazu nöthige Wärmemenge berechnet sich nach den für die Gravitoaffinität gegebenen Daten, da es sich um Anziehungskräfte handelt, die lediglich durch die Grösse der Masse bezw. des Gewichts bestimmt werden; und wie bei Berechnung der Molekulargewichte gezeigt wurde, lässt sich aus der Verdampfungswärme nach Abzug der zur Ueberwindung des Atmosphärendrucks nöthigen Wärmemenge durch Division des Restes der Verdampfungswärme mit 1,12 die Grösse der Molekularassoziation bestimmen. Hierbei werden Werthe gefunden, die mit den auf andere Weise ermittelten Zahlen meist recht gut übereinstimmen.

1) A. Wurtz, *Compt.* **60**, 728, 1865; *Liebig's Ann.* **135**, 314, 1865; A. Naumann, *Thermochemie* 1882 S. 122; G. Lemoine, *Compt. rend.* **112**, 855, 1891.

2) A. Wurtz, *Compt. rend.* **52**, 1182, 1864; **60**, 317, 1865; *Ann. chim. phys.* **3**, 131, 1864; *Liebig's Ann.* **140**, 171, 1866; **135**, 314, 1865.

3) Menschutkin, *Ann. chim. phys.* (5), **20**, 229, 1880.

4) Konowalow, *Zeitschr. physik. Ch.* **1**, 63, 1887; **2**, (6), 380, 1888.

5) W. Nernst u. C. Hohmann, *ibid.* **11**, 352, 1893.

6) Vgl. W. Vaubel, *Journ. pr. Ch.* **57**. 337—356, 1898; *Zeitschr. angew. Ch.* **15**, 395, 1902, Bd. I, S. 108, 375, 376.

Bleiben wir beim Beispiele des Wassers, so ergibt sich aus den Untersuchungen von A. Horstmann¹⁾, dass die Dissociation beim Siedepunkt des Wassers noch keine absolut vollständige ist. Vielmehr sind noch geringe Reste der Molekularassoziation vorhanden, die erst, wie nachstehende Tabelle ergibt, bei über 200° eine durchaus vollständige ist.

Temperatur.	Druck.	Gasvolumgewicht (ber. 0,622).
108,8°	752,7 mm	0,653
129,1	740,3	0,633
175,4	764,1	0,625
200,2	755,9	0,626

Die Flusssäure²⁾ besitzt bei niederen Temperaturen die Formel H_2F_2 , bei höheren die Formel HF.

Stickstofftetroxyd, N_2O_4 , zerfällt leicht in zwei Moleküle NO_2 .

Unterchlorsäure, ClO_2 , Stickstoffoxyd, NO, besitzen im Gegensatz zu Stickstoffdioxid auch bei niederer Temperatur nur das einfache Molekulargewicht.

Arsenige Säure³⁾ besitzt von 150—571° die Molekulargröße As_4O_6 , Antimonige Säure⁴⁾ verhält sich wie die arsenige Säure und entspricht bei 1560° noch der Molekulargröße Sb_4O_6 .

Aluminiumchlorid⁵⁾ ist sehr oft untersucht worden. Es hat sich ergeben, dass bei niederer Temperatur das Molekül Al_2Cl_6 , bei höheren das Molekül $AlCl_3$ anzunehmen ist.

Auch bei den Aluminiumalkylen⁶⁾, $Al_2(CH_3)_6$ und $Al_2(C_2H_5)_6$ sind entsprechende Verhältnisse konstatiert worden.

Eisenchlorid⁷⁾ verhält sich wie Aluminiumchlorid. Bei niederer Temperatur haben wir das Molekül Fe_2Cl_6 , bei höherer $FeCl_3$.

Aehnlich wie die beiden vorhergehenden verhalten sich Galliumchlorid, Ga_2Cl_6 und $GaCl_3$, Indiumchlorid, In_2Cl_6 und $InCl_3$;

1) A. Horstmann, Liebigs Ann. Supplem. **6**, 63.

2) J. W. Mallet, Amer. Chem. Journ. **3**, 189, 1881; Chem. News. **44**, 164, 1881; T. E. Thorpe u. F. J. Hambly, Journ. Chem. Soc. 1888, 765; 1889, 163.

3) E. Mitscherlich, Pogg. Ann. **29**, 493, 1833; V. Meyer u. C. Meyer, Ber. **12**, 1112, 1879.

4) V. Meyer u. C. Meyer, Ber. **12**, 1282, 1879.

5) H. Deville u. L. Troost, Compt. rend. **45**, 821, 1857; L. F. Nilson u. O. Petterson, Zeitschr. physik. Ch. **1**, 459, 1887; **4**, 206, 1888; C. Friedel u. J. M. Crafts, Compt. rend. **106**, 1764, 1888.

6) Buckton u. Odling, Liebigs Ann. **4**, 109, 1865; E. Louïse u. L. Roux, Compt. rend. **106**, 73, 1888; F. Quincke, Zeitschr. physik. Ch. **3**, 164, 1889.

7) H. Deville u. L. Troost, Compt. rend. **45**, 821, 1857; Liebigs Ann. **105**, 213, 1858; V. Meyer, Ber. **12**, 1195, 1879; W. Grünwald u. V. Meyer, Ber. **21**, 687, 1888; C. Friedel u. J. M. Crafts, Compt. rend. **107**, 301, 1888; A. Scott, Zeitschr. physik. Ch. **2**, 760, 1888; H. Biltz, Ber. **21**, 2766, 1888.

Chromchlorid, CrCl_3 bei höheren Temperaturen; Zinnchlorür, Sn_2Cl_4 und SnCl_2 , Eisenchlorür, Fe_2Cl_4 und FeCl_2 .

Ein der gewöhnlich angenommenen Formel entsprechendes Verhalten zeigen ¹⁾:

Kaliumjodid, KJ ,	Quecksilberchlorid, HgCl_2 ,
Rubidiumchlorid, RbCl ,	Quecksilberbromid, HgBr_2 ,
Rubidiumjodid, RbJ ,	Berylliumchlorid, BeCl_2 ,
Cäsiumchlorid, CsCl ,	Berylliumbromid, BeBr_2 ,
Cäsiumjodid, CsJ ,	Indiumdichlorid, InCl_2 ,
Chlorsilber, AgCl ,	Galliumdichlorid, GaCl_2 ,
Thaliumchlorid, TlCl ,	Germaniummonosulfid, GeS ,
Indiummonochlorid, InCl ,	Kupferchlorür, Cu_2Cl_2 ,
Bleichlorid, PbCl_2 ,	Zirkoniumchlorid, ZrCl_4 ,
Manganchlorür, MnCl_2 ,	Germaniumtetrachlorid, GeCl_4 ,
Kadmiumbromid, CdBr_2 ,	Germaniumtetrajodid, GeJ_4 ,
Zinkchlorid, ZnCl_2 ,	Urantetrachlorid, UCl_4 ,
Platinchlorür, PtCl_2 ,	Urantetrabromid, UBr_4 .

Die für das Silberjodid ²⁾ erhaltenen Werthe entsprechen aber der Formel Ag_2J_2 .

Bei den organischen Verbindungen haben wir im flüssigen Zustande grössere Molekularkomplexe bei den Alkoholen der Methylalkoholreihe, sowie den Säuren der Essigsäurereihe. Die Molekülassociationen der Methylalkoholreihe zerlegen sich bei dem Uebergang in den dampfförmigen Zustand, während dies bei den Säuren der Essigsäurereihe nur zum Theil eintritt.

Bei der Essigsäure findet die Zerlegung erst bei verhältnissmässig höherer Temperatur statt. Für dieselbe berechnet sich das Gasvolumgewicht zu 2,066, während die Untersuchungen von Horstmann ³⁾ folgende Werthe ergaben, bei Atmosphärendruck unter Anwendung des von Bunsen modificirten Dumas'schen Verfahrens.

Temp.	Gasvolumgew.	Temp.	Gasvolumgew.
128,6 ⁰	3,079	165,0 ⁰	2,647
131,3	3,070	181,7	2,419
134,3	3,108	233,5	2,195
160,3	2,649	254,6	2,135

¹⁾ Die in der Tabelle aufgeführten Verbindungen sind einer Zusammenstellung von K. Windisch entnommen, die in seinem Buche „die Bestimmung des Molekulargewichts“ sich befindet und auch das ausführliche Zahlenmaterial enthält.

²⁾ J. Dewar u. A. Scott, Pogg. Ann. (2), Beibl. 7, 149, 1883.

³⁾ A. Horstmann, Liebig's Ann. Suppl. 6, 51; vgl. ferner A. Cahours, Compt. rend. 20, 51, 1845; Pogg. Ann. 65, 422, 1845; Liebig's Ann. 56, 176, 1845.

Die von A. Naumann¹⁾ bei verschiedenen Drucken und Temperaturen ausgeführten Untersuchungen ergaben neben denen von Bineau²⁾ und Troost³⁾, dass, je niedriger der Druck ist, die Essigsäure umso eher das normale Molekulargewicht annimmt; wie Horstmann fand, ist bei 20 mm Druck und bei gewöhnlicher Temperatur die Essigsäure schon monomolekular.

A. Cahours⁴⁾ beobachtete, dass bei Derivaten der Essigsäure, so bei Estern, bei Essigsäureanhydrid, Thiacetsäure, CH_3COSH , die Molekulargrösse im Dampfzustande in der Nähe des Siedepunktes bereits die normale ist.

Für die bei 188° siedende Monochloressigsäure, deren theoretische Gasdichte 2,628 ist, erhielt er folgende Werthe:

Temperatur.	Gasdichte
203	3,810
208	2,762
223	3,559
240	3,445
261	3,366
270	3,283

Dieselbe zeigt also noch entsprechende Anomalien, während sie sich z. B. in wässriger Lösung dadurch von der Essigsäure unterscheidet⁵⁾, dass sie kein solches Dichtemaximum hat, wie die Essigsäure, dagegen in diesem Falle verhält sie sich wie Essigsäure und Trichloressigsäure. Es kann deshalb wohl sein, dass beide Erscheinungen, Molekularassociation und Dichtemaximum, nicht auf derselben Ursache beruhen. Jedoch müsste dann zunächst darüber Klarheit verschafft werden, wie weit die Association der Essigsäure bezw. Monochloressigsäure noch in wässriger Lösung vorhanden ist.

Bei der Ameisensäure haben wir ein ähnliches Verhalten wie bei der Essigsäure; nur sind die Einflüsse der Druckverminderung nicht so hervorragende wie bei jener. Dies ergibt sich aus folgender Tabelle von A. Bineau⁶⁾. Die auf die atmosphärische Luft bezogene Dampfdichte für die Formel HCOOH ist = 1,589.

1) A. Naumann, Liebig's Ann. **155**, 325, 1870.

2) A. Bineau, Liebig's Ann. **60**, 157, 1846.

3) L. Troost, Compt. rend. **86**, 331, 1394, 1878.

4) A. Cahours, Compt. rend. **56**, 900, 1863; Liebig's Ann. **128**, 68, 1863.

5) W. Vaubel, Journ. pr. Ch. **59**, 34, 1898, Bd. I, S. 301.

6) A. Bineau, Liebig's Ann. **60**, 157, 1846.

Temperatur.	Druck.	Gasvolumgewicht.
11,0	7,26	3,02
15,0	7,60	2,93
20,0	7,99	2,80
30,5	8,83	2,69
—	—	—
99,5	6,90	2,52
99,5	6,22	2,44
99,5	5,57	2,34
184,0	7,50	1,68
216,0	6,90	1,61

Während die Essigsäure bei 20 mm Druck und gewöhnlicher Temperatur vollständig dissociirt ist, ist dies bei der Ameisensäure durchaus nicht der Fall. Die angeführten Bestimmungen wurden nach dem Gay-Lussac'schen bezw. die beiden letzteren nach dem Dumas'schen Verfahren ausgeführt.

Auch bei Buttersäure und Baldriansäure zeigen sich in der Nähe des Siedepunktes noch abnorme Dampfdichten, d. h. es sind noch Molekularassocationen vorhanden ¹⁾.

Von organischen Körpern, die noch mehr oder weniger stark vorhandene Association und dementsprechend mit Zunahme der Temperatur Dissociation zeigen, seien noch erwähnt: Anethol²⁾, Fenchelöl²⁾, Aethyläther²⁾.

Bei den Fettsäureestern finden sich nach den Untersuchungen von P. Schoop³⁾ mitunter noch kleinere Werthe für die Gasdichte als dem einfachen Molekulargewicht entspricht, so dass vielleicht hier der Beginn einer weiter gehenden Zersetzung vorhanden ist.

Einwirkung indifferenten Körper auf die Dissociation.

Auffallender Weise ist das Verhalten chemisch nicht einwirkender Körper gegenüber dem Dissociationsgrad kein indifferentes, wie man es hätte erwarten können. Deshalb wird man bei allen den Gasdichtebestimmungsmethoden eine geringere Association, also eine grössere Dissociation erwarten können, bei denen noch andere Gase vorhanden sind, gegenüber den Verfahren, bei denen der ganze dargebotene Raum vollständig von dem zu untersuchenden Dampfe erfüllt ist. Also insbesondere bei dem Gasverdrängungsverfahren von V. Meyer wird man grössere

¹⁾ A. Cahours, Compt. rend. **20**, 51, 1845; Pogg. Ann. **65**, 422, 1845; Liebig's Ann. **56**, 176, 1845.

²⁾ A. Horstmann, Liebig's Ann. **6**, 63, 1868.

³⁾ P. Schoop, Pogg. Ann. (2), **12**, 550, 1881.

Dissociation zu erwarten haben, wie bei den Methoden von Dumas oder A. W. Hofmann.

Das Beispiel der Essigsäure wird dies näher erläutern. Horstmann¹⁾ fand nach dem von Bunsen etwas veränderten Dumas'schen Verfahren folgende Werthe für das Gasvolumgewicht der Essigsäure beim Atmosphärendruck, wobei noch bemerkt sei, dass das auf das einfache Dampfmolekül berechnete Gasvolumgewicht = 2,066 ist.

Temp.	Gasvolumgew.	Temp.	Gasvolumgew.
128,6 ⁰	3,079	165,0 ⁰	2,647
131,3	3,070	181,7	2,419
134,3	3,108	233,5	2,195
160,3	2,649	254,6	2,135

Bei den Untersuchungen von L. Playfair und J. A. Wanklyn²⁾ wurde Wasserstoff beigemischt. In der folgenden Tabelle ist das Verhältniss von Wasserstoff zur Essigsäure durch H:E angegeben. Bei einem Versuche, der mit * versehen ist, wurde Luft an Stelle von Wasserstoff gewählt.

Temp.	Gas- volumgew.	H : E	Temp.	Gas- volumgew.	H : E
116,5 ⁰	2,371	2 : 1	182,0 ⁰	2,108	1 ¹ / ₃ : 1
132,0	2,292		194,0	2,055	
163,0	2,017		212,0	2,060	
186,0	1,936		*95,5	2,594	
119,0	2,623	1 ¹ / ₂ : 1	86,5	3,172	2,5 : 1
130,5	2,426		79,9	3,340	8 : 1
166,5	2,350		62,5	3,950	16 : 1

A. Krause und V. Meyer dagegen erhielten nach dem Verfahren von V. Meyer folgende Werthe:

Temperatur.	Gasvolumgewicht.
100 ⁰	2,67 und 2,60
125	2,51 „ 2,42
140	2,28 „ 2,26
160	2,12 „ 2,18
190	2,14 „ 2,07

Es ergibt sich also aus diesen Daten, dass der Einfluss beigemengter indifferenten Gase verstärkend auf die Dissociation wirkt. Wir haben

1) A. Horstmann, Liebig's Ann. Suppl. 6, 51, 1868.

2) L. Playfair u. J. A. Wanklyn, Transact Roy. Soc. 22, 441, 1861; Liebig's Ann. 122, 245, 1862.

hier dieselbe Erscheinung, welche wir bei der elektrolytischen Dissociation in wässriger Lösung kennen gelernt haben, indem mit Zunahme der Verdünnung auch die Dissociation entsprechend vergrössert wird. Es ist auch dasselbe Ergebniss, welches wir bei der Druckverminderung erhalten haben. Indem wir sie verdünnen, vermindern wir entsprechend den Druck der Dissociationsprodukte und erleichtern so die Dissociation selbst.

Einwirkung der Dissociationsbestandtheile auf die Grösse der Dissociation.

Wie wir von den Lösungen wissen, wird die Löslichkeit eines dissociirenden Körpers, sagen wir eines Elektrolyten herabgedrückt, wenn wir einen andern Elektrolyten zu der Lösung geben, der dasselbe Ion enthält, z. B. NaCl wird aus einer concentrirten Lösung verdrängt durch HCl, weil beide das Ion Cl besitzen. Dieselbe Erscheinung haben wir nun auch bei den dissociirten Gasen und Dämpfen. So wird z. B. die Dissociation von PCl_5 in PCl_3 und Cl_2 herabgedrückt durch Zusatz von Cl_2 , der von NH_4Cl in HCl und NH_3 durch Zuführung von NH_3 u. s. w. Diese Erscheinung bildet einen Gegensatz zu dem Verhalten indifferenten Körper, durch die ja meist die Dissociation vergrössert wird.

10. Lösungswärme.

Unter Lösungswärme versteht man diejenige Wärmetönung, welche beim Lösen eines Stoffes auftritt, und muss die Verdünnung hierbei so weit gehen, bis bei weiterem Verdünnen keine weitere Wärmetönung mehr sich zeigt. Die Lösungswärme setzt sich meist aus sehr verschiedenen Faktoren zusammen, über deren einzelne Grössen man nur in den wenigsten Fällen orientirt sein dürfte. Sie kann positiv oder negativ sein, d. h. der Lösungsvorgang kann eine exothermische oder endothermische Reaction sein.

Positiv ist die Wärmetönung z. B. bei dem Lösen in Wasser von conc. Schwefelsäure, conc. Salpetersäure, festem Aetznatron, bei manchen Salzen wie CuCl_2 , $2\text{H}_2\text{O}$.¹⁾

Negativ ist sie bei vielen Salzen, z. B. Salpeter.

Von besonderem Interesse ist der Vorgang der elektrolytischen Dissociation. Nach den in Bezug auf die in Bd. I vorgetragenen Anschauungen über die elektrolytische Dissociation kommt hierbei nur eine Trennung in Bezug auf Gravitoaffinität zu stande. Dies ist in der That der Fall bei vielen Salzen. Bei andern Verbindungen dagegen wird

¹⁾ Vgl. hierzu L. Th. Reicher u. Ch. M. van Deventer, Zeitschr. physik. Ch. 5, 559, 1890.

diese Wärmeabsorption durch bei dem Lösen gleichzeitig stattfindende Reaktionen verdeckt, z. B. bei den starken anorganischen Säuren sowie den Basen, die alle eine stark positive Lösungswärme besitzen.

Jul. Thomsen fand, dass anhydrische Salze, die unter Wärmeentbindung sich lösen, Hydrate bilden, Salze aber, welche keine Hydrate bilden, lösen sich unter Wärmeentbindung. Diese Regeln genügen, wie H. W. Bakhuis Roozeboom¹⁾ nachweist, nicht für gesättigte Lösungen, denn jede Lösungswärme eines wasserfreien Salzes oder Hydrates muss nothwendiger Weise negativ werden, wenn die Lösung in hinreichend kleiner Wassermenge erfolgt, weil sie gleich der Schmelzwärme wird, wenn die Wassermenge auf Null herabsinkt.

Roozeboom unterscheidet dann folgende Klassen bei der Betrachtung der Lösungswärmen bis zur Sättigung:

1. Hydratbildende Salze.

„Als allgemeines Resultat der Untersuchungen kann man die Zunahme der Verdünnungswärmen für Lösungen dieser Art bezeichnen. Könnte man vom flüssigen Anhydrid ausgehen, so wäre wahrscheinlich die Wärmeentwicklung eine stetige Funktion der wachsenden Wassermengen, und die Verdünnungskurve, welche die Wärmemengen als Funktion der Wassermoleküle darstellt, würde eine Gestalt wie in nebenstehender Fig. 47 haben. Die Verdünnungswärme von irgend einer Lösung aus findet man in dieser Figur, indem man eine neue Abscissenaxe durch den dieser Konzentration entsprechenden Punkt legt. Aus der Figur sieht man, dass die Kurve stets über diesen Axen bleibt, dass also die Verdünnungswärme stets positiv ist.“

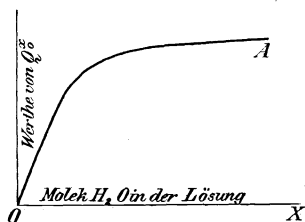


Fig. 47.

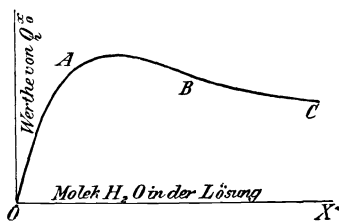


Fig. 48.

„Einige Salze dieser Klasse — besonders Nitrate wie $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ — haben allerdings negative Verdünnungswärme ihrer Lösungen, sobald eine bestimmte untere Konzentration erreicht ist. Dann entspricht die vom wasserfreien Salz ausgehende Kurve der in Fig. 48. Es erscheint wahrscheinlich, dass dies die allgemeine Form der Kurve ist,

1) H. W. Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. physik. Ch. 4, 53, 1889.

dass aber meistens der absteigende Ast ABC erst bei so grossen Verdünnungen beginnt, dass eine genaue Bestimmung der in Frage kommenden Wärmemengen nicht möglich ist.“

„Will man durch Fig. 47 und 48 die Lösungswärme des wasserfreien Salzes oder eines Hydrates angeben, so muss man für jeden dieser Körper eine neue Abscissenaxe so hoch ziehen, dass für wasserfreies Salz die Entfernung der Schmelzwärme entspricht. Für ein jedes Hydrat muss seine Schmelzwärme der Entfernung der neuen Axe bis zu dem Punkte OABC entsprechen, welcher die Zahl der Wassermoleküle in diesem Hydrate angiebt. Im allgemeinen liegen die neuen Axen um so höher, je wasserhaltiger das Hydrat ist; von ihrer Lage wird es abhängen, welche Theile der Kurve über und welche unter ihr befindlich sind.“

„Sowohl für wasserfreies Salz als für jedes Hydrat muss nothwendiger Weise ein Theil der Kurve unter der Axe liegen, und muss also die Lösungswärme in genügend kleiner Wassermenge negativ sein; im übrigen können verschiedene Fälle vorkommen.“

„Es können die Lösungswärmen selbst für die höchsten Verdünnungen negativ bleiben, wenn die ganze Kurve über der Axe liegt, sie können positiv werden, wenn das für Lösung dienende Wasser vermehrt wird, und es kann auch vorkommen, wenn die Kurve, Fig. 48, die Verdünnungswärmen angiebt, dass die Werthe bei noch weiter vermehrter Wassermenge wieder negativ werden.“

„Gleiche Verschiedenheiten wird man für die Lösungswärmen bis zur Sättigung finden. Man braucht nur den Werth von Q_c^x , d. h. der Lösungswärme für x Mol. Wasser und c Mol. Salz, für die bei irgend einer Temperatur in der gesättigten Lösung vorhandene Molekülzahl zu suchen und die Korrektion für den Unterschied zwischen dieser Temperatur und der, für welche die Kurve OABC bestimmt wurde.“

„Betrachtet man in dieser allgemeinen Weise die Lösungswärmen, dann wird das Verhalten der Salze, welche Thomsen's erster Regel widersprechen, leicht verständlich. So sind für Kupfer- und Zinknitrat alle bekannten Werthe für die Lösungswärme des anhydrischen Salzes positiv, während die bekannten Werthe für die Verdünnungswärme zuerst positiv sind, für grössere Wassermengen aber negativ werden. Die Verhältnisse können durch Fig. 48 dargestellt werden, jedoch ist der erste Theil der Kurve OA noch nicht bekannt, und die Axe für die Lösungswärme des wasserfreien Salzes liegt so, dass der obere Theil von OA sowie ABC oberhalb dieser Axe sich befinden.“

„Weiter sind für K_2CO_3 , Na_2CO_3 , NaJ , Na_2SO_4 alle bekannten Verdünnungswärmen negativ, alle Lösungswärmen positiv. Für sie ist OA ganz unbekannt und ABC liegt über der Axe für wasserfreies Salz. Für $Sr(NO_3)_2$ endlich ist auch die Lösungswärme für wasserfreies Salz negativ.

Der bekannte Theil von AB liegt also unter der Axe. Für das Hydrat mit 4 H₂O werden die Werthe ebenfalls negativ, aber grösser sein.“

2. Die Salze der zweiten Klasse bilden keine Hydrate und folgen, soweit dies geprüft ist, der Regel, dass sowohl alle Verdünnungswärmen als alle Lösungswärmen negativ sind; doch ist es sehr zweifelhaft, ob diese Regel noch für sehr concentrirte Lösungen Giltigkeit hat.“

„Das Beispiel des Natriumnitrates wird dies zeigen. Unter den von Thomsen untersuchten Salzen ist es das einzige, dessen Schmelzwärme man kennt; für ein Molekül ist sie gleich 5355 Calorien. Die Lösungswärme schwankt nach Thomsen für 6 bis 200 Moleküle Wasser von —2934 bis —5030 Calorien. Unter Berücksichtigung der Schmelzwärme folgt daraus, dass die Verdünnungswärme des flüssigen Salzes mit je 6 bis 200 Mol. H₂O positiv sein und von 2420 auf 325 Calorien sinken würde. Dagegen musste nothwendiger Weise die Verdünnungswärme von 0 bis 6 Mol. H₂O von 0 auf 2420 Calorien steigen, und daher wird die Kurve der Verdünnungswärmen für dieses Salz dieselbe Form wie OABC in Fig. 48 haben. Die Koncentration, von der man ausgeht, sowie die zugefügte Wassermenge wird darüber entscheiden, ob die Verdünnungswärme positiv oder negativ ist.“

„Verfrüht wäre es, dieses Ergebniss für alle wasserfreien Salze verallgemeinern zu wollen; vielleicht giebt es deren, für welche der Kurventheil AO nicht existirt, weil die Verdünnungswärme von Anfang an negativ ist. Jedoch sieht man an dem Verhalten des Natriumnitrats, dass es Salze der zweiten Klasse giebt, deren Kurve gleiche Form mit der der Salze aus der ersten Gruppe hat. In diesem Falle lässt sich weiter erwarten, dass Salze vorkommen, deren Lösungswärme auch nicht für alle Koncentrationen negativ ist.“

„Für Natriumnitrat scheint dieser Werth selbst für hohe Koncentrationen noch negativ zu sein, aber für andere Salze kann die Axe der Lösungswärmen die Kurve OAB unterhalb des Wendepunktes A schneiden, und in diesem Falle ist die Lösungswärme positiv für alle Wassermengen, welche grösser sind als die beim Schnittpunkte.“

„Wir kommen also zu dem Schlusse, dass es keine scharfe Grenze zwischen hydratbildenden und nicht hydratbildenden Salzen giebt. Es scheint nur, dass die Kurve für die Verdünnungswärme beim Ausgang von flüssigem wasserfreiem Salz einen Höhepunkt erreicht, der bei anhydrischen Salzen einer kleineren Wassermenge entspricht, als bei hydratbildenden, so dass man beinahe stets ausschliesslich positive Verdünnungswärmen bei Klasse 1 und negative bei Klasse 2 findet, wenn man nicht sehr stark concentrirte Lösungen untersucht.“

„Weiter schneidet die Axe für die Lösungswärmen, selbst für die des wasserfreien Salzes, die eben genannte Kurve unterhalb des Scheitels bei Salzen aus Klasse 1, so dass also die Lösungswärmen für kleine Wasser-

mengen negativ, für grössere aber positiv sind. Bei sehr hohen Verdünnungen kann der Werth zuweilen nochmals negativ werden.“

„Für die Hydrate eines derartigen Salzes liegt die Axe umso höher, je wasserreicher dasselbe ist. Die Lösungswärme bleibt also umso mehr negativ für die meisten Lösungen, und bei sehr wasserreichen Hydraten liegt die ganze Kurve unter der Axe, es werden daher alle Werthe negativ.“

„Für keine Hydrate bildenden Salze ist die Lösungswärme zwar gewöhnlich für alle Konzentrationen negativ, man darf aber nach den vorstehenden Untersuchungen bei einigen dieser Salze ein abweichendes Verhalten erwarten. . . .“

„Der normale Verlauf der Kurve kann bei wasserfreien Salzen mit hohem Schmelzpunkt durch folgende Umstände gestört werden: 1. beim Durchgang durch die kritische Temperatur des Wassers, 2. durch den Beginn merkbarer Verdampfung des Salzes, 3. durch dessen anfangende Zersetzung, 4. durch Entmischung der Lösung.“

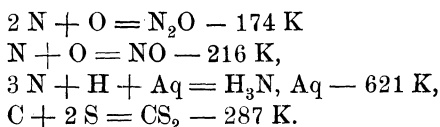
Den Einfluss der Temperatur auf die Lösungswärme der Salze hat Sp. U. Pickering¹⁾ untersucht.

Nach van't Hoff²⁾ und Le Chatelier³⁾ wird die Löslichkeit der Salze durch das Vorzeichen der Lösungswärme bestimmt, und zwar derart, dass die Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt, falls die Lösungswärme negativ ist, und umgekehrt.

11. Reaktionswärme.

Man unterscheidet endothermische und exothermische Reaktionen. Eine exothermische Reaktion ist eine solche, bei der Wärme frei wird, die also eine positive Wärmetönung besitzt. Bei einer endothermischen Reaktion muss dagegen zum Zustandekommen derselben Wärme zugeführt werden.

Endothermische Reaktionen sind z. B.



Diese Reaktionen gehen also nur unter Wärmezufuhr vor sich, die direkt oder indirekt zugeleitet wird. Die entstehenden Verbindungen N_2O , NO , NH_3 , CS_2 sind exothermisch, weil bei ihrer Zerlegung Wärme frei wird. Lassen wir also die in obigen Gleichungen gegebenen Reak-

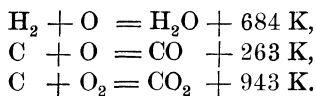
1) Sp. U. Pickering, Journ. Chem. Soc. **52**, 290, 1887.

2) J. H. van't Hoff, Archives Néerlandaises **20**, Extrait S. 53.

3) Le Chatelier, Compt. rend. **85**, 440; vgl. ferner Ch. M. van Deventer u. H. J. van de Stadt, Zeitschr. physik. Ch. **9**, 43, 1892.

tionen im umgekehrten Sinne verlaufen, so haben wir exothermische Reaktionen.

Exothermische Reaktionen sind folgende:



Diese Reaktionen gehen also unter starker Wärmeentbindung vor sich. Die entstehenden Verbindungen sind endothermische, weil bei ihrer Zerlegung Wärme zugeführt werden muss.

Endothermische Reaktionen führen zur Bildung von Verbindungen, deren Bildungswärme negativ, deren Zersetzungswärme daher positiv ist. Ihre Zersetzung ist somit als eine exothermische Reaktion anzusehen, weil hierbei Wärme frei wird. Bei exothermischen Reaktionen ist es umgekehrt.

Unter Reaktionswärme versteht man natürlich diejenige Wärmemenge, welche auftritt, wenn nach der Reaktion dieselbe Temperatur erreicht ist, welche wir auch vor der Reaktion hatten. Die Reaktionswärme setzt sich aus den einzelnen Wärmetönungen zusammen, die bei der Reaktion in Frage kommen.

Bei der Bildung des Kohlenoxyds aus Kohlenstoff und Sauerstoff ist der Vorgang folgender:



Die eigentliche Bildungswärme bei der Vereinigung von C und O ist aber eine viel grössere als die Wärmetönung angiebt; denn ehe die Reaktion zu stande kommen kann, muss erst das einzelne Kohlenstoffatom aus dem grossen Molekülkomplex, der wahrscheinlich C_{24} ist, gelöst werden. Es kommt hinzu die Aufwendung von Energie für die Verflüssigung bezw. Verdampfung als Schmelzwärme und Verdampfungswärme in bestimmtem Betrage. Weiterhin ist aber auch die Sauerstoffmolekel O_2 erst zu zerlegen in 2O , ehe dieselben zur Wirksamkeit kommen können. Ehe nicht alle diese Daten bekannt sind, lässt sich eine eigentliche Bildungswärme nicht berechnen.

Für das Zustandekommen vieler Reaktionen gilt das von Berthelot aufgestellte Princip der grössten Arbeit, nach welchem immer diejenige Reaktion eintritt, bei welcher die grösste Wärmetönung sich zeigt, d. h. die grösste Arbeit geleistet werden kann. Es giebt jedoch viele Reaktionen, welche demselben nicht entsprechen, z. B. die bei den Kältemischungen eintretenden Temperaturerniedrigungen, die Bildung von SO_2 an Stelle von SO_3 , trotzdem die Bildungswärme von SO_3 grösser ist, als die von SO_2 .

In Wirklichkeit bildet sich jedoch SO_3 nur innerhalb der mehrfach erwähnten Temperaturgrenzen. (Vgl. Bd. II, S. 321.)

Wie Le Chatelier ausführt, wird das von Berthelot benutzte Princip der grössten Arbeit durch die Formel

$$L > 0$$

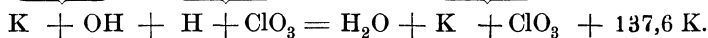
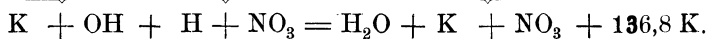
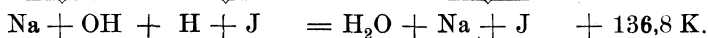
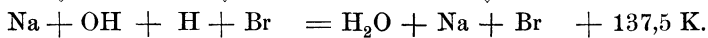
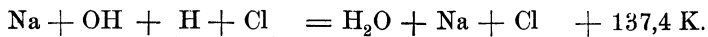
wiedergegeben, während die Thermodynamik die Formel

$$L - ST > 0$$

verlangt, worin S die Entropie bedeutet.

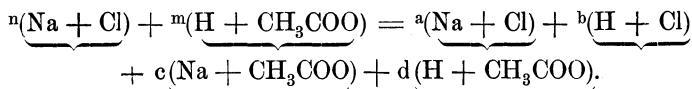
Neutralisationswärme.

Die Neutralisationswärme ist diejenige Wärmemenge, welche auftritt, wenn man äquivalente Mengen der Säuren mit äquivalenten Mengen der Basen zusammenbringt. Es hat sich ergeben, dass die Neutralisationswärme für die am meisten elektrolytisch dissociirten Basen und Säuren, die sogen. starken Basen und starken Säuren, eine gleich grosse ist. Die betreffenden Werthe sind folgende:



Das von J. Thomsen entdeckte Gesetz der Konstanz der Neutralisationswärmen beruht darauf, dass bei der Neutralisation der starken Basen mit starken Säuren weiter kein Vorgang stattfindet, als nur eine Vereinigung des Hydroxylions mit dem Wasserstoffion. Da hierbei die elektrischen Ladungen unbeeinflusst bleiben, so wird bei dieser Reaktion nur die Gravitoaffinität in Anspruch genommen. Vgl. hierzu Bd. I.

Auf demselben Princip beruht das ebenfalls von J. Thomsen entdeckte Gesetz der Thermoneutralität, welches auf der Erscheinung fusst, dass bei Zusatz einer neuen Säure zu einem Salze der starken Basen und Säuren keine Wärmetönung eintritt, z. B. bei:



Hierbei werden ja die entsprechenden elektrischen Ladungen der Ionen nicht verändert, sondern es tritt ein dem Massenwirkungsgesetz entsprechender Gleichgewichtszustand ein, bei dem jedoch anscheinend keine eigentliche Reaktion stattfindet, indem die einzelnen Theile in Bezug auf ihren Energieinhalt meist unverändert bleiben.

Neutralisationswärmen in verdünnter Lösung nach Thomsen und Berthelot¹⁾ (in Cal).

	HCl, HBr. oder HJ.	HNO ₃ .	C ₂ H ₄ O ₂ .	CH ₂ O ₂ .	1/2 (COOH) ₂ .
NaOH	13,7	13,7 (0,0)	13,3 (— 0,4)	13,4 (— 0,3)	14,3 (+ 0,6)
KOH	13,7	13,8 (+ 0,1)	13,3 (— 0,4)	13,4 (— 0,3)	14,3 (+ 0,6)
NH ₃	12,4	12,5 (+ 0,1)	12,0 (— 0,4)	11,9 (— 0,5)	12,7 (+ 0,3)
1/2 Ca(OH) ₂	14,0	13,9 (— 0,1)	13,4 (— 0,6)	13,5 (— 0,5)	—
1/2 Ba(OH) ₂	13,8	13,9 (+ 0,1)	13,4 (— 0,4)	13,5 (— 0,3)	—
1/2 Sr(OH) ₂	14,1	13,9 (— 0,2)	13,3 (— 0,8)	13,5 (— 0,6)	—
		1/2 H ₂ SO ₄	1/2 H ₂ S	HCN	1/2 H ₂ CO ₃)
NaOH	15,8 (+ 2,1)	3,8 (— 9,9)	2,9 (— 10,8)	10,2 (— 3,5)	
KOH	15,7 (+ 2,0)	3,8 (— 9,9)	3,0 (— 10,7)	10,1 (— 3,6)	
NH ₃	14,5 (+ 2,0)	3,1 (— 9,3)	1,3 (— 11,1)	5,3 (— 7,1)	
1/2 Ca(OH) ₂	—	3,9 (— 10,1)	—	—	

Die eingeklammerten Werthe geben die Differenz zwischen der betreffenden Wärmetönung und der des Chlorids.

Die Differenz der Neutralisationswärmen zweier Säuren, welche den Wärmewerth der vollständigen Verdrängung einer Säure durch die andere darstellt, ist nach Horstmann²⁾ positiv, wenn die Verdrängung Volumverminderung bewirkt, wie an den Beispielen der Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, verglichen mit der Schwefelsäure, ersehen werden kann. Auch beobachtet man bei der Einwirkung einer Säure auf das Neutralsalz einer andern, wobei partielle Verdrängung stattfindet, stets zugleich Wärmeentwicklung und Kontraktion, z. B. bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Natriumnitrat oder Chlornatrium, oder umgekehrt Wärmebindung und Ausdehnung bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff oder Salpetersäure auf Natriumsulfat. Bringt man Salpetersäure zu einem Alkalinitrat oder Chlorwasserstoff zu einem Chlorid, so findet keine Wärmeentwicklung und Volumveränderung statt, wohl aber bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Natriumsulfat.

Nachstehende Tabelle giebt die entsprechenden Zahlen nach Horstmann:

Vorgang.	Volum- änderung.	Wärmewerth. Cal.
(2 NaOH, 2 HNO ₃) — (2 NaOH, H ₂ SO ₄)	+ 16,44	— 4,14
(2 NaOH, 2 HCl) — (2 NaOH, H ₂ SO ₄)	+ 15,38	— 3,90
(Na ₂ SO ₄ , 2 HNO ₃)	+ 13,77	— 3,50
(2 NaNO ₃ , H ₂ SO ₄)	— 2,72	+ 0,57

1) Vgl. Sv. Arrhenius, Zeitschr. physik. Ch. 1, 643, 1887.

2) A. Horstmann, Graham-Otto's Lehrb. der Chemie I, 3, 464, 1898.

Vorgang.	Volum- änderung.	Wärmewerth. Cal.
(Na ₂ SO ₄ , 2 HCl).	+ 13,00	— 3,36
(Na ₂ SO ₄ , 1/2 H ₂ SO ₄).	+ 4,17	— 1,26
(2 NaCl, H ₂ SO ₄).	— 2,51	+ 0,49
(Na ₂ SO ₄ , 1 H ₂ SO ₄).	+ 6,32	— 1,87
(Na ₂ SO ₄ , 2 H ₂ SO ₄).	+ 8,33	— 2,35
(Na ₂ SO ₄ , 4 H ₂ SO ₄).	+ 8,99	— 2,68
(Na ₂ SO ₄ , 8 H ₂ SO ₄).	+ 9,06	— 2,89.

Die volumetrischen Beobachtungen beziehen sich auf etwa halb so grosse Verdünnung als die kalorimetrischen Messungen. Ein Pluszeichen bedeutet in der Spalte der Wärmewerthe Entwicklung von Wärme, in der Spalte der Volumänderungen Ausdehnung; ein Minuszeichen beide Male das Gegentheil.

Neutralisationswärme der Phenole und Benzolkarbonsäuren.

Die Neutralisationswärme des Phenols ist nach de Forcrand¹⁾ mit Natron 80 K., mit Kali 82 K., die des Brenzkatechins ist gleich 60 K. für 1 Aequivalent, die des Resorcins gleich 82 K., die des Hydrochinons gleich 75 K. (K. = 100 cal.)

	Phenol.	1. 2-Dioxy- benzol.	1. 3-Dioxy- benzol.	1. 4-Dioxy- benzol.	Pyro- gallol.
1 Aequiv.	80	60	82	75	63,97
2 Aequiv.	—	15	71	62	63,86
3 Aequiv.	—	—	—	—	10,21

Von Neutralisationswärmen von Phenolen und Karbonsäuren seien noch folgende erwähnt:

Nitrophenole, ²⁾	o	+ 92,54 K. (= 100 cal.)
	p	+ 87,11 K.
	m	+ 83,90 K.
Benzoësäure,	o	+ 135,00 K.
	Nitrobenzoësäure,	o
Amidobenzoësäuren,	p	+ 133,50 K.
	m	+ 127,80 K.
	o	+ 104,80 K.
	p	+ 121,30 K.
	m	+ 92,70 K.

¹⁾ de Forcrand, Compt. rend. **114**, 1010, 1892; **114**, 1195, 1370, 1437, 1892.

²⁾ P. Alexejew u. E. Wanner, Ref. Zeitschr. physik. Ch. **5**, 92, 1890.

Neutralisationswärme von Stickstoffbasen.

Die Neutralisationswärme von Hydrazin beobachteten R. Bach¹⁾ bezw. Berthelot und Matignon²⁾.

	HCl.	HNO ₃ .	H ₂ SO ₄ .
1 Aequiv.	96,5	97	112
1 Aequiv.	96 (104)	97	113 (111)

Hydrazin ist also in der Lösung eine einsäurige Base.

Für Aethylendiamin geben A. Colson und G. Darzens³⁾ folgende Werthe:

	1 HCl.	2 HCl.	2 HNO ₃ .
Aethylendiamin	125	110	23,2

Für Diäthylendiamin (Piperazin) fand M. Berthelot⁴⁾ folgende Neutralisationswärmen:

	1 HCl.	2 HCl.
Diäthylendiamin	+ 103,6	70,5

L. Vignon⁵⁾ giebt folgende Werthe über die Neutralisationswärmen aromatischer Amine.

		Salzsäure.	Schwefel- säure.	Essigsäure.	Oxalsäure.
Anilin,	+ 1 Aequ.	73,8	87,5	38,5	
	+ 2 „	9,2	7,1	21,4	
Monomethylanilin	+ 1 „	69,1	80,6	—	
	+ 2 „	13,2	9,2	—	
Dimethylanilin	+ 1 „	68,1	76,0	—	
	+ 2 „	10,2	7,1	—	
p-Phenylendiamin	+ 1 „	88,0	96,0	72,0	88
	+ 2 „	147,0	192,0	84,0	222
m-Phenylendiamin,	+ 1 „	70,0	83,0	44,0	66
	+ 2 „	117,0	142,0	60,0	86
o-Phenylendiamin,	+ 1 „	67,0	—	—	—
	+ 2 „	101,0	—	—	—
Nikotin ⁶⁾	+ 1 „	80,5	95,4	—	—
	+ 2 „	34,7	34,6	(2 H ₂ SO ₄)	—
	+ 3 „	5,4	—	—	—

1) R. Bach, Zeitschr. physik. Ch. **9**, 241, 1892.

2) Berthelot u Matignon, Compt. rend. **113**, 672, 1891.

3) A. Colson u. G. Darzens, Compt. rend. **118**, 250, 1894; M. François, Compt. rend. **129**, 320, 1899.

4) M. Berthelot, Compt. rend. **129**, 687, 1899.

5) L. Vignon, Compt. rend. **106**, 1677, 1922 1888; **109**, 977, 1889.

6) A. Colson, ibid. **109**, 743, 1889.

Salzbildung in alkoholischer Lösung.

Ueber Salzbildung in alkoholischer Lösung haben Ch. M. van Deventer und L. Th. Reicher¹⁾ Untersuchungen angestellt. Die Resultate waren folgende:

Na-Aethylat (Alk.)	+ C ₂ H ₄ O ₂ (Alk.)	= Na-Acetat	+ C ₂ H ₆ O	+ 7,3 Cal.
K-	"	+ "	"	+ 7,5 "
K-	"	+ 2 "	"	+ 7,8 "
Na-	"	+ C ₆ H ₅ COOH	= Na-Benzoat	+ 6,45 "
Na-	"	+ HCl	= NaCl (Präz)	+ 11,2 "
Na-	"	+ HBr	= Na Br	+ 12,4 "
Na-	"	+ HJ	= NaJ	+ 11,2 "

Für die Neutralisation in wässrigem Alkohol erhielten Deventer und Cohen folgende Werthe mit Natronlauge:

1. Chlorwasserstoffsäure.			2. Bromwasserstoffsäure.		
100 ⁰ / ₁₀₀ Alkohol	Cal.		100 ⁰ / ₁₀₀ Alkohol	Cal.	
94,6	9,6	"	95	8,86	"
88	9,05	"	90	8,33	"
75	10,24	"	80	9,33	"
60	11,6	"	60	11,36	"
30	13,74	"	30	13,7	"

3. Essigsäure.		
100 ⁰ / ₁₀₀ Alkohol	Cal.	
94	8,77	"
88	8,96	"
80	9,63	"
60	11,4	"
30	13,36	"

Es findet also erst eine Abnahme und nachher wieder eine Zunahme der Neutralisationswärme mit der Verdünnung des Alkohols statt. In den Werthen für die Neutralisationswärmen ist noch die Lösungswärme der bei der Salzbildung entstandenen Molekel Wasser inbegriffen. Nach den Untersuchungen von S. Tanatar²⁾ beträgt dieselbe für ein Molekül H₂O in zwei Litern 44⁰/₁₀₀ Alkohols 0,280 Cal. bei 18,5⁰.

Nach den Untersuchungen von Tanatar und Pissarjewski³⁾ beträgt die Neutralisationswärme der Salzsäure mit Ammoniak in alkoholi-

1) Ch. W. van Deventer u. L. Th. Reicher, Zeitschr. physik. Ch. 8, 536, 1891; Deventer u. E. Cohen, 14, 124, 1894.

2) S. Tanatar, ibid. 15, 121, 1895.

3) S. Tanatar u. Pissarjewski, Journ. russ. chem. Ges. 1897, 185.

scher $N/_{10}$ -Lösung im Mittel 17,854 Cal., während die Neutralisationswärme derselben Säure mit NaOH 12,593 Cal. ergab. Bei der Neutralisation mit NH_3 findet keine Wasserbildung statt, und trotzdem ergab sich der höhere Werth.

Weiterhin fanden Tanatar und Klimenko¹⁾ noch folgende Neutralisationswärmen in alkoholischer Lösung für Benzoësäure und Milchsäure:

			Temp.
Benzoësäure	+ KOH	6,847 Cal.	15,8—15,6 ⁰
	+ NH_3	12,643 „	15,6—17,5 ⁰
Milchsäure	+ KOH	7,180 „	15,1—15,2 ⁰
	+ NH_3	14,031 „	20,7—20,9 ⁰
Propionsäure	+ KOH	8,174 „	16,5—19,5 ⁰
	+ NH_3	11,763 „	16,5—19,5 ⁰
Kaprylsäure	+ KOH	8,937 „	16,5—19,5 ⁰
	+ NH_3	11,580 „	16,5—19,5 ⁰
Hippursäure	+ KOH	8,134 „	16,5—19,5 ⁰
	+ NH_3	11,641 „	16,5—19,5 ⁰
Essigsäure	+ KOH	7,412 „	16,5—19,5 ⁰
	+ NH_3	12,526 „	16,5—19,5 ⁰
Chloressigsäure	+ KOH	7,971 „	16,5—19,5 ⁰
	+ NH_3	14,427 „	16,5—19,5 ⁰

Verbrennungswärme.

Die Bestimmung der Verbrennungswärme ist speciell für die organischen Verbindungen von grosser Bedeutung, einmal zur Berechnung der relativen Bildungswärme, dann aus theoretischen Gründen zwecks Vergleichung isomerer Verbindungen, ausserdem für die Kalorienbewerthung der Nahrungsmittel sowie zur Untersuchung der Brennstoffe. Dank der langjährigen Untersuchungen mehrerer Forscher, unter denen besonders Berthelot, Favre und Silbermann, Stohmann und Jul. Thomsen zu erwähnen sind, ist die Methode der Bestimmung der Verbrennungswärme derart ausgebildet, dass sie mit Recht als eine der genauesten anzusehen ist²⁾. Die Fehlergrenzen sind bei exakten Arbeiten nicht grösser, als dass Einzelbeobachtungen mit höchstens zwei pro Mille vom Mittel abweichen.

Allgemein bedient man sich jetzt der Berthelot'schen Bombe in mehr oder weniger grossen Abweichungen vom ursprünglichen Modell,

¹⁾ S. Tanatar u. R. Klimenko, Zeitschr. physik. Ch. **27**, 172, 1898; **35**, 94, 1900.

²⁾ F. Stohmann, Zeitschr. physik. Ch. **10**, 410, 1892.

bei der die Verbrennung in komprimirtem Sauerstoff vorgenommen wird. Eine ausführliche Beschreibung seiner Methode hat F. Stohmann im Journ. für praktische Chemie (N. F.) **19**, 115, 1879 und (2) **39**, 503, 1889 gegeben, sowie eine Zusammenstellung der entsprechenden Daten in der Zeitschr. für physikalische Chemie **6**, 334, 1890 und **10**, 410, 1892. Von beiden ist in W. Vaubel's Werk „Die physikalischen und chemischen Methoden der quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen“, Berlin 1902, eine eingehende Schilderung nebst Mittheilung der vollständigen Daten gegeben und sei an dieser Stelle darauf verwiesen.

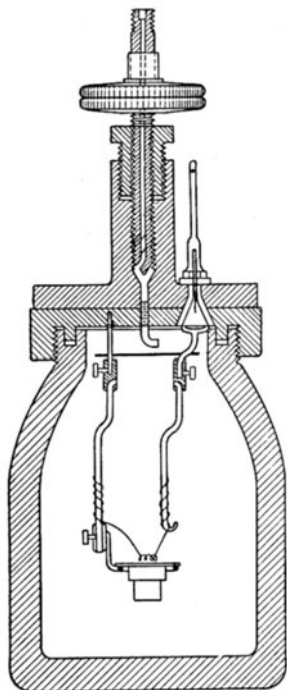


Fig. 49.

Andere häufig benützte Apparate sind die von Mahler bezw. auch von Hempel, welche der Berthelot'schen Bombe nachgebildet sind. Dieselben sind neuerdings in einer Arbeit von H. Langbein¹⁾, in welcher derselbe alle Methoden zur Bestimmung des Brennerwerthes der Kohlen bespricht, beschrieben werden. Die Mahler'sche Bombe, welche in Fig. 49 abgebildet ist, hat als Ersatz des bei der Berthelot'schen Bombe vorhandenen theueren Platinfutters (im ganzen 1300 g Platin) einem Ueberzug von Emaille, der von dem Säuren nicht angegriffen wird.

Für die Ermittlung des Kalorienwerthes der Brennstoffe ist von Dulong vorgeschlagen worden, die Berechnung aus der Elementaranalyse so zu gestalten, dass man annimmt, sämmtlicher vorhandene Sauerstoff sei an Wasserstoff gebunden, und als-

dann für den Rest an Wasserstoff und Kohlenstoff die entsprechende Verbrennungswärme einsetzt.

Dulong's Formel für die Verbrennungswärme verschiedener festen und flüssigen Brennstoffe in ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung ist folgende:

$$S = 81 c + 345 \left(h - \frac{0}{8} \right);$$

hierbei bedeuten c, h und 0 den Procentgehalt des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs im Brennmaterial.

1) H. Langbein, Zeitschr. angew. Ch. **1900**, 1227 u. 1259.

Nach den Untersuchungen von Mendelejeff ist an Stelle des Faktors 345 der Werth 300 zu setzen, wenn man, wie gewöhnlich, annimmt, dass das bei der Verbrennung erhaltene Wasser im flüssigen Zustande sich befindet. Als beste Formel findet er den Ausdruck

$$S = 81 c + 300 h - 26 (O - 3),$$

welche Formel mit einer Genauigkeit zwischen 1 und 2 Procent die Verbrennungswärme darstellt für reine Holzkohle, Kohle, Steinkohle, Braunkohle, Holz, Cellulose und Naphta; sie passt aber nur für solche Bestimmungen, wo der Fehler weniger als 1—2 % beträgt.

In Deutschland ist ausserdem noch die sog. Verbandsformel in Gebrauch, welche folgendermassen lautet:

$$\text{Heizwerth} = 81 C + 290 \left(H + \frac{1}{8} O \right) + 25 S + 6 W,$$

wobei C, H, O und S, sowie W den gefundenen Procentgehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel und Wasser bedeuten.

Häufiger benutzte Verbrennungswärmen sind speciell die einiger Kohlenwasserstoffe. Nachstehend seien diese sowie die einiger Elemente gegeben. In der Tabelle bedeuten: B. = Berthelot, B. u. P. = Berthelot u. Petit, Th. = Thomsen, F. u. S. = Favre u. Silbermann, L. = Longuine, F. u. Og. = Favre u. Ogier, St., K., La. = Stohmann, Kleber, Langbein. Dieselbe ist ein Theil der von Stohmann gegebenen Zusammenstellung:

N a m e.	Formel.	Mol. Gew.	Verbrennungswärme.			Bildungs- Wärme.	Be- obachter.	Litteratur-Nachweis.
			pro Gramm cal.	pro Grammolekül. Vol. konst. Cal.	Druck konst. Cal.			
A. Elemente.								
Wasserstoff.	H ₂	2	34177	—	68,4	—	Th.	Unt. 2, 52.
"	"	"	34462	—	68,9	—	F. u. S.	A. Ch. (3), 34, 399.
"	"	"	34600	—	69,2	—	B.	A. Ch. (5), 23, 177.
Kohlenstoff, Diamant	C	12	7770	—	93,24	—	F. u. S.	A. Ch. (3), 34, 425.
"	"	"	7859	—	94,31	—	B. u. P.	A. Ch. (6), 18, 99.
"	"	"	7860	—	94,34	—	B. u. P.	A. Ch. (6), 18, 104.
"	"	"	7878,7	—	94,54	—	F. u. S.	A. Ch. (3), 34, 425.
"	"	"	7779,45	—	93,5	—	F. u. S.	A. Ch. (3), 34, 424.
"	"	"	7901,2	—	94,81	—	B. u. P.	A. Ch. (6), 18, 93.
"	"	"	8033	—	96,4	—	Gotthieb	J. pr. Ch. 28, 420.
"	"	"	8080	—	96,99	—	F. u. S.	A. Ch. (3), 34, 414.
"	"	"	8137,4	—	97,65	—	B. u. P.	A. Ch. (6), 18, 81.
"	"	"	2220,5	—	69,3	—	B.	A. Ch. (5), 22, 428.
Schwefel.	S	32	2221,2	—	71,1	—	F. u. S.	A. Ch. (3), 34, 447.
"	"	"	2221,2	—	71,1	—	Th.	Unt. 2, 247.
"	"	"	2241,2	—	71,7	—	Th.	Unt. 2, 247.
B. Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.								
Methan	CH ₄	16	13063	—	209,0	23,0	F. u. S.	A. Ch. (3), 34, 423.
"	"	"	13243,7	—	211,9	20,1	Th.	Unt. 4, 49.
"	"	"	13275	—	213,5	18,5	B.	A. Ch. (5), 23, 178.
Acetylen.	C ₂ H ₂	26	11923,1	212,4	310,0	-53,0	Th.	Unt. 4, 74.
"	"	"	12112	314,9	315,7	-58,7	B.	A. Ch. (5), 23, 180.
"	"	"	12311,6	—	317,5	-60,5	B.	A. Ch. (5), 13, 14.
Aethylen.	C ₂ H ₄	28	11858	—	322,0	-6,0	F. u. S.	A. Ch. (3), 134, 428.
"	"	"	11883,6	—	333,3	-7,3	Th.	Unt. 4, 65.
"	"	"	11946,4	—	334,5	-8,5	B.	A. Ch. (5), 13, 14.

Aethylen	C ₂ H ₄	28	12154	340,3	841,4	-15,4	B.	A. Ch. (5), 23, 180.
Aethan	C ₂ H ₆	30	12346,7	—	370,4	24,6	Th.	Unt. 4, 51.
"	"	"	12913	387,4	888,8	5,7	B.	A. Ch. (5), 23, 179.
"	"	"	—	—	889,7	5,25	B.	A. Ch. (5), 23, 229.
Allylen	C ₃ H ₄	40	11635	465,4	466,5	-47,6	B.	A. Ch. (5), 23, 184.
"	"	"	11690	—	467,6	-47,6	Th.	Unt. 4, 75.
Propylen	C ₃ H ₆	42	11730,9	—	492,7	-3,7	Th.	Unt. 4, 66.
"	"	"	12045	505,9	507,3	-18,3	B.	A. Ch. (5), 23, 184.
Trimethylen	C ₃ H ₆	42	11890,5	—	499,4	-10,4	Th.	Unt. 4, 69.
Propan	C ₃ H ₈	44	12027,3	—	529,2	28,8	Th.	Unt. 4, 52.
"	"	"	12543	551,9	553,5	4,5	B.	A. Ch. (5), 23, 182.
Isobutylen	C ₄ H ₈	56	11617,9	—	650,6	1,4	Th.	Unt. 4, 70.
Trimethylmethan	C ₃ H ₁₀	58	11848,2	—	687,2	33,8	Th.	Unt. 4, 53.
Amylen	C ₅ H ₁₀	70	11491	—	804,2	10,6	Th.	Unt. 4, 54.
Trimethyläthylen	C ₅ H ₁₀	70	11537,1	—	807,6	7,4	Th.	Unt. 4, 71.
Tetramethylmethan	C ₄ H ₁₂	72	11765,3	—	847,1	36,9	Th.	Unt. 4, 54.
Dimethyl-Diacetylen	C ₆ H ₆	78	10863,9	847,4	848,3	-77,3	L.	C. r. 106, 1472.
Dipropargyl, Dampf	C ₆ H ₆	78	10944	853,6	854,5	-83,5	B.	A. Ch. (5), 23, 194.
"	"	"	11319,2	—	882,9	-111,9	Th.	Unt. 4, 76.
Diallyl, Dampf "	C ₆ H ₁₀	82	11004	902,3	904,3	4,7	F. u. Og.	Unt. 4, 72.
"	"	"	11375,6	—	932,8	-23,8	Th.	Unt. 4, 58.
Hexan, Dampf "	C ₆ H ₁₄	86	11618,6	—	999,2	47,8	Th.	Unt. 4, 58.
Hexan, normal	"	"	11501,2	989,15	991,2	55,8	Th.	J. pr. Ch. 43, 7.
Heptan, Sdp. 99°	"	100	11374	—	1137,4	72,6	L.	C. r. 93, 275.
Isodibutylen	C ₇ H ₁₆	112	11183,0	—	1252,5	51,5	Malbot	A. Ch. (6), 18, 405.
Nononaphthen	C ₉ H ₁₆	126	10958,3	—	1383,2	83,8	O.	Phys. Chem. 2, 647.
Isononaphthen	C ₉ H ₁₈	126	10966,0	1380,7	1384,2	82,8	O.	Phys. Ch. 2, 648.
Paramylen	C ₁₀ H ₂₀	140	11303	—	1582,4	47,6	F. u. S.	A. Ch. (3), 34, 430.
Isotributylen	C ₁₀ H ₂₄	168	11064,9	—	1588,9	97,1	Malbot	A. Ch. (6), 18, 405.
Ceten	C ₁₀ H ₂₄	224	11078	—	2481,5	126,5	F. u. S.	A. Ch. (3), 34, 430.
"	C ₂₀ H ₄₀	280	10928	—	3059,8	200,2	F. u. S.	A. Ch. (3), 34, 430.

C. Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe.

Benzol	C ₆ H ₆	78	9949	—	776,0	-5,0	B.	A. Ch. (5), 13, 15.
"	"	"	9977,5	778,25	779,2	-8,2	St. K. La.	J. pr. Ch. 40, 81.
"	"	"	9997	—	779,8	-8,5	St. Ro. H.	J. pr. Ch. 33, 256.
" Dampf	"	"	10041	783,2	784,1	-13,1	B.	A. Ch. (5), 23, 193.

N a m e.	[Formel.	Mol. Gew.	Verbrennungswärme.			Bildungs- Wärme.	Be- obachter.	Literatur-Nachweis.
			pro Gramm cal.	pro Grammolekül Vol. konst. Cal.	Druck konst. Cal.			
Benzol, Dampf	C_6H_6	78	10096	—	787,5	—16,5	J. pr. Ch. 33, 257.	
"	"	"	10101,3	—	787,9	—16,9	Ber. 15, 328.	
Toluol	C_7H_8	92	10247,4	—	799,3	—28,3	Unt. 4, 61.	
"	"	"	10150	—	933,8	0,2	J. pr. Ch. 35, 41.	
"	"	"	10388,0	—	955,7	—21,7	Unt. 4, 62.	
Hexahydrotoluol	C_7H_{14}	98	11173	—	1095,0	46,0	C. r. 93, 275.	
Styrol, flüssig	C_8H_8	104	10044,7	1044,6	1045,5	—17,5	J. pr. Ch. 35, 41.	
m-Xylol	C_8H_{10}	106	10228	—	1084,2	12,8	J. pr. Ch. 35, 41.	
o-Xylol	C_8H_{10}	106	10229	—	1084,3	12,7	J. pr. Ch. 35, 41.	
p-Xylol	C_8H_{10}	106	10229	—	1084,3	12,7	"	
Mesitylen	C_9H_{12}	120	10424	—	1251,6	8,4	"	
"	"	"	10685,8	—	1282,3	—22,3	"	
Pseudokumol, Dampf	C_9H_{12}	120	10679,2	—	1281,5	—21,5	Unt. 4, 63.	
Naphtalin	$C_{10}H_8$	128	9618,7	—	1231,2	—15,2	Unt. 4, 64.	
"	"	"	9628,3	1232,4	1233,6	—17,6	J. pr. Ch. 40, 88.	
"	"	"	9664,0	1237,0	1238,2	—22,2	" 90.	
"	"	"	9688,0	1240,1	1241,2	—25,2	A. Ch. (6), 13, 302.	
"	"	"	9710,8	1243,0	1244,2	—28,2	"	
"	"	"	9681,3	1239,2	1240,4	—24,4	" 322.	
"	"	"	9773	—	1250,9	—34,9	"	
Tetramethylbenzol, Durol.	$C_{10}H_{14}$	134	10387,1	1391,9	1393,9	29,6	Biol. 21, 267.	
Cymol	$C_{10}H_{14}$	134	10460	—	1401,6	21,4	J. pr. Ch. 40, 82.	
"	"	"	10526,0	1410,5	1412,5	10,5	J. pr. Ch. 35, 41.	
"	"	"	10662	—	1450,0	46,0	"	
Tereben	$C_{10}H_{16}$	136	10786,1	1466,9	1469,2	22,8	A. Ch. (3), 34, 443.	
Kamphen, kryst. inaktiv	$C_{10}H_{16}$	136	10768,0	1464,4	1466,7	25,2	A. Ch. (6), 10, 454.	
Tereokamphen	$C_{10}H_{16}$	136	10793,8	1468,0	1470,3	21,6	"	
Borneokamphen	$C_{10}H_{16}$	136	10852	—	1475,9	16,1	A. Ch. (3), 34, 443.	
Terpentinöl	$C_{10}H_{16}$	136	10869,9	1478,3	1480,6	11,3	"	
Terebenten	$C_{10}H_{16}$	136	10945,7	1488,6	1490,8	1,2	A. Ch. (6), 23, 541.	
Terebenten	$C_{10}H_{16}$	136	10945,7	1488,6	1490,8	1,2	"	

Citronenöl	$C_{10}H_{16}$	136	10959	—	1490,4	F. u. S.	A. Ch. (3), 34, 443.
Citren	$C_{10}H_{16}$	136	10817,3	1471,1	1473,3	B. u. M.	A. Ch. (6), 23, 541.
Menthen	$C_{10}H_{18}$	138	11018,4	1520,5	1523,1	St. u. K.	J. pr. Ch. 40, 88.
Pentamethylbenzol	$C_{11}H_{16}$	148	10485,4	1551,8	1554,1	St. K. La.	A. Ch. (6), 40, 441.
Acenaphthen	$C_{12}H_{10}$	154	9678,9	1490,2	1491,7	St. K. La.	J. pr. Ch. 40, 86.
Diphenyl	$C_{12}H_{10}$	154	9868,8	1519,8	1521,2	B. u. V.	A. Ch. (6), 10, 448.
„ altes Präp.	$C_{12}H_{10}$	„	9693,9	1492,8	1494,3	St. K. La.	J. pr. Ch. 40, 84.
„ neues	$C_{12}H_{10}$	„	9723,4	1497,4	1498,9	B. u. V.	J. pr. Ch. 40, 84.
Hexamethylbenzol	$C_{12}H_{18}$	162	9796,8	1508,7	1510,1	B. u. V.	J. pr. Ch. 40, 94.
Diphenylmethan	$C_{13}H_{12}$	168	10552,9	1709,6	1712,2	St. K. La.	A. Ch. (6), 10, 446.
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	178	9844,6	1653,9	1655,7	St. K. La.	J. pr. Ch. 40, 92.
„	$C_{14}H_{10}$	178	9505,6	1632,0	1633,5	B. u. V.	A. Ch. (6), 10, 444.
„	$C_{14}H_{10}$	178	9544,7	1699,0	1700,4	„ V.	Phys. Chem. 2, 646.
„	$C_{14}H_{10}$	178	9510,1	1692,8	1694,3	St. K. La.	A. Ch. (6), 10, 450.
Tolan	$C_{14}H_{10}$	178	9585,6	1706,2	1707,6	B. u. V.	
„	$C_{14}H_{10}$	178	9766,5	1733,4	1739,9	St. K. La.	
„	$C_{14}H_{12}$	180	9756,7	1736,7	1738,2	St. K.	
„	$C_{14}H_{12}$	180	9787,4	1761,5	1763,2	St. K. La.	
„	„	„	9842,8	1771,7	1773,3	O.	
„	„	„	9864,4	1775,6	1777,3	B. u. V.	
„	„	„	9800,2	1764,0	1765,7	St. u. K.	

D. Einige andere Verbindungen.

Methylalkohol	CH_4O	32	5321,5	170,3	170,6	St. K. La.	J. pr. Ch. (3) 34, 434.
Aethylalkohol	C_2H_6O	46	7068,0	325,1	325,7	B. u. M.	C. r. 114, 1146.
Ameisensäure	CH_2O_2	46	1365,8	62,8	62,5	B. u. M.	C. r. 114, 1147.
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	3491,1	204,9	204,9	B. u. M.	C. r. 114, 1148.

Bildungswärme.

Unter Bildungswärme versteht man diejenige Wärmemenge, welche nach Abzug aller sonstigen bei der Bildung der betreffenden Verbindung vor sich gehenden Umsetzungen übrig bleibt, z. B. bei Bromwasserstoffsäure:



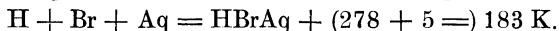
da für HCl und HBr die Neutralisationswärme gleich ist, können wir auch schreiben:



Die Bildungswärme des HCl ist gleich 393 (direkt beobachtet). Es ergibt sich also:

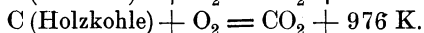
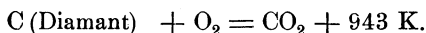


Die Lösungswärme des Br ist 5 K., somit ergibt sich:



Beispiele für die Berechnung der Bildungswärme organischer Verbindungen aus der Verbrennungswärme sind nachstehend gegeben bei Besprechung der Kohlenstoffverbindungen mit negativen Bildungswärmen.

Vielfach begnügt man sich bei der Ermittlung der Bildungswärme mit einem Kompromiss, z. B.:



Diese beiden Gleichungen geben die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs. Je nach der Natur des angewendeten Kohlenstoffs zeigen sich schon Verschiedenheiten. Dann aber wissen wir verhältnissmässig wenig über die Dissociationswärme des Kohlenstoffs, seine Verflüssigungs- bzw. Verdampfungswärme sowie die Dissociationswärme des Sauerstoffs. Die eigentliche Bildungswärme des Kohlendioxyds ist also vorerst nicht mit Sicherheit zu bestimmen, und dementsprechend sind die Bildungswärmen der organischen Verbindungswärmen nur Verhältnisszahlen.

Wir können den betreffenden Werthen wohl näher kommen, wenn wir die für die Gravitoaffinität ermittelten Werthe zur Hilfe nehmen. Eine absolute Sicherheit gewähren dieselben jedoch vorerst noch nicht, da das Material, welches sich bietet, noch nicht reichhaltig genug ist.

Angaben über die Bildungswärmen der verschiedenen Stoffe finden sich in den Tabellen von Landolt und Börnstein sowie in der Beilage zum Chemikerkalender.

Für die Bildungswärme der Elementarmoleküle und der Komplexe gleichartiger Moleküle kommt lediglich die Gravitoaffinität in Betracht, wie in Bd. I nachgewiesen wurde. Man erhält die betreffenden Bildungswärmen durch Multiplikation mit 1,122 bzw. 1.

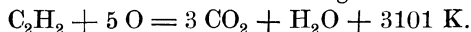
Eine Uebereinstimmung zwischen Rechnung und sonstigen Beobachtungen wurde gefunden für die Moleküle J_2 , Cu_2 , Hg_2 , N_2O_4 , $(CH_3COOH)_2$, $(C_2H_5OH)_2$, $(H_2O)_6$ u. s. w. Demgemäss konnte diese Erscheinung mit Recht als Stütze für weitere entsprechende Rechnungen benutzt werden, so z. B. für die Molekulargrösse des Moleküls von Diamant, Graphit und amorpher Kohle, die sich als isomere Formen des Moleküls C_{24} ergaben.

Vermeintliche negative Bildungswärme bei Kohlenstoffverbindungen.¹⁾

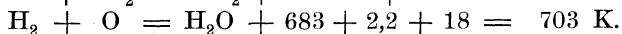
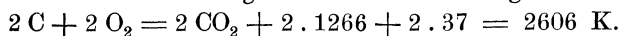
Nach diesen Ausführungen über die Molekulargrösse des „flüssigen Kohlenstoffs“ in der Nähe seines Siedepunkts und den zur Zerlegung dieses Moleküls nothwendigen Energieverbrauch ist es eine nothwendige Folge, die Bildungswärme aller der Verbindungen neu zu berechnen, bei denen die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs als Grundlage der Berechnung dient. Allerdings wird dadurch der thatsächliche Effekt nicht verändert, indem das Verhältniss nur insofern wechselt, als auf jeder Seite ein bestimmter Summand dazu addirt wird. Aber trotzdem hat diese Umrechnung nicht ein lediglich theoretisches Interesse. Wird doch dadurch einer ganzen Reihe von Verbindungen das Odium genommen, eine sogen. negative Bildungswärme zu besitzen.

Gehen wir vom Mol. C_{24} mit der Dissociationswärme 323 K. aus, so ergibt sich die Verbrennungswärme der Kohle zu 1266 K. Dazu kommt noch die Berücksichtigung der Zerlegungswärme von O_2 zu 37 und H zu 2,2 K.

Acetylen, C_2H_2 , hatte nach den bisherigen Annahmen eine Bildungswärme von -532 K. Die Verbrennungswärme war folgende:



Die wirkliche Verbrennungswärme der Kohle ist gleich 1266 K.



3309 K.

— 3101 K.

Wirkliche Bildungswärme des Acetylens = + 208 K.

Die Bildungswärme des Acetylens ist also in Wirklichkeit positiv. Ein Zerfall desselben in seine Elemente kann somit nur unter Zufuhr äusserer Energie stattfinden, welche dann die Möglichkeit giebt, dass ein weiterer Zerfall hervorgebracht wird; denn, indem dann einige, d. h. 24 Kohlenstoffatome sich zu einem Molekül vereinigen, wobei 323 K. frei werden für jedes Kohlenstoffatom, liefert hierbei jedes einzelne Kohlen-

¹⁾ W. Vaubel, Zeitschr. angew. Ch, **13**, 61, 1900.

stoffatom schon mehr Wärme (323 — 208) als zur Zerlegung eines weiteren Moleküls C_2H_2 nothwendig ist. Demnach einmal eingeleitet, wird die Zersetzung des Acetylens weiter vor sich gehen, wobei genügend Wärme frei wird, um den Wasserstoff sowie etwaiges unzersetztes Acetylen auf eine sehr hohe Temperatur zu erwärmen und diesen dadurch in ganz kurzer Zeit einen Ueberdruck zu ertheilen, der zur Explosion führen kann.

Also nicht durch die negative Bildungswärme kann leicht eine Zersetzung des Acetylens herbeigeführt werden, sondern durch die bei dem Uebergang in festen Kohlenstoff hervorgebrachte Wärmetönung.

Allylen, C_3H_4 .

Vermeintliche Bildungswärme	= -	481 K.
Verbrennungswärme	=	4654 K.
$C_3 + 3 O_2 = 3 CO_2 + 3 \cdot 1266 + 3 \cdot 37$	=	3909 K.
$2 H_2 + O_2 = 2 H_2O + 2 \cdot 683 + 37 + 2 \cdot 2,2$	=	1407 K.
		<hr/>
		5316 K.
		- 4654 K.
		<hr/>
Bildungswärme des Allylens	= +	662 K.
statt	-	481 K.

Aethylen, C_2H_4 .

Vermeintliche Bildungswärme	= -	122 K.
Verbrennungswärme	=	3414 K.
$C_2 + 2 O_2 = 2 CO_2 + 2 \cdot 1266 + 2 \cdot 37$	=	2606 K.
$2 H_2 + O_2 = 2 H_2O + 2 \cdot 683 + 2 \cdot 2,2 + 37$	=	1407 K.
		<hr/>
		4013 K.
		- 3414 K.
		<hr/>
Bildungswärme des Aethylens	= +	599 K.
statt	-	122 K.

Propylen, C_3H_6 .

Vermeintliche Bildungswärme	= -	49 K.
Verbrennungswärme	=	4927 K.
$3 C + 3 O_2 = 3 CO_2 + 3 \cdot 1266 + 3 \cdot 37$	=	3909 K.
$3 H_2 + 3 O = 3 H_2O + 3 \cdot 683 + 3 \cdot 18 + 3 \cdot 2,2$	=	2110 K.
		<hr/>
		6019 K.
		- 4927 K.
		<hr/>
Bildungswärme des Propylens	=	1092 K.
statt	-	49 K.

Trimethylen, C_3H_6 .

Vermeintliche Bildungswärme	= - 116 K.
Verbrennungswärme	= 4994 K.
6019 - 4994 = 1025 = Bildungswärme.	

Schwefelkohlenstoff, CS_2 .

Vermeintliche Bildungswärme	= - 287 K.
Verbrennungswärme	= 2651 K.
$C + O_2 = CO_2 + 1266 + 37$	= 1303 K.
$S_2 + 2 O_2 = 2 SO_2 + 2 \cdot 710 + 2 \cdot 387$	= 2068 K.
	<hr/>
	3371 K.
	- 2651 K.
	<hr/>
Bildungswärme des Schwefelkohlenstoffs	= + 720 K.
statt	- 287 K.

Hierbei ist $\frac{S_8}{8} = \frac{8 S}{8} = - 287$ K. gesetzt worden.

Cyan, $(CN)_2$.

Vermeintliche Bildungswärme	= - 710 K.
Verbrennungswärme	= 2625 K.
$C_2 + 2 O_2 = 2 CO_2$	+ 2606 K.
$2 N = N_2$	+ 31 K.
	<hr/>
	2637 K.
	- 2625 K.
	<hr/>
Bildungswärme des Cyans	= + 12 K.
statt	- 710 K.

Benzol, C_6H_6 .

Vermeintliche Bildungswärme für Dampf	= - 171 K.
„ „ „ flüssig	= - 91 K.
Verbrennungswärme nach Stohmann	= 7878 K.
Bildungswärme = 9928 - 7838	= + 2050 K.
statt	- 91 K.

Dipropargyl, $C_6H_6 = HC : CCH_2 \cdot CH_2 \cdot C : CH$.

Vermeintliche Bildungswärme nach Thomsen	= - 1122 K.
Verbrennungswärme	= 8829 K.
Bildungswärme nach den Zahlen von Thomsen	
= 9928 - 8829 = 1099 statt	- 1122 K.
Bildungswärme nach den Zahlen von Berthelot	
= 9928 - 8536 = 1392 statt	- 729 K.

Fester Kohlenwasserstoff, $C_6H_6 = HC : C - CH_2 . CH_2 . C : CH$.

Vermeintliche Bildungswärme	= — 667 K.
Verbrennungswärme nach Luginin	= 8474 K.
Bildungswärme = 9928 — 8474	= 1454 K.

Damit wäre für die Kohlenstoffverbindungen nachgewiesen, dass es hierbei anscheinend keine Verbindungen mit sogen. negativen Bildungswärmen giebt.

In entsprechender Weise müssen auch eigentlich die Bildungswärmen sämtlicher Kohlenstoffverbindungen umgerechnet werden.

Damit sei jedoch nicht behauptet, dass es überhaupt keine Verbindungen mit negativen Bildungswärmen geben wird. Nein, es sind hauptsächlich solche Verbindungen vorhanden. Dieselben scheinen sich jedoch in ganz charakteristischer Weise hinsichtlich der infolge der Konfiguration bedingten Atom- und Molekularbewegungen auszuzeichnen. Vgl. hierzu Bd. I, S. 140 und die Beispiele H_2O_2 S. 540, N_3H S. 542.

Entflammungs- und Entzündungstemperatur.

Die Kenntniss der niedrigsten Temperatur, bei welcher eine organische Substanz entflammbare Dämpfe aussendet, ist nicht ohne Interesse, sowohl von theoretischer wie von praktischer Seite. Die Entflammbarkeit organischer Verbindungen ist abhängig von der Siedetemperatur, Dampfspannung u. s. w., kurz von dem ganzen chemischen Aufbau der Verbindung. Der Entflammungspunkt kann sogar, wie die Versuche von P. N. Raikow¹⁾ ergeben haben, unter den Schmelzpunkt herabsinken, wie z. B. beim Benzol, dessen Schmelzpunkt bei $+4,5^{\circ}$ und dessen Entflammungspunkt bei -8° liegt.

Die Kenntniss des Entflammungspunktes ist also vielfach nicht weniger wichtig, wie die des Schmelz- oder Siedepunktes, da der Entflammungspunkt unter denselben Umständen stets bei derselben Temperatur liegt.

Durch Beimengung anderer Stoffe kann der Entflammungspunkt erhöht oder erniedrigt werden. So liegt z. B., wie Raikow beobachtet hat, der Entflammungspunkt des absoluten Alkohols bei 12° , während der Entflammungspunkt eines Gemisches von 99,5% Alkohol und 0,5% Aethyläther bei 9° liegt, und das Gemisch von 98% Alkohol und 2% Aether sich bei $2,5^{\circ}$ entflammt. Setzt man aber dem Alkohol Wasser zu, so erhöht sich der Entflammungspunkt des Alkohols mehr oder weniger je nach der Menge des zugesetzten Wassers, wie folgende Tabelle zeigt.

1) P. N. Raikow, Chem. Ztg. **23**, 145, 1899.

Entflammungstemperaturen des wässerigen Aethylalkohols
bei 710—713 mm Barometerstand.

Volum %/o.	Entflammungs- punkt 0° C.	Differenz für je 5 %/o Alkohol.	Volum %/o.	Entflammungs- punkt 0° C.	Differenz für je 5 %/o Alkohol.
100	12	2,5	35	27,75	1,75
98	13,25		30	29,5	3,75
96	14		25	33,25	3,5
94	15	2	20	36,75	5
92	15,75		15	41,75	7,25
90	16,5		14	43	
85	17,75	1,25	13	44,25	
80	19	0,75	12	45,75	7,25
75	19,75	1,25	11	47	
70	21	0,25	10	49	
65	21,25	1	9	50,25	13
60	22,25	0,75	8	52,5	
55	23	1	7	55	
51,9	23,75		6	58,25	
50	24		5	62	
45	24,75	0,75	4	68	
40	26,25	1,5			

Die Grenze der Entflammbarkeit des wässerigen Aethylalkohols liegt bei 3 %/o Alkohol.

Mit Hilfe der Bestimmung des Entflammungspunktes kann man mitunter quantitative Bestimmungen ausführen. So lässt sich z. B. die Anwesenheit von 0,1 %/o Aether in Aethylalkohol ganz genau erkennen und quantitativ bestimmen. Ein Zusatz von 1 %/o Benzol zu Monochlorbenzol erniedrigt den Entflammungspunkt von 27,5 auf 24°. Man kann also durch Bestimmung des Entflammungspunktes des Chlorbenzols dessen Gehalt an freiem Benzol bis auf 0,1 %/o genau bestimmen, was auf andere Weise und auf so einfachem Wege wohl kaum so leicht möglich ist.

Raikow hat zu seinen Versuchen den Apparat von Abel benutzt. Mit dem gleichen Apparat hat auch F. Ganther¹⁾ die Entzündungstemperaturen verschiedener organischen Flüssigkeiten beobachtet, speciell um dieselben nach ihrer Gefährlichkeit eintheilen zu können. Setzt man den Entflammungspunkt des Aethyläthers, der bei 20° C. liegt, = 100 und die Differenz von dieser Temperatur von je 5° C. = 1 Grad „Gefährlichkeit“, so ergeben sich folgende Werthe:

1) F. Ganther, Chem. Ztg. Rep. **11**, 65, 1887.

Aethyläther	100	Terpentinöl	89
(Handelswaare)		Kumol (roh)	88,2
Schwefelkohlenstoff	100	Eisessig	87,2
Petroläther	100	Amylalkohol	86,8
(spec. Gew. 0,70)		Solaröl	84
Benzol (90 0/0)	99	Theeröl (Mittelfraktion)	83,4
Benzol (50 0/0)	97	Anilin (rein)	80,8
Methylalkohol	96	Dimethylanilin	80,8
Toluol (rein)	94,5	Anilin für Roth	79,0
Aethylalkohol (95 0/0)	93,4	Toluidin (käuflich)	79
Aethylalkohol (60 0/0)	92,8	Nitrobenzol	78
Aethylalkohol (45 0/0)	92	Xylidin (technisch)	76,6
Petroleum (Test)	91	Paraffinöl	74,6
Xylol	90	Mineralöl (Naphta)	56

Es ergibt sich hieraus, dass mit dem Fallen des Siedepunktes nicht immer die Gefährlichkeit steigt. Petroläther siedet z. B. bei 90—100° und hat den Entflammungspunkt bei — 20°, Aethylalkohol dagegen siedet bei 80° und entflammt bei + 14°.

12. Explosibele Verbindungen und Gemische.

Allgemeines. Explosibele Verbindungen und Gemische sind solche, die sich durch Entzündung, Druck oder Stoss mit grosser Lebhaftigkeit zersetzen unter starker Temperaturerhöhung, und infolge reichlicher Gasbildung einen grossen Druck auszuüben im stande sind. Dieselben werden entweder als Sprengmittel oder zu ballistischen Zwecken oder zu Explosionsmotoren u. s. w. verwendet.

Als Sprengmittel¹⁾ kommen in Anwendung das Sprengpulver, bestehend aus Salpeter (ca. 70 Thle.), Schwefel (ca. 15 Thle.) und Kohle (ca. 15 Thle.), dann die Nitrokörper wie Nitromannit, Nitroglycerin (Dynamit), Pikrinsäure, Schiessbaumwolle u. s. w. Einige dieser vermögen auch für ballistische Zwecke in besonderen Mischungen Verwendung zu finden. Erwähnt sei auch die gegenwärtig vielfach empfohlene Sprengung mit flüssiger Luft, bei der also die in derselben aufgespeicherte Energie mit zur Verwendung kommt.

Bei den Explosionsmotoren kommen Mischungen von Benzin oder Petroleum mit Luft zur Verwendung, die entzündet werden. Auch werden neuerdings explosibele Gasgemische für stehende Motoren benutzt.

¹⁾ Vgl. hierzu Sprengstoffe u. Zündwaaren von C. Häussermann, Stuttgart 1894; Handbuch der Sprengarbeiten von O. Guttmann, Leipzig 1892.

Umsetzungswärmen.

Sarrau und Vieille¹⁾ geben folgende Umsetzungswärmen explosiver Verbindungen an:

Substanz.	Umsetzung.	Um- setzungswärme.
Nitroglycerin	$C_3H_5(NO_2)_3O_3 = 3CO_2 + 5\frac{1}{2}H_2O + 3N + \frac{1}{2}O$	+ 3605 K.
Nitromannit	$C_6H_8(NO_2)_6O_6 = 6CO_2 + 4H_2O + 3N + 2O$	+ 6785 K.
Schiessbaumwolle	$C_{24}H_{29}N_{11}O_{42} = 15CO + 9CO_2 + 11H + 11N + 9H_2O$	+ 12038 K.
Kaliumpikrat	$C_6H_3K(NO_2)_3O + 13\frac{1}{2}O = 5CO_2 + KOH + CO_2 + \frac{1}{2}H_2O +$ + 3N	+ 6197 K.

Temperaturberechnung.

In betreff folgender Explosivstoffe: I. Schiessbaumwolle von Troisdorf, II. englischer Rifeite, III. englisches Cordit, IV. deutsches Ballistit, V. italienisches und spanisches Ballistit, VI. englische, nicht gelatinirte Schiessbaumwolle mit einem Stickstoffgehalt von 13,3%, VII. 50% Schiessbaumwolle (12,24% N) und 50% Nitroglycerin, VIII. 50% Schiessbaumwolle (13,3% N) und 50% Nitroglycerin, IX. 80% Schiessbaumwolle (12,2% N) und 20% Nitroglycerin, X. 80% Schiessbaumwolle 13,3% N und 20% Nitroglycerin, XI. 35% Schiessbaumwolle (13,3% N) 60% Nitroglycerin und 5% Vaseline haben Macnab und Ristori²⁾ Angaben veröffentlicht über die entstehenden Gasprodukte:

Wärmeentwicklung		Zusammensetzung der Gasmischung in Volumina.					
No.	per g u. g-cal.	CO ₂ .	CO.	CH ₄ .	H ₂ .	N ₂ .	H ₂ O.
I.	943	18,7	47,9	0,8	17,4	15,2	28,0
II.	864	14,2	50,1	0,3	20,5	14,9	21,0
III.	1253	24,9	40,3	0,7	19,4	13,6	36,0
IV.	1291	33,1	35,4	0,5	10,1	20,9	39,0
V.	1317	35,9	32,6	0,3	9,0	22,2	42,0
VI.	1061	22,3	45,4	0,5	14,9	16,9	30,0
VII.	1349	36,5	32,5	0,2	8,4	22,4	44,0
VIII.	1410	41,8	27,5	0,0	6,0	24,7	45,0
IX.	1062	21,7	45,4	0,1	15,7	17,1	33,5
X.	1159	26,6	40,8	0,1	12,0	20,5	35,5
XI.	1280	26,7	39,8	0,5	12,8	20,2	37,5.

¹⁾ Sarrau u. Vieille, Compt. rend. **93**, 269, 1881; Naumann, Thermochemie 419, 1882.

²⁾ Macnab u. Ristori, Proc. Roy. Soc. **56**, 8, 1894; vgl. hierzu C. Hoitsema, Zeitschr. physik. Ch. **25**, 686, 1898.

Unter Zugrundelegung der von Mallard und Le Chatelier gegebenen Berechnungsart lässt sich die Temperatur als eine Wurzel einer quadratischen Gleichung $Q = At + Bt^2$ geben. Hier ist Q die für das kg entwickelte Wärmemenge, d. i. die in der obigen Tabelle genannten Werthe vermindert um die durch die Kondensation des gebildeten Wasserdampfes entwickelte Wärme. $A = \sum na$, $B = \sum nb$; die n geben die Zahlen der per kg Explosivstoff gebildeten g -Molekel der verschiedenen Gase. Für die Konstanten a und b erhält man die Werthe aus denen der mittleren specifischen Wärme zwischen 0 und t^0 , welche nach Berthelot und Vieille¹⁾ die Formel $a + bt$ haben. Für diese Konstanten sind von Mallard und Le Chatelier²⁾ folgende Werthe aus den Druckbestimmungen von Sarrau und Vieille an flüssigen und festen Explosivstoffen abgeleitet worden:

für permanente Gase	4,76 + 0,00122 t
für Kohlensäure	6,50 + 0,00387 t
für Wasserdampf	5,78 + 0,00286 t.

In der folgenden Tabelle sind zunächst die Nummern der Stoffe, dann die aus Tabelle I berechnete Gleichgewichtskonstante K der Reaktion $n_1 \text{CO} + n_2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons n_3 \text{CO}_2 + n_4 \text{H}_2$. Diese ist gleich dem Verhältniss der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion \leftarrow zu derjenigen der Reaktion \rightarrow und also auch gleich dem Verhältniss $n_1 n_2 : n_3 n_4$; die n verhalten sich wie die relativen Volumina der Gase. Kol. III giebt die berechneten Temperaturen (Hoitsem a).

No.	Gleichgewichtskonstante.	Temperatur.
I.	4,13	2280 ⁰
II.	3,62	2115
III.	4,11	2490
IV.	4,14	2680
V.	4,24	2740
VI.	4,10	2415
VII.	4,67	2730
VIII.	4,94	2880
IX.	4,47	2350
X.	4,54	2535
XI.	4,56	2650

Mit Ausnahme von III, IV, V ergiebt sich eine Zunahme der Gleichgewichtskonstante mit der Temperatur.

1) Berthelot u. Vieille, Compt rend. **98**, 770, 852, 1884.

2) Mallard u. Le Chatelier, Wied. Ann. Ber. **14**, 364, 1890.

Aehnliche Resultate erhielt Hoitsema aus den Horstmann'schen Untersuchungen ¹⁾.

Explosionsgeschwindigkeit.

Für die Berechnung der Explosionsgeschwindigkeit hatte Dixon eine Formel gegeben. L. D. Chapman ²⁾ vereinfacht dieselbe und giebt folgende Berechnungsweise für die Explosionsgeschwindigkeit V , die sich an die Behandlung akustischer Vorgänge anlehnt.

$$V^2 = \frac{2R}{\mu C_v^2} \left\{ [(m - n)C_p + mC_v]C_p t_0 + (C_p + C_v)h \right\}$$

Hierin bedeuten

- R die Gaskonstante,
- μ die Molekulargewichtssumme des Gemisches,
- n und m die Molekülzahlen vor und nach der Explosion,
- t_0 die ursprüngliche Temperatur in absoluter Zählung,
- h die Verbrennungswärme bei konstantem Druck,
- C_p und C_v die Mittelwerthe der Molekularwärme des Gemisches zwischen Anfangs- und Maximaltemperatur.

Da letztere nicht direkt bekannt ist, so benutzt Chapman die von Dixon beobachteten Explosionsgeschwindigkeiten, um daraus die Molekularwärme für die zweiatomigen Gase und den Wasserdampf als Funktionen der Temperatur zu berechnen. Mit den so gefundenen Zahlen werden dann für die übrigen von Dixon u. s. w. angestellten Versuche die Explosionsgeschwindigkeiten berechnet. Die Uebereinstimmung ist gut.

Die Abhängigkeit der Explosionsgeschwindigkeit in Gasen vom Druck hat H. B. Dixon ³⁾ bearbeitet. Er erhielt für Knallgas folgende Resultate:

Druck.	Geschwindigkeit.
20 cm	2627 m
30 „	2705 „
50 „	2775 „
70 „	2821 „
110 „	2854 „
150 „	2872 „

Aehnlich waren die Werthe für $H_2 + N_2O$, $CH_4 + 2 O_2$, $2 CH_4 + 3 O_2$, $C_2N_2 + O_2$.

¹⁾ A. Horstmann, Verh. naturhist. med. Verein z. Heidelberg 1876, 177, 1877, 33, 1879, 177.

²⁾ L. D. Chapman, Phil. Mag. (5), 47, 90, 1899; Ref. Zeitschr. physik. Ch. 30, 147, 1899.

³⁾ H. B. Dixon, Phil. Trans. 184 A. 97, 1893.

Der Einfluss der Temperatur machte sich in der Weise bemerkbar, dass Knallgas 2821 m bei 10⁰, 2790 bei 100⁰ gab.

Die von Berthelot gegebene Formel zur Berechnung der Geschwindigkeit

$$\Theta = 29,354 \sqrt{\frac{T}{d}},$$

wo d die Dichte der Verbrennungsprodukte für Luft gleich 1 ist, liefert nur eine rohe Annäherung. Durch Einführung der Laplace'schen Korrektion, wobei Dixon adiabatische Kompression ansetzt, wird eine bessere Uebereinstimmung erzielt.

Für die Geschwindigkeit der Explosion in Gasen sind von Berthelot folgende Werthe gegeben worden, die dann von H. Dixon¹⁾ bestätigt wurden.

$2 \text{H}_2 + \text{O}_2$	2821 m pro Sek.
$\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O}$	2305 " " "
$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2$	2322 " " "
$\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2$	2364 " " "
$2 \text{C}_2\text{H}_2 + 5 \text{O}_2$	2391 " " "
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2$	2920 " " "
$\text{C}_2\text{N}_2 + 2 \text{O}_2$	2321 " " "

Bei Knallgas wirkt die Anwesenheit von Wasserstoff beschleunigend, die von Sauerstoff verlangsamend, auch für Aethylen, Cyan und Methan. Wie Sauerstoff wirkt auch Stickstoff.

Maximaldruck.

Für die Berechnung desselben giebt L. D. Chapman (l. c.) die Formel

$$p = \frac{\mu V_2}{v_0} \frac{C_v}{C_p + C_v} + p_0$$

Hierin haben μ , V , C_v und C_p die bei der Berechnung der Explosionsgeschwindigkeit gegebene Bedeutung; p_0 ist der Anfangsdruck, v_0 das entsprechende Molekularvolum des Gemisches.

Ueber die Schnelligkeit der Verbrennung in flüssiger Luft und über die volumetrische Wirkung derselben hat K. Linde²⁾ Versuche angestellt. Dieselben wurden in einem sog. Brisanzmesser ausgeführt, indem in einem Hohlkörper aus Stahl Sprengpatronen verschiedener Art durch Knallquecksilberkapseln zur Detonation gebracht und die hierbei entstehende Druckerhöhung durch einen Indikator auf einer mit Papier

1) H. Dixon, Chem. News. **64**, 70, 1891; vgl. auch H. Le Chatelier, Compt. rend. **130**, 1755, 1900.

2) K. Linde, Sitzber. Münchener Akad. Wiss. **1899**, 65.

bespannten Trommel aufgezeichnet wurde, welche mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 330 cm in der Sekunde rotirte. Hierdurch waren wenigstens die relativen Werthe der Verbrennungsdauer sehr sicher.

Bisher war Sprenggelatine der wirksamste der Explosionskörper. Bei Anwendung von Gemischen aus Petroleum mit sauerstoffreicher flüssiger Luft, wurden jedoch Druckkurven erzielt, welche hinsichtlich der Verbrennungsdauer und der volumetrischen Wirkung die Sprenggelatine noch übertrafen. „Es scheint hiernach, dass die Verbrennung eines solchen Gemisches trotz seiner Temperatur von weniger als -180° schneller erfolgt, als irgend eine bisher bekannte Verbrennung von festen oder flüssigen Substanzen.“

Endothermische Verbindungen.

Zu den endothermischen Verbindungen, bei denen also bei der Bildung Wärme verbraucht wird, und bei deren Zersetzung deshalb Wärme frei wird, gehören eine grosse Reihe von Stoffen.

Wie W. A. Bone und J. C. Cain¹⁾ gefunden haben, liefert die Verbrennung des Acetylen mit ungenügenden Mengen Sauerstoff, Kohlenoxyd und Wasserstoff, während Kohle ausgeschieden wird. Dabei bildet sich kein Methan wie bei der Verbrennung des Aethylens, dagegen etwas Kohlendioxyd und Wasserdampf.

Für die Explosibilität mit Sauerstoff genügen bereits 0,2 bis 0,25 Vol., während für Aethylen mindestens 0,65 nöthig sind.

Nach Berthelot und Vieille²⁾ pflanzt sich die Explosion im Acetylen unter Atmosphärendruck nicht fort, wohl aber unter einem Druck von über zwei (drei) Atmosphären, wo es sich wie eine gewöhnliche explosive Mischung verhält. Auch in Acetonlösung ist es explosiv, aber erst von einem Druck über 10 Atmosphären an. Bei -80° kann eine flüssige Acetylen-Acetonmischung durch einen rothglühenden Platindraht nicht zur Explosion gebracht werden³⁾. Die Explosionsgeschwindigkeit schwankt bei Drucken von 5 bis 30 Atm. zwischen 1000 bis 1600 m⁴⁾, nach Le Chatelier erreicht sein Maximum 2920 m für $C_2H_2 + O_2$.

Durch Beimengung von Leuchtgas wird die Explosion gemildert, weil dessen Zersetzung einen Theil der von Acetylen gelieferten Wärme verbraucht. Die dadurch bewirkte Temperaturerniedrigung vermindert auch die Leuchtkraft in entsprechender Weise²⁾.

1) W. A. Bone u. J. C. Cain, Journ. Chem. Soc. **1897**, 26.

2) Berthelot u. Vieille, Compt. rend. **124**, 988, 996, 1000, 1897; **128**, 777, 1899; vgl. auch G. Mixter, Amer. Journ. of Sc. **37**, 323, 1899.

3) G. Claudi, Compt. rend. **128**, 303, 1899.

4) Berthelot u. Le Chatelier, Compt. rend. **129**, 427, 1899.

Cyngas, Stickoxydul und Stickoxyd verhalten sich nicht wie Acetylen, welches schon bei einem Drucke von 2 bis 3 Atmosphären beim Durchschlagen starker Funken explodirt. Trotzdem sie ebenfalls endotherme Verbindungen sind, explodiren sie nicht unter Drucken von fünf Atmosphären bei Cyan und 20 Atmosphären für N_2O und NO ¹⁾.

Wie Berthelot gefunden hat, lassen sich Gase, die sich unter Wärmeentwicklung zersetzen, wie Acetylen, Cyan, Stickoxyd, Stickstoffdioxyd, Chlorhyperoxyd durch Abfeuern einer Knallquecksilberpatrone zu explosiver Zersetzung bringen.

Explosibele Gasgemische.

Dieselben sind für die theoretische Chemie aus vielerlei Gründen von besonderer Bedeutung. Hierbei handelt es sich speciell um Luft oder Sauerstoff — Mischungen, wie z. B. beim Wasserstoffknallgas, das aus 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff besteht. Der Name Knallgas ist dann auf alle explosiblen Gasgemische übertragen worden. Nachstehend sind einzelne derselben ausführlicher abgehandelt.

Schon vor längerer Zeit hatten van't Hoff (1883) und nachher V. Meyer in Gemeinschaft mit Krause und Askenasy Versuche ausgeführt über die allmähliche Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser unterhalb der Explosionstemperatur. V. Meyer und seine Schüler fanden, dass die Reaktion in regelloser Weise durch die Glaswände beeinflusst wird, so dass von zwei ganz gleich behandelten Gefässen in einem oft totale Vereinigung, im andern kaum der Anfang einer solchen zu bemerken war. Auch die Versuche van't Hoff's zeigten keine Regelmässigkeiten.

Héliet und Gautier untersuchten die Verhältnisse, wie sie beim Durchleiten von Knallgas durch erhitzte Porcellanröhren statthaben. Hierbei zeigte sich, dass die Vereinigung bei Temperaturen von 480° bis etwa 600 oder 700° in durchaus regelmässiger Weise bis zum Aufbrauch der Elemente verläuft. Auch ergab sich, dass die Reaktion hauptsächlich an der Gefässwand und nur unmerklich wenig in der Gasmasse selbst vor sich geht.

Bei 638° und 689° konnte auch Reaktion in der Gasmasse selbst wahrgenommen werden. Wenige Grade höher fand dann Explosion statt.

M. Bodenstein²⁾ schliesst hieraus und aus einigen andern Reaktionsverhältnissen, dass sog. falsche Gleichgewichte nicht existiren.

Nach M. Berthelot³⁾ wirken BaO und Pt beschleunigend auf die

1) W. G. Mixer, Amer. Journ. of. Soc. (4), 7, 323, 1899.

2) M. Bodenstein, Zeitschr. physik. Ch. 29, 147, 295, 315, 429, 665; 30, 113, 1899.

3) M. Berthelot, Compt. rend. 125, 271, 675, 1897.

Umsetzung, andere Verbindungen verlangsamen. Wasserentziehende Mittel sind ohne Einfluss.

Die Vorgänge bei der Knallgasexplosion haben A. von Oettingen und A. von Gernet¹⁾ durch photographische Aufnahme mit Hilfe eines rotirenden Spiegels und durch Auskleidung des Eudiometers innen mit Kupferchlorür, welches erglüht und eine photographische Aufnahme ermöglicht, festgehalten. Es zeigten sich zickzackförmige Linien, die in Haupt- und Nebenwellen zerfallen. Die daraus berechenbare Geschwindigkeit der Fortpflanzung stimmt mit der von Berthelot zu 2800 m in der Sekunde gemessenen überein und kann mit zunehmender Abkühlung bis 600 m verfolgt werden.

Die beistehende Fig. 50, welche der Abhandlung von H. Bunte²⁾ über seinen vor der Deutschen chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag beigegeben ist, giebt die Explosionsverhältnisse von Luftmischungen mit Acetylen, Wasserstoff, Methan und Leuchtgas wieder.

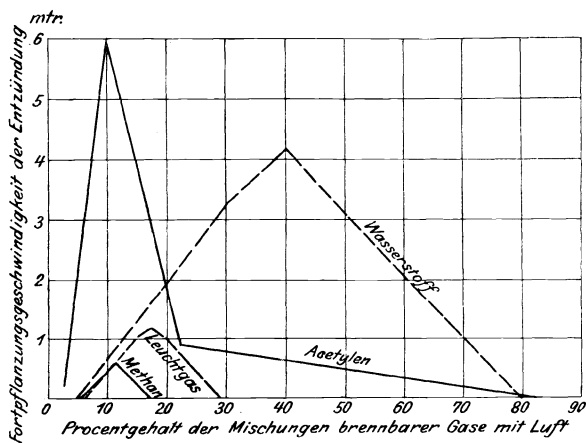


Fig. 50.

„Sie zeigt, dass die Verhältnisse bei diesen Gasen wesentlich verschieden liegen. Während beim Leuchtgas nur ganz bestimmte Luftmischungen, die sich zwischen 7% und 30% Leuchtgas bewegen, zur Explosion gebracht werden können, erstreckt sich das Bereich der Explosionsgefahr bei Acetylen und Luft fast auf alle Mischungsverhältnisse, und nur die Extreme mit weniger als 5% Acetylen und weniger als 29% Luft sind nicht explosionsfähig; nimmt man hinzu, dass wegen des hohen spezifischen Gewichtes und der langsamen Diffusion des Ace-

1) A. v. Oettingen u. A. v. Gernet, Wied. Ann. **33**, 586, 1888.

2) H. Bunte, Ber. **31**, 19, 1898.

tylens auf eine gleichförmige Vermischung bezw. unschädliche Verdünnung weit weniger gerechnet werden kann, als beim Leuchtgas, und berücksichtigt die niedere Entzündungstemperatur, so ergibt sich, dass die Explosionsgefahr beim Acetylen viel grösser ist als beim Leuchtgas; dazu kommt noch beim Acetylen die viel grössere Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung, welche eine ganz erheblich stärkere Explosionsgefahr bedingt.“

Knallgas explodirt nach Mallard und Le Chatelier zwischen 500 und 600° in geschlossenen Gefässen; doch kann ein langsamer Knallgasstrom, wie F. Freyer und V. Meyer¹⁾ gefunden haben, auf 606° und noch etwas höher erhitzt werden, ohne dass sich erhebliche Wassermengen bilden. Ein Silberüberzug setzt die Verbindungstemperatur erheblich herab; auf diese Weise trat bei 183° reichliche Wasserbildung ein, und konnte diese noch bei 155° beobachtet werden.

Folgendes sind die Resultate weiterer Untersuchungen von F. Freyer und V. Meyer:

Explosionstemperaturen.

		Bei freiem Strömen.	In geschlossenen Gefässen.
Wasserstoff	} gemischt mit der äquival. Menge Sauerstoff.	650—730°	530—606°
Methan		650—730	606—650
Aethan		606—650	530—606
Aethylen		606—650	530—606
Kohlenoxyd		650—730	650—730
Schwefelwasserstoff		315—320	250—270
Chlorknallgas		430—440	240—270.

Diese Verschiedenheit ist, wie besonders festgestellt wurde, nicht durch erhöhten Druck bedingt.

Die Explosionsfähigkeit bestimmter Gasmische wird bedingt durch die Temperatur, durch die Verdünnung mit indifferenten an der Verbrennung nicht theilnehmenden Gasen sowie auch durch die Art des Gefässes, in welchem die Explosion stattfindet. Untersuchungen von J. Roszkowski,²⁾ welche in einer starkwandigen Glaskugel von ca. 40 mm Durchmesser und 35 ccm Inhalt, in das zwei knieförmig gebogene kapillare Glasröhren mündeten, ausgeführt wurden, ergaben folgende Resultate, wobei noch zu bemerken ist, dass die Verbrennung nahe an der Explo-

¹⁾ F. Freyer u. V. Meyer, Ber. **25**, 622, 1892; Zeitschr. physik. Ch. II, 28, 1893; vgl. auch P. Askenasy u. V. Meyer, Liebig's Ann. **269**, 49, 1882; Krause u. V. Meyer, ibid. **264**, 85, 1890; V. Meyer u. M. v. Recklinghausen, Ber. **29**, 2549, 1896.

²⁾ J. Roszkowski, Zeitschr. physik. Ch. **7**, 485, 1891.

sionsgrenze eine stufenweise ist, so dass daselbst die Verpuffung von sehr geringen Wirkungen begleitet ist.

1. Versuche mit Wasserstoff.

Die betreffenden Daten sind in der nachstehenden Tabelle gegeben.

a) Beim Ueberschuss von Sauerstoff (untere Explosionsgrenze) ergibt sich, dass der Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur einen 18,5 mal grösseren Zusatz desselben verträgt, als zur vollständigen Verbrennung nöthig ist, ohne die Explosionsfähigkeit einzubüssen. Die Wirkung der gesteigerten Temperatur ist, wenn nicht gerade gleich Null, so doch sehr gering, und zwar beträgt der Unterschied der Explosionsgrenzen bei 15° und 100° 0,4%, eine weitere Steigerung der Anfangstemperatur auf 200° bis 300° bleibt wirkungslos. — Bei der oberen Explosionsgrenze (Ueberschuss von Wasserstoff) beträgt die Erweiterung der Steigerung der Temperatur bis 300° 3,1%, und zwar bis 100° 21%, von da bis 200° 0,4% und von 200 bis 300° 0,6%. Die obere Explosionsgrenze lag für 15° zwischen 2,62 bis 2,90 Vol. Wasserstoff auf 1 Vol. Knallgas.

Tabelle über die Explosionsgrenzen bei 15° .

Auf 1 Thl. Knallgas kommen:

in Sauerstoff. in atmosph. Luft. Kohlensäure-Sauerstoffgemisch.

O ₂ 6,09	O ₂ 0,98	N ₂ 5,26	O ₂ 0,67	CO ₂ 4,02	keine Explosion.
5,73	0,93	5,08	0,64	3,91	Explosion.
H ₂ 2,62	H ₂ 2,34	N ₂ 1,33	H ₂ 2,87	CO ₂ 1,33	Explosion.
2,70	2,42	1,23	2,93	1,33	keine Explosion.

b) bei einem Gemische von Wasserstoff und Luft ist die Wirkung der Temperatursteigerung auf die untere Grenze nicht zu bemerken, dagegen steigt bei der oberen die Grenze bei 100° um 3,5%, bei 200° um 4% und bei 300° um 7,2%, so dass die Explosionsgrenze insgesamt um 14,7% erweitert wird.

c) Beim Kohlensäure-Sauerstoffgemisch (CO₂ : O₂ = 79 : 21) zeigt sich, dass die Explosionsgrenzen bis 100° sich erweiterten, dabei die obere stärker als die untere, wie dies auch bei der Luft der Fall ist, von 100° ab dagegen mit steigender Temperatur sich verengten, so dass eine Mischung, welche bei 15° bezw. 100° explodirte, bei 200° nicht mehr entzündlich war, und weiter konnte eine Mischung, welche bei 200° explodirte, bei 300° nicht mehr zur Zündung gebracht werden. Es ergab sich, dass die Kohlensäure als Verdünnungsmittel die Explosionsgrenzen weit stärker herabdrückt als Stickstoff, wie schon mehrfach konstatiert wurde.

Bunsen¹⁾ fand, dass ein Gemisch von 25,79 % Knallgas mit 74,21 % CO₂ unentzündlich ist, ebenso verhält sich das Gemisch 8,72 % Knallgas + 91,28 % Sauerstoff. W. Hempel²⁾ giebt an, es verbrennt noch, wenn ein Gas enthält in 100 Vol. eine Mischung mit Luft: 5—13 % CH₄, 4—22 % C₂H₄, 5—28 % Leuchtgas, während bei anderen Gasen (C₂H₂, H₂, CO) die obere Grenze bei dem Gehalte von ungefähr 75 % liegt.

S. Tanatar³⁾ beobachtete, dass das Vorhandensein von 11—12 % Propylen genügte, um die Entzündlichkeit des Knallgases aufzuheben. Ebenso wirkt Trimethylen. Von Methan ist dazu das doppelte Volum (22—24 %) nöthig; von Acetylen sind 50 % noch nicht hinreichend. Nach der Verpuffung eines Gemisches von 5 ccm Propylen mit 45 ccm Knallgas ergab sich, dass in der Hauptsache das Propylen zu Kohlenoxyd und Wasser verbrennt, der Wasserstoff aber ziemlich unverändert bleibt.

2. Versuche mit Kohlenoxyd.

Nachstehende Tabelle giebt die Explosionsgrenzen bei 15°.

Auf 1 Th. Knallgas (CO + O₂) kommen:

in Sauerstoff. in atmosph. Luft. Kohlensäure-Sauerstoffgemisch.

O ₂	3,33	O ₂	0,47	N ₂	3,25	O ₂	0,08	CO ₂	1,67	keine Explosion.
	3,27		0,46		3,13		0,07		1,62	Explosion.
CO	4,37	CO	4,23	N ₂	1,33	CO	3,72	CO ₂	1,33	Explosion.
	4,65		4,28		1,33		3,86		1,33	keine Explosion.

a) Die steigende Temperatur bis einschliesslich 200° bewirkt Erweiterung der Explosionsgrenzen einer Sauerstoff-Kohlenoxydmischung⁴⁾; die Differenz bei 100° ist 0,9 %, von 100 bis 200° 0,4 %. Bei 300° sinken die Explosionsgrenzen, vermuthlich durch stattgefundene langsame Vereinigung der Gase. Die Grenzwerte sind 0,086 Vol. und 3,140 Vol. O₂ auf 1 Vol. CO, in Procenten 21,4 und 92,5 Vol. %.

b) Die an der Grenze liegenden explosiven Gemische von Kohlenoxyd und Luft zeigen, dass die Einwirkung des Stickstoffs als Verdünnungsmittel von der des Sauerstoffs nicht wesentlich verschieden ist. Die Explosionsgrenzen erweitern sich bis 200°, bei 300° findet ein starker Abfall statt. Die äussere erweitert sich beim Ueberschuss von atmosphärischer Luft bei 100° um 1,1 %, von da bis 200° wieder um 1,1 % und fällt dann bei 300° um 6,7 %. Die obere Grenze zeigt beim Ueberschuss von brennbarem Gas folgende Verschiebung: bei 100° 2,6 % höher, bei 200° um weitere 3,2 % und fällt von da bei 300° um 17,2 %.

1) Bunsen, Gasom. Meth.

2) W. Hempel, Gasanalyt. Methoden 3. Aufl. 113, 1900.

3) S. Tanatar, Zeitschr. physik. Ch. **35**, 340, 1900.

4) Vgl. hierzu H. Le Chatelier u. Boudouard, Compt. rend. **126**, 1344, 1898.

c) Bei der Kohlensäure-Sauerstoffmischung sind die Grenzen bedeutend engere als bei den Versuchen mit atmosphärischer Luft. Es zeigte sich wieder der schädliche Einfluss des Kohlendioxyds. Die Explosionsgrenzen erweiterten sich bis 100° bei der oberen Grenze um 1,7 0/0, bei der unteren um 2,3 0/0, um bei weiterer Temperatursteigerung rasch zu sinken, und zwar bei 200° um 4,1 0/0 bezw. 2,5 0/0, von da ab bis 300° um 16,1 0/0 bezw. 9,6 Vol.-Procente. Der Grund dieser Erscheinung ist in allmäliger Vereinigung von O₂ und CO zu suchen. Gemische von 25,3, 26,6, 27,1 und 71,7 0/0 CO, welche alle bei gewöhnlicher Temperatur explodiren, explodirten nach vorhergehender Erhitzung auf 300° nicht mehr. Auch ergab die Analyse, dass sich der Gehalt an CO vermindert, der von CO₂ aber zugenommen hatte.

3. Versuche mit Methan.

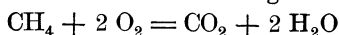
Folgende Tabelle giebt die Explosionsgrenzen bei 15°.

Auf 1 Thl. Knallgas (CH₄ + 2 O₂) kommen:

in Sauerstoff. in atmosph. Luft. Kohlensäure-Sauerstoffgemisch.

O ₂	4,55	O ₂	0,43	N ₂	4,40	O ₂	0,03	CO ₂	2,79	keine Explosion.
	4,29		0,37		4,17		0,07		2,69	Explosion.
CH ₄	1,46	CH ₄	0,16	N ₂	2,66	CH ₄	0,10	CO ₂	2,66	Explosion.
	1,48		0,17		2,66		0,11		2,66	keine Explosion.

a) Wie man aus der Tabelle ersehen kann, bedarf Sumpfgas, um mit Sauerstoff eine explosive Mischung zu bilden, etwa ein Drittel des zur Verbrennung nöthigen Sauerstoffs, und verträgt einen ca. 7,3 mal grösseren Ueberschuss als nach der Gleichung



erforderlich ist. An der unteren Grenze bewirken je 100° Temperaturerhöhung eine Erweiterung um 0,4 0/0, an der oberen Grenze ist dieselbe verhältnissmässig sehr klein.

b) Die Explosionsgrenzen mit Luft ergaben bei gewöhnlicher Temperatur, dass der in dem Luftquantum vorhandene Sauerstoff fast doppelt so gross sein muss (1,3230 Vol.), als bei Anwendung von reinem Sauerstoff erforderlich ist (0,7515). Das Maximum der atmosphärischen Luft, bei welchem das Grubengas noch explosive Mischung bilden kann, beträgt auf 1 Vol. CH₄ 3,29 Vol. O₂ bezw. 15,65 Vol. atmosphärische Luft; es darf demnach das Luftvolum fast gleich gross genommen sein, wie dasjenige des reinen Sauerstoffs. Gesteigerte Temperatur ist auf die Explosionsgrenzen von Methan-Luftgemischen von unbedeutendem Einfluss.

c) Die Explosionsgrenzen liegen bei dem Kohlensäure-Sauerstoffgemisch bei gewöhnlicher Temperatur zwischen sehr engen Grenzen, nämlich zwischen 9,0 und 11,4 Vol.-Procenten CH₄, also nahe an der theoretischen Ver-

brennungsmischung. Gesteigerte Temperatur ist auch hier ohne merklichen Einfluss.

4. Versuche mit Leuchtgas.

Das zur Verwendung kommende Leuchtgas enthielt:

Wasserstoff,	49,4	Vol.-Procente
Grubengas,	34,5	„ „
Kohlenoxyd,	6,4	„ „
Schwere Kohlenwasserstoffe (Aethylen, Benzol etc.)	5,3	„ „
Kohlendioxyd,	2,0	„ „
Stickstoff,	2,4	„ „
	<hr/>	
	100,0	Vol.-Procente.

Folgende Tabelle giebt die betreffenden Daten:

Auf 1 Theil Knallgas kommen bei 15°:

in Sauerstoff. in atmosph. Luft. in Kohlensäure-Luftgemisch.

O ₂ 5,84	O ₂ 0,89	N ₂ 5,56	O ₂ 0,76	CO ₂ 5,07	keine Explosion.
5,66	0,82	5,31	0,67	4,66	Explosion.
Lg. 0,60	Lg. 0,22	N ₂ 2,00	Lg. 0,34	2,00	Explosion.
0,61	0,24	2,00	0,36	2,00	keine Explosion.

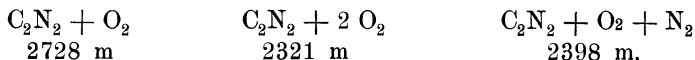
a) Hiernach bedarf 1 Vol. Leuchtgas, um bei Zimmertemperatur eine explosive Wirkung zu bilden, 0,4358 Vol. Sauerstoff (zur Verbr. war nothwendig nahe an 1 Vol. O) und verträgt, ohne an Explosionsfähigkeit zu verlieren, 12,250 Vol. Sauerstoff. Gesteigerte Temperatur bis 300° erweitert in gleichmässiger Weise die untere Grenze um 0,3, die obere um 2,3 Vol.-Procent.

b) Stickstoff als indifferente Gasart vermindert an der oberen Grenze die Explosionsfähigkeit des Leuchtgases, das explosive Gemisch enthält die 1,5 fache Menge des Sauerstoffs, der in der entsprechenden Leuchtgassauerstoffmischung enthalten ist. Die untere Grenze liegt beim 13 fachen Luftvolum = 28 Vol. Sauerstoff. Hier zeigt sich der Stickstoff als Verdünnungsmittel gleichwerthig mit Sauerstoff. Die Wirkung der erhöhten Temperatur zeigte sich an der oberen Grenze durch eine Erweiterung von je 2,0 % für je 100°, an der unteren zeigte sich keine merkliche Erweiterung (0,5 % bei 300°).

c) Bei dem Kohlensäure-Sauerstoffgemisch zeigt die untere Grenze wenig Unterschied gegen die Versuche mit atmosphärischer Luft, dagegen die obere eine Erweiterung bis 20,1 Vol.-Procente oder 0,627 Vol. Sauerstoff auf 1 Vol. Leuchtgas. Die gesteigerte Temperatur verengert die Explosionsgrenzen in steigendem Maasse, bei der unteren Grenze bis 300° um 1,5, bei der oberen um 7,1 Vol.-Procente; nur bei 100° hatte sich

die letztere um 1,4 Vol.-Procente erweitert. So liegen die Explosionsgrenzen bei 300° zwischen 9,3 und 18,2 Vol.-Procente.

Die Explosion des Cyanknallgases wurde von H. B. Dixon G. H. Strange und G. Graham¹⁾ untersucht. Sie fanden, dass die Geschwindigkeit der Explosionswelle bedeutend grösser ist, wenn die Mischung derart ist, dass sich Kohlenoxyd bildet, wie bei der Mischung, bei welcher genügend Sauerstoff zur Kohlendioxydbildung vorhanden ist. Es wurden folgende Werthe erhalten:



Aehnliches zeigt sich bei Anwendung von Stickoxyd statt Sauerstoff und Methan statt Cyan. Bei dem Gemische mit solcher Sauerstoffmenge, wie sie für Kohlenoxydbildung genügt, giebt photographische Reproduktion der aus einer Röhre heraustretenden Flamme eine kurze und schwache Flamme, die bei dem Gemische für Kohlendioxydbildung ist dagegen lang und hell. Im letzteren Falle erfolgt also eine länger dauernde Reaktion. Dagegen ist das Licht in der Explosionsröhre selbst (Bleiröhre mit Glasfenster), bei Kohlenoxyd bedeutend stärker, entsprechend der höheren Temperatur der ersteren Reaktion.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass Cyan brennt und explodirt mit Sauerstoff ohne Feuchtigkeit, dass es bei der Explosion Kohlenoxyd mit grosser und Dioxyd mit geringerer Geschwindigkeit liefert, dass auch beim Brennen in der Luft die Oxydation in zwei Stufen erfolgt und die Gegenwart von Feuchtigkeit die Reaktion nicht beeinflusst.

Explosionsversuche mit getrockneten Gasen.

J. Roszkowski hat auch Explosionsversuche mit getrockneten Gasen, mit atmosphärischer Luft angestellt und gefunden, dass sich für Wasserstoff keine Differenzen gegen feuchtes Gas zeigten, ebenso bei Methan bei gewöhnlicher Temperatur; dagegen ergaben die Versuche bei Methan bei höherer Temperatur eine Veränderung der oberen Explosionsgrenze um 4,8 Vol.-Procente bei 100°. Kohlenoxyd explodirte in keinem Falle, wie auch die Versuche Dixon's²⁾ und Clark's³⁾ früher ergeben hatten. Ebenso war ein Gemisch von 1 Theil Wasserstoff, 30 Theilen Kohlenoxyd und 62 Theilen Luft nicht explodirbar, welches die theoretische Mischung darstellt.

1) H. B. Dixon, E. H. Strange u. E. Graham, Journ. Chem. Soc. **1896**, 759; Ref. Zeitschr. physik. Ch. **21**, 326, 1896.

2) Dixon, London Soc. Proc. **37**, 56.

3) Clark, On the theorie of the gasengine. London 1882.

Ueber die Bildungsweise des Kohlendioxyds beim Verbrennen von Kohlenstoffverbindungen machte H. B. Dixon¹⁾ folgende Beobachtungen:

a) In trockenem Kohlenoxydknallgas wird durch einen elektrischen Funken keine Explosion bei gewöhnlicher Temperatur und normalem Druck hervorgerufen.

b) Grenzt feuchtes Kohlenoxydknallgas an trockenes, so löscht die Explosion im ersteren an der Grenze aus. Eine Flamme trockenen Kohlenoxyds verlöscht in trockener Luft.

c) Feuchtigkeit beschleunigt die Geschwindigkeit der Entzündung sowohl in der gewöhnlichen Flamme, wie in der Explosionswelle.

d) Kohlenoxyd und Sauerstoff verhalten sich bei der unvollständigen Verbrennung von Wasserstoff und Kohlenoxyd so gegen einander, als wären sie unfähig zu schneller Vereinigung.

e) Trockene Kohle in trockenem Sauerstoff erhitzt, glüht nicht, geht aber in Kohlenoxyd über; bei Gegenwart von Platinschwarz wird Dioxyd gebildet.

f) Trockenes Kohlenoxydgas verbindet sich auf dem Wege des elektrischen Funkens, bis das chemische Gleichgewicht erreicht ist.

g) Trockenes Kohlenoxydknallgas verbindet sich vollständig ohne Flamme in Berührung mit heissem Platindraht.

h) Trockenes Kohlenoxyd, das aus halbverbranntem Cyan entstanden ist, verbrennt in trockener Luft, wenn die Flammen im Flammenteiler nahe genug sind.

i) Trockenes Kohlenoxydknallgas verbrennt, wenn etwas trockenes Cyanknallgas zugemischt ist.

k) Cyan verbrennt in einem Ueberschuss von Sauerstoff vollständig zu Kohlendioxyd, jedoch in zwei Stufen, von denen die zweite langsamere ist.

l) Die Feuchtigkeit ist bei der Oxydation und Verbindung vieler anderen Stoffe wesentlich.

1) H. B. Dixon, Journ. Chem. Soc. 1896, 774; Ref. Zeitschr. physik. Ch. 21 327, 1896.

V.

Das Licht in seinem Verhältniss zu Zustandsänderungen und Reaktionen.

Allgemeines.

Indem es gelang, die Energieart der Elektrizität und des Magnetismus auf Schwingungen des Aethers in gleicher Weise wie die des Lichtes zu beziehen, war dadurch die Brücke zwischen diesen verschiedenen Energiearten geschlagen. Während sich die Wärmeenergie speciell auch auf die Bewegungen der Atome und Moleküle zurückführen lässt, sind es hier die Bewegungen, welche die an diesen materiellen Theilchen haftenden Aethertheilchen ausführen. Sind dieselben für langsamere Schwingungen zugänglich, so haben wir es mit elektrischen bezw. in einem Specialfall mit magnetischen Erscheinungen zu thun; und sind dieselben für schnellere Schwingungen zugänglich, so haben wir es mit Lichterscheinungen zu thun.

1. Durchsichtigkeit und Brechung des Lichtes.

Die Materie in den Elementaratomen kann, falls unsere Annahme einer stetigen Raumerfüllung richtig ist, für Lichtstrahlen nicht durchlässig sein. Es sind also die Räume, die sich zwischen den einzelnen Molekülen bezw. Atomen befinden, welche für die Aetherwellen gangbar sind, d. h. auch mit dem zur Fortpflanzung der Lichtwelle nöthigen Aether erfüllt sind. Die Grösse und Art der Zwischenräume bedingt die Durchsichtigkeit. Wie sehr die Durchsichtigkeit von der Art der Zwischenräume bezw. der Lagerung der Moleküle abhängt, zeigt das Beispiel von Diamant und Graphit, welche trotz nicht allzu grosser Verschiedenheit der specifischen Gewichte (Diamant = 3,53, Graphit = 2,2), ja trotzdem Diamant das höhere specifische Gewicht besitzt, so verschiedenes Verhalten in Bezug auf Durchlässigkeit der Lichtwellen zeigen.

Bei Platin, dessen Atomgewicht = 197,2 und dessen specifisches Gewicht = 21,7 ist, nimmt das Grammatom einen Raum von

$$\frac{197,2}{21,7} = 9,1 \text{ ccm}$$

ein. Bei gleicher Dichte für die Materie der übrigen Elemente, also auch des Kohlenstoffs, liessen sich in die 9,1 ccm 18,6 Grammatome Kohlenstoff einpressen, falls nicht die verschiedenartige molekulare Anordnung wäre. In Wirklichkeit sind aber bei dem Diamant nur 2,68 und von Graphit nur 1,67 Grammatome vorhanden.

Der Aufbau der Graphitmoleküle hat also so zu geschehen, dass die Kohlenstoffatome durch ihre Bewegung dem Lichtstrahl jeden Durchgang versperren, d. h. dass sie jede Art Aetherwelle aufzufangen und für die Molekularbewegung zu verwenden vermögen. Dieser Forderung sowie der hexagonalen Krystallformen u. s. w. entsprechend, lagern sich die Atome des Graphitmoleküls wie dies die Fig. 42 auf S. 387 in Bd. I. wiedergiebt. Durch die symmetrische Lagerung der Einzelmoleküle, die abwechselnd die Zwischenräume decken, ist dem Lichte der Durchgang völlig versperrt. Die Frage, warum alsdann das Benzol durchsichtig ist, welches doch dieselbe Konfiguration besitzt, ist mit dem Hinweis auf die äusserst beweglichen Wasserstoffatome und die dadurch bedingte Spielraumvermehrung für die einzelnen Moleküle erledigt. In der That ist ja auch das specifische Gewicht des Benzols 0,899 nur ca. $\frac{1}{4}$ von dem des Graphits. Die Wasserstoffatome beanspruchen also den Raum von fast drei Graphitmolekülen.

Im Diamantmolekül muss dagegen seiner Durchsichtigkeit und seiner Krystallform entsprechend der Aufbau ein ganz anderer sein. Es sei hier auf die Fig. 44 in Bd. I. hingewiesen, um zu zeigen, wie derselbe etwa gedacht werden könnte.

In ähnlicher Weise wie beim Kohlenstoff lässt sich auch das verschiedene Verhalten der Modifikationen des Phosphors erklären, von denen der weisse Phosphor sehr stark lichtbrechend und durchscheinend ist, der rothe dagegen den Lichtstrahlen in Folge totaler Reflexion den Durchgang verwehrt. Dass gewisse undurchsichtige feste Körper für den Lichtäther entweder gar nicht oder nur in sehr geringem Maasse durchlässig sind, hat Zehnder¹⁾ vor einiger Zeit experimentell nachgewiesen. Man unterscheidet also, je nachdem das Licht mehr oder weniger leicht bzw. vollständig durchgelassen wird: Durchsichtige, durchscheinende und undurchsichtige Körper. Es hat sich die allgemein gültige Regel ergeben, dass durchsichtige Körper für das Licht aber nicht für den elektrischen Strom Leiter sind, und umgekehrt leiten die undurchsichtigen Körper den elektrischen Strom.

1) Zehnder, Wied. Ann. 55, 65, 81.

Da die Lücken zwischen den einzelnen Molekülen und Atomen nicht immer geradlinig verlaufen, einmal infolge der Anordnung, dann aber auch theilweise infolge der Bewegung der Moleküle bzw. Atome, so werden die durch das Licht erregten Aetherwellen entsprechend beeinflusst, sie werden abgelenkt. Die hierdurch bewirkte Brechung des Lichtes ist, wie leicht erklärlich, von der Dichte der betreffenden brechenden Substanz abhängig, d. h. je dichter das Medium, um so grösser die Ablenkung.

Bestimmung der Brechungsexponenten.

Der Brechungsexponent n eines isotropen Mediums ist nach dem Snellius- des Cartes'schen Gesetze $= \frac{\sin i}{\sin r} = \text{konstant} = n$, wobei i der Einfallswinkel und r der Brechungswinkel und n der Brechungsexponent, Brechungsindex oder Brechungskoeffizient ist. Aus der Huyghens'schen Wellenlehre ergibt sich $n = \frac{v_1}{v_2}$, wobei v_1 und v_2 die Lichtgeschwindigkeiten in den beiden Medien darstellen. Setzt man v_1 , die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum oder in Luft $= 1$, so geht die Gleichung über in $n = \frac{1}{v_2}$. In der Bestimmung des Brechungsexponenten haben wir also das Maass für die relative Geschwindigkeit des Lichtes in dem zu untersuchenden Medium.

Die für den Chemiker wichtigen Bestimmungsmethoden des Brechungsexponenten zergliedern sich in zwei Gruppen:

1. die der prismatischen Ablenkung,
2. die der totalen Reflexion.

Die bekannte Firma C. Zeiss¹⁾ in Jena bringt eine ganze Reihe von Instrumenten in den Handel, die alle dem Zwecke dienen sollen, die Bestimmung des Brechungsexponenten flüssiger und fester Körper möglichst rasch und genau auszuführen. Die in Frage kommenden Refraktometer sind verschiedener Konstruktion.

Das Refraktometer nach Pulfrich ist das am meisten benutzte und beruht auf der Messung des Brechungsindex durch Beobachtung des Grenzwinkels der Totalreflexion in einem Körper von bekannter höheren Lichtbrechung, mit dem der zu untersuchende Körper in ebener Fläche zur Berührung gebracht wird. Aus dem mittels Fernrohr und Theilkreis gemessenen Winkel (i), unter dem der Grenzstrahl die Vertikalfäche des Prismas verlässt und dem bekannten Index (N) des Prismas erhält man den Brechungsindex (n) der Substanz mit Hilfe einer Tabelle zu

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 i}.$$

1) Vgl. den Specialkatalog der Firma für Spectrometer u. Refractometer, welchem auch die nachstehend gegebene Abbildung entnommen sind.

Die ältere Konstruktion des Pulfrich'schen Apparates ist von M. Wolz in Bonn zu beziehen, die neuere mit bedeutenden Verbesserungen versehene Konstruktion wird von C. Zeiss in Jena hergestellt

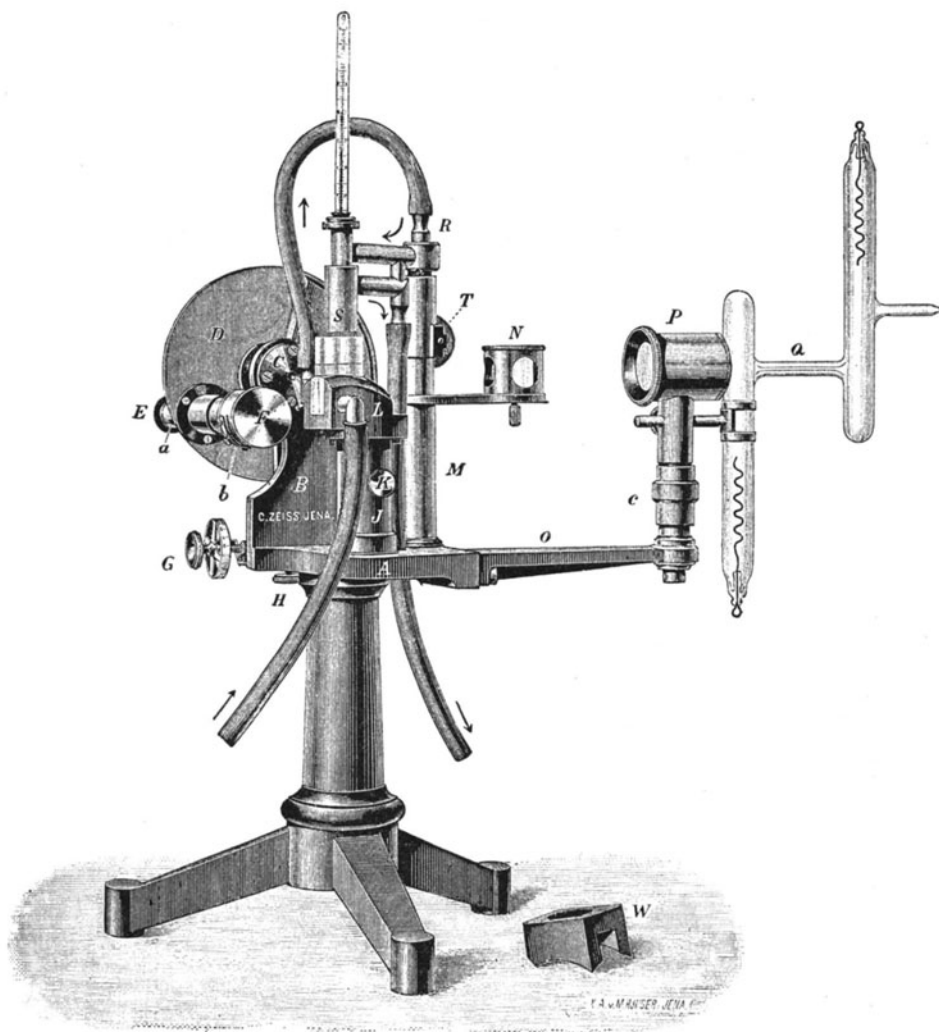


Fig. 51.

und kann für fast alle refraktometrischen und spektrometrischen Untersuchungen verwendet werden, nämlich:

α) Zur Bestimmung der Brechung (nD .) und Dispersion (Differenz der Indices für die Fraunhofer'schen Linien C, D, F und G') durchsichtiger, flüssiger und fester (einfach und doppelt brechender) Körper;

β) zur Untersuchung von Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen bzw. von solchen Körpern, die erst bei höherer Temperatur flüssig werden;

γ) zur Bestimmung der Brechungs- und Dispersionsunterschiede von solchen festen bzw. flüssigen Körpern, die sich in ihrem optischen Verhalten nur wenig von einander unterscheiden (Verwendung des Apparates als Differenzrefraktometer).

Die Genauigkeit der Messung geht bis auf eine Einheit der vierten Decimale für den Brechungsindex und bis auf 1—2 Einheiten der fünften Decimale für die Dispersion und bis auf ebensoviel für alle übrigen Differenzmessungen.

Nebenstehende Fig. 51 giebt den Apparat wieder.

Die Neueinrichtungen bestehen:

α) In einer Beleuchtungsvorrichtung, durch welche die Anwendung des Natriumlichtes und des Lichtes Geissler'scher (H) Röhren, sowie ein schneller Wechsel der beiden Lichtarten ermöglicht wird, und in einer den Zwecken einer rationalen Dispersionsbestimmung Rechnung tragenden Mikrometervorrichtung;

β) in einer eigenartigen Heizeinrichtung, welche bei grösstmöglicher Einfachheit der Handhabung eine vollkommen sichere Untersuchung von Flüssigkeiten bis zu 100° und darüber gewährleistet;

γ) in einem auf Vorschlag des Herrn Prof. Ostwald konstruirten Flüssigkeitsgefäss, durch welches die gleichzeitige Untersuchung von zwei Flüssigkeiten und die direkte Bestimmung der Brechungs- und Dispersionsunterschiede möglich gemacht wird;

δ) in einer dauernd mit dem Okular des Fernrohrs verbundenen Hilfsvorrichtung, durch welches ein schnelles und bequemes Auffinden der Nullpunktslage des Fernrohrs (Prüfung der Stellung des Nonius zum Theilkreise) möglich gemacht ist.

ϵ) in einer vor dem Objektiv des Fernrohrs angebrachten Blendenvorrichtung.

In der Figur sind:

N = Reflexionsprisma, drehbar um

M = Drehungsaxe,

Q = Geissler'sche Röhre,

P = Kondensor,

H = Axialklemme der Mikrometereinrichtung,

G = Messschraube der Mikrometereinrichtung,

L = Hohlkörperfassung für die Erwärmung,

S = Silbernes Gefäss zum Erwärmen der Flüssigkeit,

- T = Zahn und Trieb zum Heben von S,
 W = Holzstück zum Schutze der Flüssigkeit gegen Temperatur-
 änderung,
 K = Schraube zur Justirung der Prismen auf
 I = Hohldreikant auf A angebracht,
 F = Vorrichtung zur Einstellung der Blendvorrichtung mit Hilfe
 der Felder (c),
 a = Fensterchen zur Beleuchtung der Skala.

Abhängigkeit des Brechungsexponenten von Druck und Temperatur.

Obgleich im allgemeinen der ein höheres spezifisches Gewicht aufweisende Körper auch als optisch dichtere Substanz angesehen werden muss, also den grösseren Brechungsexponenten besitzt, finden sich doch auch Ausnahmen. Dagegen ändert sich bei demselben Körper mit Ab- und Zunahme der Dichte durch Veränderungen des Druckes oder der Temperatur auch in entsprechender Weise der Brechungsexponent. Es ist also nothwendig, solche Gleichungen zu finden, die uns den Brechungsexponenten unabhängig von der Dichteänderung durch Druck und Temperatur wiedergeben. Zu dem Zwecke sind verschiedene Formeln aufgestellt worden, die es gestatten, die Refraktionskonstante, d. i. den von dem Einflusse der zufälligen und wechselnden Dichte des Körpers unabhängigen Brechungskomponenten wiederzugeben.

Berechnung der Molekularrefraktion.

Da neben der Brechung auch eine mehr oder weniger weitgehende Dispersion des Lichtes bei dem Durchgang durch ein Medium stattfindet, so würde es eigentlich sich von selbst verstehen, auch die Dispersion mit in Rechnung zu ziehen und demgemäss eine alles umfassende Formel aufzustellen. Selbst wenn man die Dispersion unberücksichtigt lässt und die Molekularrefraktion, d. h. das auf das Molekulargewicht bezogene Brechungsverhältniss, für nur eine bestimmte Lichtart, die rothe Linie des Wasserstoffs oder das Natronlicht, bestimmt, so kommen doch Fälle vor, bei denen sich die Dispersion von einiger Bedeutung zeigt, wenn man in ihrer Konstitution nahestehende Verbindungen mit einander vergleicht.

Eine für alle Fälle gültige Formel, welche Refraktion und Dispersion zugleich umfasst, gibt es nun nicht. Es sind wohl eine ganze Reihe von Formeln hiefür aufgestellt worden, so von Cauchy, Wüllner-Helmholtz, Ketteler, Christoffel, Briot, Christiansen u. a. m.; sie alle haben sich jedoch nicht bei einer eingehenderen Betrachtung be-

währt. Man hat sich deshalb im allgemeinen darauf beschränkt, nur die Refraktion in Rücksicht zu ziehen und zwar speciell nur die für die rothe Wasserstofflinie oder das Natriumlicht geltende. Nur in einigen wenigen Fällen ist auch die Dispersion innerhalb der durch diese beiden Linien gezogenen Grenzen mitherrangezogen worden zur Aufklärung gewisser konstitutiver Einfüsse.

Für die Berechnung der Refraktionskonstante sind nun drei verschiedene Formeln aufgestellt worden.

1. Die von Laplace:

$$\frac{n^2-1}{d} = \frac{4k}{v^2} \quad n = \text{Brechungsexponent.}$$

$v = \text{Geschwindigkeit des Lichtes im Vakuum.}$

$k = \text{Konstante.}$

$d = \text{Dichte.}$

$P = \text{Molekulargewicht.}$

2. Die von Dale und Gladstone:

$$P \frac{n_\alpha - 1}{d} = M_\alpha = \text{Molekularrefraktion.}$$

(M_α zum Unterschied von der folgenden in lateinischer Schrift).

3. Die von H. A. Lorentz (Holland) und L. Lorenz (Dänemark):

$$P \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = \mathfrak{M}_\alpha = \text{Molekularrefraktion.}$$

(zum Unterschied von der vorhergehenden in deutscher Schrift).

Von diesen drei Formeln entsprechen ihrem Zweck, eine von Temperatur und Druck unabhängige Konstante zu liefern, nur die beiden letzteren, indem die Laplace'sche Formel beim Uebergang vom Flüssigkeits- in den Gaszustand, sowie auch bei Dichteänderungen von Flüssigkeiten nicht zutrifft.

Bei der Prüfung der beiden anderen Formel dagegen hat sich Folgendes¹⁾ ergeben:

a) „Bei Temperaturerhöhung ohne Wechsel des Aggregatzustandes ergeben beide Formeln leidliche Konstanz; die Abweichungen sind bei beiden ziemlich gleicher Ordnung; fast stets zeigt die n -Formel mit steigender Temperatur fallende, die n^2 -Formel mit steigender Temperatur steigende Werthe.“

b) „Geht ein flüssiger Körper in den Gaszustand über, so zeigen die Refraktionskonstanten für beide Zustände, berechnet nach der n^2 -Formel, übereinstimmende Werthe meist bis in die dritte Decimale; berechnet hingegen nach

1) Vgl. Graham-Otto, Lehrbuch d. Ch. Abth. III E. Rimbach, Ueber die Beziehungen zwischen Lichtbrechung und chemischer Zusammensetzung der Körper, welcher Arbeit nachstehende Sätze entnommen sind.

der n -Formel, für Intervalle von 20—100°, Abweichungen bis in die zweite Decimale. Die n -Formel ergiebt auch hier stets abnehmende Werthe bei steigender Temperatur, das Vorzeichen der nach der n^2 -Formel erhaltenen Differenzen wechselt unter Umständen.“

c) „Beim Uebergang eines festen Körpers in den flüssigen Zustand scheint die Gladstone'sche Formel bessere Resultate zu liefern.“

d) „Bei Gemengen liefert die Gladstone'sche Formel bei weitem übereinstimmendere Resultate als die Lorenz'sche.“

e) „Werden die Aenderungen der Dichte durch Druck bewerkstelligt, so zeigt die Gladstone'sche Formel sich der Lorenz'schen überlegen.“

Beide Formeln werden zur Berechnung der Molekularrefraktion hauptsächlich angewendet.

„Die Messung des Brechungsexponenten kann bis auf eine Einheit der vierten Decimale genau erfolgen, das gleiche gilt von der Dichte. Demgemäss setzt Landolt¹⁾ nach seinen Erfahrungen, indem er die grössten Differenzen zu Grunde legt, welche bei Untersuchung der gleichen Substanz von verschiedenen Darstellern und Beobachtern gefunden wurden, den maximalen Fehler von

$$\frac{n_\alpha - 1}{d} \text{ auf } \pm 0,004, \text{ von } \frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \text{ auf } \pm 0,0027.$$

Der Werth der Molekularrefraktion, der proportional P steigt, würde danach mit einer Unsicherheit behaftet sein bei dem Molekulargewicht

von	100	200	300
für $M\alpha$	0,40	0,80	1,02
für $M\alpha$	0,27	0,54	0,81.“

Für feste Körper gelten nur bei den isotropen Körpern die obigen Formeln, bei den anisotropen dagegen muss man dieselben in entsprechender Weise abändern. Die optisch einaxigen Krystalle zeigen zwei Brechungsexponenten, o und e , für den ordinären und den extraordinären Strahl, die optisch zweiaxigen dagegen besitzen drei Hauptbrechungsindices (α , β , γ). Gewöhnlich benutzt man zur Berechnung des mittleren Brechungsexponenten n_M das geometrische Mittel, und zwar ist dies nach Dufet

$$(1) \quad n_M = \sqrt[3]{o^2 e} \quad (2) \quad n_M = \sqrt[3]{\alpha \beta \gamma} \text{ oder vereinfacht}$$

$$(1a) \quad n_M = \frac{1}{3} (2o + e) \quad (2a) \quad n_M = \frac{1}{3} (\alpha + \beta + \gamma).$$

1) E. Landolt, Pogg. Ann. **123**, 601, 1864; Liebig's Ann. **213**, 96, 1882.

Die Gladstone'sche Formel nimmt alsdann folgende Gleichung an:

$$\frac{n-1}{d} \quad (20 + e - 3) \frac{1}{3d} \quad (\alpha + \beta + \gamma - 3) \frac{1}{3d}$$

für reguläre, für optisch einaxige, für optisch zweiaxige Krystalle.

Weitere Formeln sind infolge der doch öfter zu Tage tretenden Unzulänglichkeit der beiden vorhergehenden noch von Ketteler und von v. Obermayer aufgestellt worden.

Die Formel von Ketteler¹⁾

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

ist von Schütt²⁾ an Kochsalzlösungen geprüft worden und eignet sich nach diesem Forscher am besten zur Darstellung der spezifischen Refraktion des Chlornatriums und seiner Lösungen.

E. Matthiesen³⁾ fand, dass sich noch besser wie die Ketteler'sche Formel diejenige von v. Obermayer

$$\frac{n_p - n_1}{p d} = \text{konst.}$$

den Beobachtungen anpasst, wobei n_p den mittleren Index einer p-procentigen Lösung und n_1 den Index des destillirten Wassers bedeutet.

M. Rudolphi⁴⁾ hat diese Formeln in Wasser, Alkohol, sowohl hinsichtlich der Molekularrefraktion als auch der Molekulardispersion geprüft und gefunden, dass keine der Formeln der andern an Tauglichkeit überlegen sei.

Auch bestätigt sich, was schon Brühl bemerkt hat, dass nicht ausnahmslos dasjenige Medium das geeignetste zur Ermittlung der wahren Molekularrefraktion und -dispersion eines Körpers sei, welches dem gelösten Körper optisch am nächsten stehe.

Von den Lösungsmitteln des Chloralhydrats steht das Toluol demselben optisch am nächsten; trotzdem ergeben sich bei diesen Lösungen die abweichendsten Molekularrefraktionen für das feste Chloralhydrat. Dieser Einfluss des Lösungsmittels kann also sehr gross sein.

Man kann nicht behaupten, eine für ein und dasselbe Lösungsmittel allgemein und durchaus gültige Formel gefunden zu haben und demgemäss noch mit viel weniger Recht diese Behauptung auf alle Lösungsmittel ausdehnen. Ob dies überhaupt erreichbar ist, kann vorerst als fraglich angesehen werden, da sich eben verschiedene Einflüsse nicht durch eine allgemein gültige Formel ausdrücken lassen, indem ihre Grösse eine allzu wechselnde ist.

1) F. Ketteler, Theor. Optik. Braunschweig 1885.

2) Schütt, Zeitschr. physik. Ch. 5, 349, 1890.

3) E. Matthiesen, Inaug. Dissert. Rostock, 1892.

4) M. Rudolphi, Die Molekularrefraktion fester Körper in Lösungen u. s. w. Habilitationsschrift, Darmstadt 1900.

Refraktionskonstante und Konstitution.

Während die Dispersion eine von der Konstitution in hohem Maasse abhängige Grösse ist, zeigt die Refraktionskonstante sich in viel weitgehendem Maasse von der Molekulargrösse abhängig, sie besitzt also einen viel ausgesprochenen additiven Charakter, obgleich sich auch hier konstitutive Einflüsse recht oft geltend machen.

Auf diese Weise ist es möglich geworden, für eine grosse Zahl von Verbindungen den für die einzelnen Gruppen bezw. Atome zu berücksichtigenden Antheil der Refraktionskonstante zu bestimmen. Indem man die Refraktionskonstante nicht auf die Gewichtseinheit, bezieht, sondern auf das Molekulargewicht, erhält man die Molekularrefraktion. Aus dieser wiederum lässt sich, indem man analog konstituirte Verbindungen mit einander vergleicht, der auf das einzelne Atom kommende Antheil, die Atomrefraktion berechnen, entsprechend dem von Landolt eingeführten Modus, wobei man annimmt, dass die Refraktionskonstante eine streng additive Grösse ist.

Man kann auch dem Beispiele Eykman's folgen, der die Refraktionskonstante in die den einzelnen Gruppen zukommenden Antheile zerlegt oder demjenigen von Schröder, welcher speciell bei den Fettkörpern die Molekularrefraktion in eine Anzahl unter sich gleicher Theilrefraktionen zerlegt. Hierbei kommt jedem Atom eine solche Theilrefraktion, Refraktionsstere genannt, zu. Hiervon ausgenommen ist der Carbonylsauerstoff, welchem zwei Refraktionsstere zuertheilt werden. Diese Eintheilung beruht auf der Beobachtung, dass die Gruppe $C=O$ dieselbe molekulare brechende Kraft besitzt wie CH_2 , denn die gesättigten Alkohole haben die gleiche Refraktion wie die entsprechenden Säuren.

Folgen wir der von Landolt angewandten Berechnungsweise, so ergeben sich folgende allgemein giltige Resultate, die durch die Untersuchungen von Landolt, Gladstone, Brühl, Kanonnikoff, Schrauf, Le Blanc, Nasini, Eykman u. a. m. festgestellt worden sind.¹⁾

1. „Die Brechungsindices der Glieder homologer Reihen nehmen bei den Fettkörpern mit steigender Anzahl der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome zu.“ (Landolt).

2. „Die Molekularrefraktion nimmt für die Zusammensetzungsdifferenz CH_2 um eine ziemlich konstante Grösse zu. Für CH_2 kann im Mittel das Inkrement von $M\alpha = 7,60$, von $M\alpha = 5,56$ gesetzt werden.“ (Landolt).

„Die Differenz für das Inkrement CH_2 bleibt nicht gleich; sie wird umso kleiner, je mehr die Zahl der C- und H-Atome in den Gliedern wächst.“ (Landolt).

1) Ich folge auch hier im wesentlichen der Arbeit von E. Rimbach (l. c.).

3. „Bei den Olefinen und Benzolderivaten zeigt das spezifische Brechungsvermögen mit steigendem Molekulargewicht nicht immer ständige Zunahme, sondern unter Umständen auch Abnahme.“ (Landolt und Gladstone).

„Das Molekularbrechungsvermögen weist bei diesen Körpern im allgemeinen ein etwas höheres Inkrement für einen Zuwachs von CH_2 auf (Gladstone).“

4. „Die Atomrefraktion des Sauerstoffs ist variabel, je nachdem Hydroxyl- oder Carbonylsauerstoff vorliegt (J. W. Brühl) oder wenn er mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verknüpft ist (Conrady).“

$\text{O}'': r_\alpha = 3,4$	$w_\alpha = 2,33$
$\text{O}': r_\alpha = 2,75$	$w_\alpha = 1,51$
$\text{O} < -$	$w_\alpha = 1,655$

5. „Die Kohlenstoffdoppelbindung übt einen hervorragenden Einfluss aus. Man muss bei Berechnung der Molekularrefraktion aus den Atomrefraktionen, falls der Körper n Doppelbindungen enthält, dem gefundenen Werthe die Konstante $n = 1,84$ hinzufügen (Brühl).“

6. „Der Zuwachs für die dreifache Bindung liegt etwas höher als für die Doppelbindung (Brühl).“

7. Kettenförmige oder ringförmige Bindung bedingen keinen Unterschied der Molekularrefraktion, wohl aber Kernbildung (Brühl).“

8. „Aromatische Verbindungen zeigen häufig Abweichungen von diesen Regeln, die nach Brühl in erster Linie einer ungewöhnlichen Dispersion, welcher die abnorme Refraktionssteigerung zuzuschreiben ist, zeigen.“

9. „Das Inkrement für eine Doppelbindung in der Seitenkette bei aromatischen Verbindungen zeigt eine leidliche Konstanz und beträgt mit ziemlicher Annäherung $= 1,84$, wenn

a) die Dispersion der Substanz diejenige des Zimmtalkohols nicht überschreitet,

b) die Anzahl der Doppelbindungen nicht zu gross ist (Brühl).“

10. „Die Atomrefraktion für die Halogene hat sich ergeben aus Na , ein Mittel für Cl zu 6,014, für Brom zu 8,863, für Jod zu 13,808 (Brühl).“

11. „Sättigungsisomere Stickstoffverbindungen besitzen, ganz analog den bei Kohlenstoffkörpern gemachten Erfahrungen niemals auch nur annähernd gleiches Refraktions- und Dispersionsvermögen.“

12. „Stellungsisomere Körper haben bei Kohlenstoffverbindungen durchschnittlich gleiche oder fast gleiche Refraktion, bei Stickstoffverbindungen trifft dies nicht zu.“

13. „Isospektrisch, d. h. von gleichem Brechungs- und Dispersionsvermögen, sind Ketoxime, Aldoxime und Aldoximsauerstoffäther, ferner die zweigisomeren Amine. (Butyl- und Isobutylamin, Diäthylamin und Methylpropylamin, Toluidine und Xylidine).“

14. „Heterospektrisch sind kernisomere Amine und Nitrile, bei denen der Stickstoff in einem Falle mittelbar, im anderen Falle unmittelbar mit dem aromatischen Kern verbunden ist. (Benzylamin und Toluidine, Chinolin und Isochinolin). Derjenige Körper, bei welchem die Amin- oder Cyangruppe direkt dem Benzolkern anhängt, zeigt immer den höheren Werth.“

„Ebenso sind heterospektrisch stammisomere Amine, d. h. solche, in denen die Anzahl der bei dem Stickstoff verbliebenen Stammwasserstoffatome eine verschiedene ist. ($C_3H_7NH_2$ und CH_3 , C_2H_5NH , $(CH_3)_3N$).“

15. „Für die Atomrefraktion des Stickstoffs in einfacher Bindung schwankt der Werth

für w_α von 2,3—4,1, für w_{Na} von 2,4—4,9,

bei doppelt gebundenem Stickstoff:

für w_α von 3,7—4,1, für w_{Na} von 3,86—4,10,

bei dreifach gebundenem Stickstoff:

für w_α von 2,31—3,92, für w_{Na} von 2,45—3,94.

16. „Für Schwefel zeigt sich die Atomrefraktion bei aliphatischen Verbindungen konstant, bei den aromatischen Körpern zeigt sich die bekannte Abweichung. Thiophen und Chlorschwefel verhalten sich abweichend. Schwefel-doppelbindung bewirkt ebenfalls eine Steigerung, ebenso eine Verknüpfung der Schwefelatome unter sich.“

17. „Selen und Phosphor verhalten sich vielfach ähnlich wie Schwefel.“

18. Die Metalle und auch die Metalloide wie Sb weisen in organischen Verbindungen einen viel höheren Werth der Atomrefraktion auf als in den Halogeniden oder Salzen.“

Zum Schlusse sei noch darauf hingewiesen, dass J. W. Brühl auch bei einer Anzahl von Verbindungen die Dispersion eines kleinen Theils des Spektrums von $w_\alpha - w_{Na}$ mit in Rechnung gezogen hat und dadurch eine etwas intensivere Behandlung des Gesamtverhaltens ermöglicht hat. Demgemäss konnte z. B. die Eintheilung der Stickstoffverbindungen in isospektrische, d. h. solche von gleichem Brechungs- und Dispersionsvermögen, und in heterospektrische erfolgen.

Während Gladstone als Maass der Dispersion die Differenz zwischen den für zwei möglichst auseinander liegende Sonnenlinien (A und H) bestimmten, nach seiner Formel berechneten Refraktionskonstanten, also den Ausdruck

$$\frac{n_H - 1}{d} - \frac{n_A - 1}{d} = \frac{n_H - n_A}{d}$$

benutzt, verwendet Brühl unter Zugrundelegung der Lorenz'schen Formel den analogen Ausdruck

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

Das kleinere Intervall der beiden Wasserstofflinien $H_\gamma - H_\alpha$ ist der leichteren Bestimmung halber gewählt.

Ich gebe noch folgende Zusammenstellung der für die Atomrefraktion von den verschiedenen Forschern für die einzelnen Atome gefundenen Werthe:

		Gladstone's Formel			Lorenz-Lorentz's Formel				Dispersion. Brühl-Lorenz's-Formel.	
		r_α	r_A	r_D	w_α	w_α	w_A	w_D		$w_\gamma - w_\alpha$
		Landolt	Zecheimi	Landolt	Brühl	Landolt	Conrady	Brühl		
Kohlenstoff einfach gebunden	C'	5,00	4,86	4,71	2,48	2,365	2,43	2,501	0,039	
Wasserstoff	H	1,30	1,29	1,47	1,04	1,103	1,02	1,051	0,036	
Hydroxylsauerstoff	O'	}2,80	2,71	2,65	1,58	1,656	1,56	1,683	0,019	
Aethersauerstoff	O<									
Karbonsäure	O''	3,40	3,29	3,33	2,34	2,328	2,29	2,287	0,086	
Chlor	Cl	9,79	9,53	10,05	6,02	6,014	5,89	5,998	0,176	
Brom	Br	15,34	14,75	15,34	—	8,863	—	8,927	0,348	
Jod	J	24,87	23,55							25,01
Aethylenbindung	≡	2,4	2,0	2,64	1,78	1,836	1,59	1,71	(0,23)	
Acetylenbindung	≡	—	—	—	—	2,22	—	—	(0,19)	

Vermittelt dieser Atomrefraktionen kann, falls die empirische Formel eines Körpers bekannt ist, für eine grosse Zahl von Verbindungen die Molekularrefraktion derselben durch einfache Summirung berechnet werden.

Einzelne Gruppen.

Für die Stickstoffverbindungen hat J. W. Brühl¹⁾ folgende Zusammenstellung der spektrischen Konstanten der charakteristischsten Atomgruppen gegeben:

¹⁾ J. W. Brühl, Ber. **26**, 806, 2508, 1893; **28**, 2388, 2393, 2399, 1895; **30**, 158, 162, 816, 1897; **31**, 1350, 1898.

Verbindung.	Atom oder Gruppe.	w_{α} .	$w_{N\alpha}$.	$w_{\gamma} - w_{\alpha}$.
Molekularer Stickstoff,	Stickstoffatom	—	2,21	—
Ammoniakgas,	„	2,32	2,50	0,07
Hydroxylamin,	„	2,35	2,51	0,07
Hydrazine,	Stickstoffatom in der Gruppe NH_2	2,32	2,47	0,09
Primäre aliphatische Amine	Stickstoffatom	2,31	2,45	0,07
Sekundäre aliphatische Amine	„	2,60	2,65	0,14
Sekundäre aliphatische Amide,	Stickstoffatom			
	$\text{HN} \begin{array}{l} \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$	2,24	2,27	0,09
Tertiäre aliphatische Amine,	Stickstoffatom	2,92	3,00	0,19
Tertiäre aliphatische Amide,	Stickstoffatom			
	$(-\text{C}-)_2\text{N}-\text{CO}$	2,64	2,71	0,20
Dialkylnitrosamine,	Gruppe N_2O	7,93	8,06	0,59
Stickoxydulgas,	N_2O	—	7,58	—
Dialkylnitrosamine,	Gruppe NO	5,33	5,37	0,47
Alkylnitrite,	Nitrosogruppe NO	5,86	5,91	0,34
Stickoxydgas,	NO	—	4,47	—
Inkrement der Alkylnitrite gegenüber den Nitroalkylen: $\text{RO}-\text{N}=\text{O}-\text{R}$	}	0,77	0,77	0,08
$-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} (\text{N.O})-(\text{N.O.})$				
Inkrement der Diazoverbindung, im Diazoessigester AN und Diazobenzolimid,	}	3,38	3,13	0,70
Alkylnitramine, Dialkylnitro- amine u. Alkylnitrourethane,				
Alkylnitramine, Dialkylnitro- amine u. Alkylnitrourethane,	Gruppe N_2O_2	9,81	9,94	0,63
	Gruppe NO_2	7,47	7,51	0,52
Nitroalphyle,	Gruppe NO_2	7,16	7,30	0,94
Nitroparaffine,	Gruppe NO_2	6,65	6,72	0,25
Alkylnitrite,	Gruppe NO_2	7,37	7,44	0,33
Alkylnitrate,	Gruppe NO_2	7,55	7,59	0,31
Salpetersäure,	Gruppe NO_2	7,36	7,35	0,29
Alkylnitrate,	Gruppe NO_3	9,02	9,10	0,31
Salpetersäure,	Gruppe NO_3	8,84	8,95	0,30

Aus diesen Ergebnissen lassen sich nach Brühl folgende Konstitutionsbeweise ableiten:

1. Dem Stickstoff im Ammoniak, Hydroxylamin, in den primären Alkylaminen und in der Amidogruppe der substituirten Hydrazine kommen die nämlichen spektrischen Atomkonstanten zu, wie dem Stickstoff des Hydrazins.

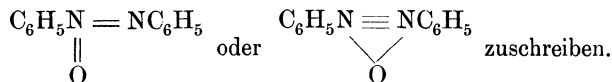
2. Die spektrischen Konstanten des Stickstoffs sekundärer und tertiärer Amide sind etwas kleiner als diese Konstanten sekundärer und tertiärer Amine; hinsichtlich primärer Amine fehlt noch das Beobachtungsmaterial. Da die tertiären Amine grössere Stickstoffkonstanten aufweisen, als sekundäre und diese grössere als primäre, so ergibt sich, dass die Oxydation eines mit Stickstoff direkt vereinigten Restes CH_2 zu CO (Uebergang von Amin in Amid) einen ähnlichen optischen Effekt ausübt, wie die Verminderung der Anzahl mit dem Stickstoff unmittelbar verbundener Kohlenstoffatome.

3. Das Stickoxyd zeigt ein geringeres Refraktionsvermögen als die Nitrosogruppe NO in den Dialkylnitrosaminen und Alkylnitriten, was aller Wahrscheinlichkeit nach mit der unvollständigen Bethätigung der Valenz des Stickstoffs im Stickoxyd zusammenhängt.

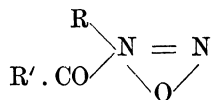
4. In der Nitrosogruppe $\text{N}=\text{O}$ der Alkylnitrite ergeben sich für die sog. Doppelbindung zwischen Stickstoff und Sauerstoff optische Inkremente, welche derjenigen der Carbonylbindung $\text{C}=\text{O}$ sehr nahe kommen. Ungefähr denselben Refraktionszuwachs hat der Uebergang vom dreiwertigen Amin- in fünfwerthigen Ammonium-Stickstoff zur Folge. In Bezug auf Dispersion liegen noch keine Beobachtungen bei Ammoniumverbindungen vor.

5. Der Diazoverbindung im Diazoessigester und Diazobenzolimid, welche als sogenannte Doppelbindung zwischen den Stickstoffatomen gilt, kommen spektrische Inkremente zu, welche diejenigen der Aethylenbindung $\text{C}=\text{C}$ noch weit überschreiten.

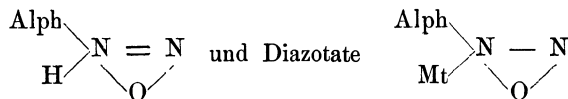
6. Das Azoxybenzol hat sich als zu den Diazoverbindungen gehörig erwiesen, und man darf ihm die Konstitution



7. Auch die sog. Nitrosacylamine verhalten sich als Diazoverbindungen, denen am wahrscheinlichsten die Struktur

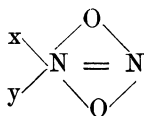


zukommen dürfte. Demselben Typus scheinen auch die normalen Diazalphyle



anzugehören, deren Uebergang in die stabilen Isoverbindungen auf der Bildung der Hydroxylformen $\text{Alph. N} = \text{N} = \text{OMt}$ und $\text{Alph. N} = \text{N} - \text{OH}$ beruhen könnte.

8. Die Alkylnitramine, Dialkylnitramine und Alkylnitrourethane zeigen, sowohl in bezug auf die Gruppe N_2O_2 wie NO_2 annähernd gleiche Konstanten. Die wahrscheinlichste Konstitution für alle diese Körper ist ausgesprochen durch eine Kombination von fünfwerthigem und dreiwerthigem Stickstoff mit ausschliesslich einfach gebundenem Sauerstoff, wie solche durch das Strukturschema



dargestellt wird, in welchem x und y Alkyle, Acyle oder Wasserstoff sein können.

9. Durch den Vergleich der Nitrokohlenwasserstoffe mit den Alkylnitriten, für welche die Konstitution $\text{R} - \text{O} - \text{N} = \text{O}$ angenommen wurde,

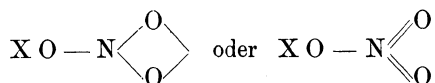
hat sich die Struktur der erstgenannten Körper zu $\text{R} - \text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ fest-

stellen lassen und zwar sowohl für die aliphatischen wie auch für die aromatischen Nitrokohlenwasserstoffe.

Die Metallnitrite dürfen als mit den Alkylnitriten gleich konstituiert werden. Für die Synthese der Nitroalkyle und Alkylnitrite mittels der Metallnitrite und für den quantitativen Verlauf dieses Vorganges hat sich eine einfache Erklärung ergeben. Ebenso konnte gezeigt werden, weshalb die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit konc. Salpetersäure in der Kälte, dagegen die Paraffine nur mit ganz verdünnter Salpetersäure in der Hitze Nitroverbindungen liefern.

10. Für die freie salpeterige Säure in Lösungen ist die Formel $(\text{HO})_3\text{N}$ mindestens ebenso wahrscheinlich wie die gleich hypothetische Zusammensetzung HONO .

11. Für die Salpetersäure, ihre Ester und Salze ist keine der bisher gebräuchlichen Strukturformeln



zulässig. Die den Thatsachen allein entsprechende Konstitution wird durch die Formel $\text{X O} - \text{O} - \text{N} = \text{O}$ ausgedrückt. Für die Säure selbst dürfte es als wahrscheinlich anzunehmen sein, dass ein sehr lockeres Molekulargefüge vorliegt, in welchem der Wasserstoff, um den Komplex NO_3 rotirend, mit allen drei Sauerstoffatomen abwechselnd in Beziehung

tritt, wie sich durch obige Strukturformel als Rotationsphase gedacht, ausdrücken lässt.

12. Das Stickoxydul und der molekulare Stickstoff haben überhaupt keine Strukturformel.

Das Refraktions- und Dispersionsvermögen des Siliciums in seinen Verbindungen hat G. Abati¹⁾ behandelt.

Für das Brechungsvermögen einiger Kohlenwasserstoffe mit kondensirten Benzolkernen fand A. Chilesotti²⁾ in der Benzol-lösung für H α -Licht folgende Molekularbrechungsvermögen:

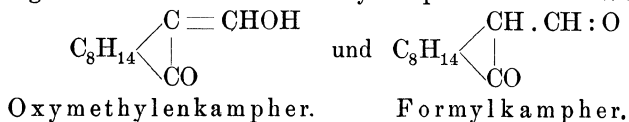
	$(n - 1) M v$		$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} M v$	
	beob.	ber.	beob.	ber.
Dibenzyl,	103,83	102,60	59,59	59,06
Stilben,	115,43	102,40	65,44	59,66
Tolan,	111,70	99,64	62,07	58,02
Anthracen,	109,34	97,40	61,15	55,80
Phenanthren,	110,70	99,80	61,59	57,58
Reten,	145,12	130,20	80,64	75,82
Fluoren,	98,30	92,40	55,28	53,32.

Als Atomrefractionen wurden bei den betreffenden Werthen zu Grunde gelegt:

	C	H	Doppelbindung.
n-Formel,	5,00	1,30	2,40
n ² -Formel,	2,48	1,04	1,78.

Bei der Berechnung sind die Doppelbindungen zu Grunde gelegt; die betreffenden Werthe zeigen wenig Uebereinstimmung mit den beobachteten. Nimmt man dagegen an, dass statt der Doppelbindungen Centralbindungen vorhanden sind und setzt für jede derselben den Werth 1,46 in die n-Formel resp. 0,895 in die n²-Formel, so stimmen die berechneten Werthe mit den beobachteten weit besser überein.

Für den Oxymethylenkampher stellte J. W. Brühl³⁾ mit Hilfe der Bestimmung der Refraction fest, dass demselben, entsprechend der Annahme Claisen's, die Enolform zukomme, während eine Umwandlung in die Aldoform des Formylkampher in keiner Weise gelingt:

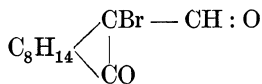


¹⁾ G. Abati, Zeitschr. physik. Ch. **25**, 353, 1898.

²⁾ A. Chilesotti, Gazz. chim ital. **30**, I, 149, 1900; Ref. Zeitschr. physik. Ch. **35**, 113, 1900.

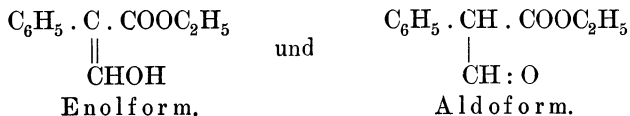
³⁾ J. W. Brühl, Zeitschr. physik. Ch. **34**, 31, 1900.

Anders liegt die Sache indes bei einem Bromprodukt, dem nach Aschan und Brühl die Aldoform zukommt:



Diese Formel entspricht dem chemischen und dem optischen Verhalten.

Weitere Betrachtungen betreffen die Umwandelbarkeit der beiden Formen des von W. Wislicenus entdeckten Formylphenylessigesters:



Die Enolform besteht in Chloroform, Methylal, Benzol u. s. w., die Aldoform in alkoholischer Lösung.

Lichtbrechungsvermögen und Aggregatzustände bezw. Lösung.¹⁾

Bezeichnet man mit r die spezifische Refraktion einer Substanz in gasförmigem Zustand, mit r_1 die im flüssigen, so ergibt sich die Beziehung $\frac{r}{r_1} = \text{konst.}$ Der Werth der Konstante ist gleich dem Zahlenwerthe für das spec. Gewicht desjenigen Stoffes, welcher als Einheit zur Bestimmung der Gasdichte gewählt worden ist. Ist Wasser die Einheit, so erhält die Konstante den Werth 1. Es lässt sich also die spezifische Refraktion eines Körpers im gasförmigen Zustande aus der im flüssigen und umgekehrt berechnen. Schreibt man nun die obige Formel in ihrer ausführlichen Gestalt, so lautet sie:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} : \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} = d : d_1.$$

Nach der elektromagnetischen Lichttheorie ist nun $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ gleich dem Bruchtheil v des Gesamtvolums, welcher von der ponderablen Materie eingenommen wird. Es folgt hieraus:

$$\frac{v}{v_1} = \frac{d}{d_1},$$

d. h. das Verhältniss der wahren Volumina im gasförmigen oder flüssigen Zustande ist dem Verhältnisse der Dichte gleich.

¹⁾ S. Kanonnikoff, Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. (8), **30**, 965, 1898; Ref. Zeitschr. physik. Ch. **129**, 752, 1899.

Nach den Untersuchungen von W. J. Pope¹⁾, sind die Molekularrefraktionen fester Salze in der Hauptsache die Summen bestimmter sog. Atom- oder Aequivalentreflexionen. Die von Pope von 115 Salzen berechnete Molekularrefraktion stimmt mit den Beobachtungen meist sehr gut überein, nur in zwei Fällen beträgt die Differenz 3 0/0.

Ueber die Brechungsexponenten verdünnter Lösungen hat W. Hallwachs²⁾ gearbeitet. Hierbei zeigt sich ein unzweifelhafter Parallelismus zwischen der Aenderung der molekularen Brechung und der elektrischen Leitfähigkeit.

Ueber die Molekularrefraktion und Dispersion äusserst verdünnter Salzlösungen hat D. Dijken³⁾ Untersuchungen angestellt.

Refraktionskonstante und Dissociation.

Die Untersuchungen von Le Blanc⁴⁾ über die Beziehungen zwischen Refraktionskonstante und Dissociation ergaben, dass die Stärke der Brechung mit höherem Dissociationsgrade zunimmt und mit steigender Concentration bei einer und derselben Säure infolgedessen geringer wird. Für Salze konnte ein derartiger Nachweis bis jetzt nicht erbracht werden. Die Ansicht, dass den Wasserstoffionen ein grösseres Brechungsvermögen als dem in der nichtdissociirten Molekel vorhandenen Atom zugeschrieben werden muss, konnte durch neue Messungen⁵⁾ bestätigt werden. Für die OH-Gruppe konnte ein gleicher Unterschied nicht nachgewiesen werden. Der Werth für das Brechungsvermögen eines einzelnen Ions konnte auf zwei unabhängigen Wegen in befriedigender Uebereinstimmung berechnet werden.

Ueber die Aenderung der Brechungskoeffizienten bei der Neutralisation, der Bildung und Verdünnung von Lösungen haben ferner gearbeitet G. Tammann⁶⁾, W. Ostwald⁷⁾, W. Hallwachs⁸⁾, Quincke⁹⁾, Röntgen¹⁰⁾, Röntgen und Zehnder¹¹⁾.

Anomale Dispersion.

Unter anomaler Dispersion versteht man die Erscheinung, dass beim Durchgang von weissem Lichte durch die betreffenden Körper, welche

1) W. J. Pope, Zeitschr. physik. Ch. **28**, 113, 1897.

2) W. Hallwachs, Wied. Ann. **47**, 380, 1892.

3) D. Dijken, Zeitschr. physik. Ch. **24**, 81, 1897.

4) M. Le Blanc, Zeitschr. physik. Ch. **4**, 553, 1889.

5) M. Le Blanc u. P. Rohland, *ibid.* **19**, 261, 1895.

6) G. Tammann, Zeitschr. physik. Ch. **21**, 537, 1897.

7) W. Ostwald, Journ. pr. Ch. (2), **18**, 328, 1878.

8) W. Hallwachs, Wied. Ann. **53**, 1, 1894; **47**, 1, 1892.

9) F. Quincke, *ibid.* **19**, 431, 1883.

10) Röntgen, *ibid.* **44**, 49, 1891.

11) Röntgen u. Zehnder, *ibid.* **34**, 91, 1888.

diese Anomalie zeigen, die Reihenfolge der Farben im Spektrum nicht mehr die gewöhnliche ist, sondern dass je nach den Verhältnissen die eine oder andere Farbe stärker gebrochen erscheint.

Die anomale Dispersion spielt eine grosse Rolle bei den Untersuchungen über die Bestimmung des Brechungsexponenten, indem man z. B. verschiedene Verhältnisswerthe erhält, wenn man gelbes Natriumlicht oder ein anderes Licht zu Grunde legt.

Anomale Dispersion von Farbstoffen¹⁾.

„Die in einem Hohlprisma eingeschlossene, concentrirte Lösung des Fuchsins bietet, wie zuerst Christiansen gezeigt hat, die auffallende Erscheinung, dass in dem Spektrum des durch die Lösung gebrochenen Lichtes die Reihenfolge der Farben eine ganz andere ist, als wir bei gewöhnlichen durchsichtigen Substanzen beobachten. Statt der bekannten Skala: roth, orange, gelb, grün, blau, indigo, violett beobachtet man die folgende: zuerst blau, dann indigo, violett und ein Theil des Grün durcheinander gemischt, darauf grün, roth, orange, gelb. Diese Erscheinung zeigt, dass der Brechungsindex nicht, wie etwa bei dem Glase, mit abnehmender Wellenlänge wächst, sondern dass die sog. Dispersionskurve eine von der gewöhnlichen sehr abweichende Form haben muss. Die Untersuchungen von Kundt haben weiter gezeigt, dass viele Substanzen, welche einzelne Strahlengattungen stark absorbiren, ein gleiches Verhalten zeigen. Insbesondere sind dies dem Fuchsin ähnliche, organische Farbstoffe, die metallischen Glanz und eine sog. Oberflächenfarbe aufweisen. Die Oberflächenfarbe entsteht dadurch, dass diese Farbstoffe einzelne Strahlengattungen stärker reflektiren als die anderen. Für dieselben Spektralfarben haben ferner diese Farbstoffe ein Absorptionsvermögen, welches an Stärke dem der Metalle nahezu gleich kommt; d. h. sie sind für diese Farben schon in sehr dünnen Schichten vollständig undurchsichtig. So kommt es, dass das Fuchsin im durchgehenden Lichte roth, im reflektirten goldgelb aussieht.“

„Kundt, der sämtliche Substanzen nur in Form von Lösungen untersuchte, hat folgendes Gesetz dieser anomalen Dispersion aufgestellt:

Zeigt ein Körper im durchgehenden Lichte starke Absorptionsstreifen, so nimmt der Brechungsindex stark zu, wenn man vom rothen Ende des Spektrums her einem Streifen sich nähert. Bei Annäherung vom violetten Ende her nimmt der Brechungsindex stark ab. Dabei werden die Strahlen grösserer Wellenlänge, die vom rothen Ende aus vor dem Absorptionsstreifen liegen, stärker abgelenkt als die Strahlen kürzerer Wellenlänge hinter dem Streifen.“

1) Vgl. A. Pflüger. Wied. Ann. **56**, 417, 1895; Naturw. Rundsch. **11**, 56, 1896.

„Dies Gesetz ergibt sich als nothwendige Folge sowohl aus der älteren elastischen Theorie, die von Sellmeier und Helmholtz zur Erklärung der anomalen Dispersion aufgestellt worden ist, als auch aus der von Helmholtz 1893 veröffentlichten elektromagnetischen Dispersionstheorie. Beide Theorien gründen sich auf die Annahme, dass die Brechung und Dispersion wesentlich bedingt sei durch das Mitschwingen der Körpermoleküle. Dabei ist die Absorption als ein Energieverlust aufzufassen, der durch einen der Reibung ähnlichen Vorgang entsteht.“

„Unzweifelhaft ist die Methode, den Brechungsindex aus der prismatischen Ablenkung zu bestimmen, die einfachste und sicherste. Um diese Methode für feste, stark absorbierende Substanzen anwenden zu können, ist es nöthig, Prismen derselben von so geringer Dicke herzustellen, dass sie für alle Spektralseiten hinreichend durchsichtig sind. Kundt gebührt das Verdienst, zuerst die Gangbarkeit dieses Weges erkannt zu haben. Es gelang ihm aus den Metallen Gold, Silber, Eisen, Kobalt und andere derartige Prismen auf elektrolytischem Wege zu verfertigen und mittels einer einwandfreien Methode die vielumstrittene Frage nach den Brechungsindices der Metalle endgiltig zu lösen. A. Pflüger ist ihm auf diesem Wege gefolgt und hat nach einer von der Kundt'schen freilich wesentlich abweichenden Methode ebensolche Prismen aus Farbstoffen hergestellt. Die Methode besteht darin, dass unter Beobachtung geeigneter Vorsichtsmassregeln ein cylindrisch gekrümmtes Glasstück, etwa ein Abschnitt einer Glasröhre, auf eine Spiegelglasplatte gelegt wird, und in den Zwischenraum zwischen beiden einige Tropfen der alkoholischen Lösung des Farbstoffs gebracht werden. Durch kapillare Anziehung nimmt die Flüssigkeit eine geeignete Gestalt an, aus der bei dem Verdunsten des Alkohols der Farbstoff in Form zweier Keile sich ausscheidet. Diese Keile sind die gesuchten Prismen. Ob ein solches Prisma wirklich zu Messungen brauchbar ist, hängt völlig vom Zufall ab. Pflüger erhielt für die verschiedenen Farbstoffe unter etwa 30—80 angefertigten Prismen ein brauchbares. Der brechende Winkel derselben beträgt 40—130 Sekunden, die grösste Dicke ist geringer als $\frac{1}{1000}$ mm. Trotz dieser mikroskopischen Dimensionen waren die Prismen für Strahlen im Absorptionsstreifen noch so undurchsichtig, dass eine Zirkonlampe mit Sauerstoff-Leuchtgas-Gebläse nicht ausreichte; deshalb wurde eine starke Bogenlampe benutzt, deren Intensität durch zweckmässige Aufstellung nach Möglichkeit ausgenutzt wurde.“

„Die Glasplatte α mit dem übertrieben gross gezeichneten Prisma β , wurde in Verbindung mit einer geeigneten Ablendevorrichtung auf dem Tischchen T des Spektrometers befestigt. Von der Lichtquelle L ward durch ein Prisma P ein sehr lichtstarkes Spektrum auf die Verschlussplatte S des Kollimatorrohres C projicirt. Das hierzu nöthige Linsensystem ist in der Fig. 52 nicht gezeichnet. Eine vorgenommene Aichung

erlaubte, beliebige Spektralfarben in den Spalt O des Kollimators eintreten zu lassen. Beobachtet wurde dies nur bei senkrechter Incidenz, und der Brechungswinkel nach der für sehr kleine Winkel hinreichend genauen, abgekürzten Formel $n = \frac{\varphi + \delta}{\delta}$ bestimmt, wo φ die Ablenkung, δ den brechenden Winkel des Prismas bedeutet. Letzterer wird durch Reflexionsbeobachtungen mittels des Gauss'schen Okulars bestimmt. Da die Ablenkungen sehr gering sind, häufig nur wenige Sekunden betragen, war die Anwendung des Kundt'schen Kollimationsverfahrens, das überhaupt den Schwerpunkt der Methode bildet, unumgänglich geboten. Dies Verfahren gestattet, das Bild des Fadenkreuzes oder des Spaltes sehr genau in die Brennebene des Fernrohrokkulars zu bringen. Die sonst übliche Methode, den Spalt „scharf“ einzustellen, ist völlig unzureichend; die Beobachtungsfehler würden grösser sein als die zu messenden Grössen.“

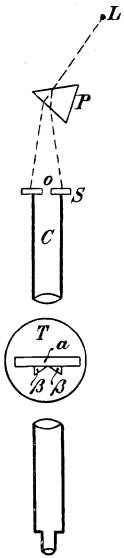


Fig. 52.

„Die interessantesten Resultate erhielt Pflüger beim Fuchsin. Die Brechungsindices n desselben sind:

$\lambda = 703 \mu\mu$	Li.	D.	Tl.	F.	Sr.	G.	L.	$405 \mu\mu$.
$n = 2,30$	2,34	2,64	1,95	1,05	0,83	1,04	1,17	1,38

In der untenstehenden graphischen Darstellung (Fig. 53) sind die Wellenlängen λ als Abscissen, die Brechungsindices n als Ordinaten aufgetragen.

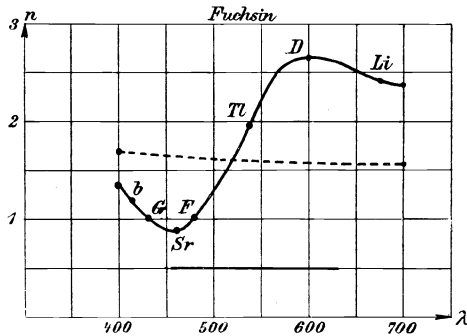


Fig. 53.

Die punktirte Linie bedeutet die Dispersionskurve einer gewöhnlichen, stark dispergirenden durchsichtigen Substanz des schweren Flintglases. Die ausgezogene Linie stellt die Kurve des Fuchsin, das dicke Strich-

parallel der Abscissenaxe die Ausdehnung des Absorptionsstreifens dar, dessen Grenzen Pflüger genau bestimmt hatte. Man sieht, dass die Werthe des Brechungsindex, vor dem Streifen vom Roth aus zu nehmen, im Streifen sehr stark abfallen. Das interessanteste Resultat ist dabei die Thatsache, dass am Ende des Absorptionsstreifens der Brechungsindex Werthe annimmt, die kleiner als 1 sind, dass also für diese Strahlen die Lichtgeschwindigkeit grösser wird als im Aether. Damit ist eine Folgerung, die Helmholtz aus der elektromagnetischen Dispersions-theorie gezogen hat, die aber auch aus der elastischen Theorie sich ergibt, völlig bestätigt. Ebenso können die innigen Beziehungen, die zwischen der Dispersion und Absorption bestehen, nicht schlagender bewiesen werden, als durch die völlige Uebereinstimmung des absteigenden Astes der Kurve mit der durch die Länge des Striches bezeichneten Breite des Absorptionsstreifens. Ferner ergibt sich aus der Vergleichung mit der Kurve des Flintglases, wie ausserordentlich gross der Variationsbereich des Brechungsindex beim Fuchsin ist.“

„Ganz ähnliche Resultate hat Pflüger bei den übrigen fünf untersuchten Farbstoffen erhalten.“

„Von besonderem Interesse ist die Kurve des Malachitgrüns (Fig. 54). Dieser Körper zeigt zwei starke Absorptionsstreifen, und genau dementsprechend besitzt die Kurve zwei absteigende Aeste. Ebenso interessant

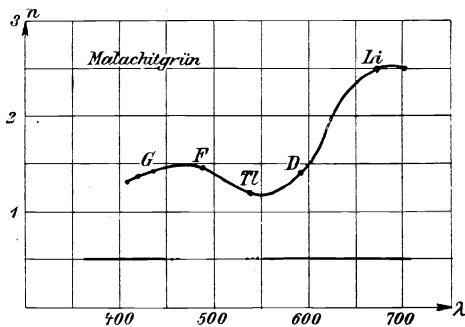


Fig. 54.

ist das Verhalten einer Mischung von Fuchsin und Malachitgrün (Fig. 55). Dieselbe absorbirte alle Strahlen des Spektrums bis auf das äusserste Roth und einen sehr schmalen Streifen in Blau. Dementsprechend fällt die Kurve vom Roth bis zum Blau sehr stark, bildet hier an der Stelle des nichtabsorbirten Lichtes eine kleine Erhöhung und fällt dann wieder ab. Einen Brechungsindex, kleiner als 1, hat Pflüger noch beim Hofmann'schen Violett gefunden.“

„Von Interesse sind auch einige andere, hierher gehörige Versuche. Aus der Theorie ergibt sich, dass der Brechungsindex absorbirender Substanzen, entgegen dem Snellius'schen Gesetz, nicht eine für alle Einfallswinkel konstante, wohl bestimmte Grösse ist, sondern mit wachsendem Einfallswinkel sich vergrössert. Wäre dies nicht der Fall, so müssten die Strahlen, für die das Fuchsin optisch dünner als die Luft ist, unter einem bestimmten Winkel Totalreflexion erleiden. Der Versuch zeigt, dass die Theorie Recht hat; das Fuchsin ist bei den grössten Einfallswinkeln für das blaue Strontiumlicht noch durchsichtig. Also ist das

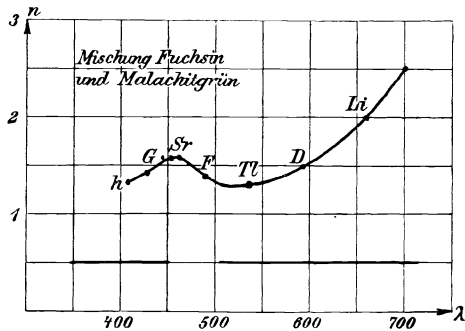


Fig. 55.

Snellius'sche Gesetz in Absorptionsstreifen nicht mehr giltig. Dagegen müssen dieselben Strahlen Totalreflexion erleiden, wenn sie aus einem Medium die Fuchschicht treffen, dessen Brechungsindex grösser ist als der Index des Fuchsin mit wachsendem Einfallswinkel werden kann. Das Crown Glas, dessen Brechungsindex etwa 1,25 ist, erfüllt diese Bedingung. Die Rückseite einer Fuchschicht, die auf eine Seite eines Glasprismas aufgetragen ist, erscheint durch das Glas betrachtet, bei genügend grossem Einfallswinkel intensiv hellblau gefärbt, während ihre sog. Oberflächenfarbe gegen Glas graugrün, gegen Luft goldgelb ist.“

2. Farbe der Körper.

Nach den neueren Ansichten der Physik beruht die Erscheinung der Farbe auf der auswählenden Absorption bestimmter Lichtwellen durch die Wirkung des auf den Atomen condensirten Aethers, also der Elektronen. Den Definitionen entsprechend, welche in Band I für die Valenzen gegeben worden sind, nehmen wir an, dass der betreffende Aether an den Orten der einzelnen Valenzen, also an den zur Aufnahme und diesbezüglichen Einwirkung auf den Aether geeigneten Ecken der Atomformen condensirt bezw. angelagert sei. Um diese kleinen Aethermengen der Valenzen er-

regen zu können, ist es nöthig, dass die betreffenden Valenzen nicht gebunden sind, d. h. es sind entweder freie Nebervalenzen vorhanden, oder aber die Bindung ist in den Hauptvalenzen, die in Frage kommen, eine infolge der Atombewegungen abwechselnd freie und dann wiederum von neuem einsetzende, so dass die zur Farberscheinung nothwendigen Absorptionen der Aetherschwingungen durch die Valenzladungen möglich wird.

Diese auswählende Absorption, die also in einer stärkeren Erregung der Valenzladungen besteht, wird dann von diesen auf die Atom- und Molekularbewegungen selbst übertragen und in Wärme verwandelt. Mitunter tritt auch eine allmälige Zerstörung des gefärbten Körpers unter dem Einflusse des Lichtes ein.

Je nach der Art der Farbe unterscheidet man schwarze, bunte und farblose Körper. Absolut schwarze Körper absorbiren alle Lichtstrahlen, bunte nur einen Theil und farblose gar keine. Die Farbe der bunten Körper entspricht der Zusammensetzung der Strahlen, welche nicht zur Absorption kommen. Der Ausdruck farblose Körper dürfte wohl nur für die allerwenigsten der gewöhnlich als solche bezeichneten zutreffend sein, da derartige Körper häufig eine Absorption der ultravioletten bezw. auch ultrarothern Strahlen theilweise bewirken und wohl dem blossen Auge, nicht aber bei photochemischer Untersuchung farblos erscheinen.

Anorganische Körper.

Je weniger von einem Stoffe vorhanden ist, um so geringer wird sein Einfluss in Bezug auf die Absorption der Lichtwellen sein. Wir finden also, dass Körper häufig im gasförmigen Zustande weniger tief gefärbt erscheinen wie im flüssigen oder festen Zustande. Als anscheinend ungefärbte Körper erscheinen von den Gasen die sog. permanenten Gase: Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff; dann die Edelgase: Helium, Argon, Xenon, Neon; weiterhin die Verbindungen: Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Stickoxydul, Stickoxyd, Cyan, Wasserdampf, Ammoniak, Salzsäure, Cyanwasserstoffsäure; dagegen zeigen sich als farbig die Halogene, von denen Chlordampf grün, Bromdampf gelb, Joddampf violett ist, weiterhin die Verbindungen Stickstoffdioxyd, Stickstofftrioxyd (wenn wir einmal dessen Existenz annehmen wollen).

Von flüssigen anorganischen Körpern kommen als gefärbte nicht allzuvielen in Frage. Es sind dies die Halogene Chlor und Brom im flüssigen Zustande, sowie das Quecksilber.

Dagegen zeigen sich in Lösungen, und speciell in wässerigen Lösungen, bei den Elektrolyten vielfach die Farben der Ionen. So sind die Kupfersalze im allgemeinen blau. Dies zeigt sich auch im krystallisirten Zustande beim Vorhandensein von Krystallwasser, indem z. B. krystallisirtes Kupfersulfat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, blau gefärbt ist, das wasser-

freie Salz dagegen weiss gefärbt ist. Von den Elektrolyten mit Ionenfarben seien noch erwähnt, die grünen oder violetten Chromsalze, die grünen Nickelsalze. Besonders auffallend ist das bekannte Verhalten des Kobaltchlorürs, welches in lufttrockenem Zustande auf Papier farblos erscheint, dagegen beim Erwärmen, also vollständigem Austrocknen, gefärbt.

Die vorerwähnten Salze sind in wässriger Lösung alle hydrolytisch gespalten. Wie weit nun da bei den Farbenercheinungen Ionen oder vielmehr basische Salze eine Rolle spielen, muss erst noch dahingestellt bleiben.

Ueber die Farbe der Ionen hat W. Ostwald¹⁾ eine grössere Untersuchung angestellt. Er stellte darin fest, dass die Spektren der verdünnten Lösungen verschiedener Salze mit gleichem farbigem Ion identisch sind.

Es wurden die Absorptionsstreifen der Uebermangansäure und 13 ihrer Salze geprüft und zeigte sich, dass dieselben vollkommen gleich sind. Folgende Tabelle beweist dies. Die Spalten I. bis IV. entsprechen den Streifen von Gelb nach Blau gerechnet.

Permanganate: Verdünnung 500 Cc, Schichtdicke 0,308 cm.

	I.	II.	III.	IV.
1. Wasserstoff,	2601 ± 0,5	2698 ± 0,8	2804 ± 0,7	2813 ± 1,7
2. Kalium,	2600 ± 1,3	2697 ± 0,1	2803 ± 0,9	2913 ± 1,1
3. Natrium,	2602 ± 1,2	2698 ± 0,8	2803 ± 0,7	2913 ± 0,8
4. Ammonium,	2601 ± 1,3	2698 ± 1,4	2802 ± 0,1	2913 ± 0,1
5. Lithium,	2602 ± 0,2	2700 ± 0,2	2804 ± 0,8	2914 ± 1,7
6. Baryum,	2600 ± 0,9	2699 ± 0,8	2804 ± 0,6	2914 ± 1,3
7. Magnesium,	2602 ± 0,8	2700 ± 0,6	2802 ± 0,7	2912 ± 1,8
8. Aluminium,	2603 ± 0,4	2699 ± 0,9	2804 ± 0,9	2914 ± 0,7
9. Zink,	2602 ± 0,5	2699 ± 0,7	2802 ± 1,2	2912 ± 1,1
10. Kobalt,	2601 ± 0,2	2698 ± 0,1	2803 ± 0,9	2912 ± 1,7
11. Nickel,	2603 ± 0,5	2700 ± 0,7	2805 ± 0,7	2913 ± 1,8
12. Kadmium,	2600 ± 0,0	2700 ± 0,2	2803 ± 0,8	2913 ± 1,4
13. Kupfer,	2602 ± 1,2	2699 ± 0,1	2803 ± 0,9	2913 ± 0,8.

Weiterhin untersuchte Ostwald mit demselben Erfolge das Fluorescein und seine Abkömmlinge.

Von den Farben der festen anorganischen Elemente und Verbindungen ist wenig allgemein Giltiges zu sagen. Es sei auf die Erscheinung hingewiesen, dass die Halogene gefärbt, ihre Alkalisalze dagegen ungefärbt erscheinen, während wiederum die Brom- und Jodver-

1) W. Ostwald, Zeitschr. physik. Ch. **9**, 579, 1892; vgl. auch G. Magnanini, *ibid.* **12**, 56, 1893; R. **19**, 190, 1895; J. Wagner, **12**, 314, 1893; F. G. Donnan, *ibid.* **19**, 465, 1895.

bindungen von Quecksilber, Silber, Blei, Wismuth u. s. w. gefärbt erscheinen. Die Schwefel- und auch Sauerstoffverbindungen zeigen neben weiss die verschiedenartigsten Farben. Bei sonstigen Salzen haben wir es zum Theil, wie schon vorher erwähnt wurde, mit den Farben der Ionen, zum Theil auch wohl mit sonstigen Chromophoren, basischen Complexen u. s. w. zu thun.

Ueber den Zusammenhang der Farbenverhältnisse der Atome, Ionen und Moleküle stellt M. Carey Lea¹⁾ folgende Regeln auf:

1. Wenn stark gefärbte, unorganische Substanzen aus farblosen Ionen zusammengesetzt sind, dann verschwindet ihre Farbe vollkommen, wenn diese Substanzen als Elektrolyte gelöst werden. Eine grosse Anzahl von Beispielen konnte hierfür angeführt werden, ohne dass eine Ausnahme angetroffen wurde. Hieraus ergiebt sich, dass die Ionen durch die Lösung so weit von einander getrennt worden sind, dass sie ihre Schwingungsperioden gegenseitig nicht mehr beeinflussen. So ist z. B. das Fünffachschwefelantimon eine intensiv farbige Substanz; es löst sich leicht in Lösungen von Schwefelalkalien und bildet dann absolut farblose Lösungen, weil die Antimon- und Schwefelionen farblos sind und sich bei der Lösung hinreichend weit von einander trennen, um ihre Schwingungsperioden nicht mehr zu beeinflussen, ohne jedoch aus ihrer gegenseitigen Einwirkungssphäre herauszutreten. Die hier gegebene Theorie der Trennung der Elemente mit farbigen Ionen von denen mit farblosen im natürlichen System der Elemente ist die einzige, welche dieses Verschwinden der Farbe erklären kann.

2. Die Vereinigung farbiger mit farblosen Ionen erzeugt die überraschendsten Farbenänderungen. Zwei ähnlich gefärbte Ionen können sich zu einem farblosen Körper vereinigen, andererseits können sich zwei ähnliche, farblose Ionen zu einem stark gefärbten Körper vereinigen. Schwarze Ionen sind nicht bekannt. Es besteht absolut keine nachweisbare Beziehung zwischen der Farbe eines Ions und der des Körpers, den es bilden hilft u. s. w.

Die Frage nun, warum gewisse anorganische Körper, Elemente oder Verbindungen, gefärbt, andere ungefärbt erscheinen, ist eine ungelöste. Wir haben ungefärbte mit freien Hauptvalenzen, wie z. B. Kohlenoxyd, Stickoxyd u. s. w. und haben auch gefärbte mit freien Haupt- oder Nebenvalenzen wie Stickstoffdioxid $\text{ON} = \text{O}$.

Auch mit dem periodischen System lässt sich die Erscheinung der Farbe nicht in Beziehung bringen, indem man wohl in den höheren Gruppen hauptsächlich die Elemente aufgehäuft findet, welche gefärbte

1) M. Carey Lea, Amer. Journ. of. Sc. (4), 1, 405, 1896.

Verbindungen bilden, so in der sechsten Gruppe das Chrom, in der siebenten das Mangan, in der achten neben Eisen, Kobalt, Nickel, die Metalle der Platinfamilie; aber von eigentlichen Gesetzmässigkeiten kann man nicht sprechen. Auch in der ersten Gruppe findet man zwei hervorragend chromogene Metalle, das Kupfer und Gold, zwischen welchen aber das Silber steht, dessen Ionen keine charakteristische Färbung besitzen¹⁾.

Unter Berücksichtigung aller dieser Verhältnisse lässt sich also das Auftreten von gefärbten anorganischen Verbindungen folgendermassen definiren:

Auch bei den anorganischen Verbindungen sowie den Elementen hängt das Auftreten einer Farbe, d. h. also die Absorption bestimmter Lichtwellen, ab von den vorhandenen chromophoren Gruppierungen. Dieselben sind im wesentlichen bestimmt durch die leichte Erregbarkeit von vorhandenen freien oder abwechselnd freien Valenzladungen sowie den betreffenden Atom- und Molekularbewegungen, die je nach Umständen eine Absorption von Lichtwellen ermöglichen oder nicht.

Organische Verbindungen.

Bekanntlich hat O. N. Witt²⁾ in der Absicht, die Natur der organischen Farbstoffe festzustellen, untersucht, welche Bedingungen erfüllt werden müssen, damit ein gefärbter Körper entsteht. Er fand, dass gewisse Atomgruppierungen unter besonderen Umständen die Entstehung eines Farbstoffes bewirken, und nannte diese Gruppen Chromophore. Andere Gruppen, die in entsprechender Weise verstärkend auf die Farbe wirken, werden Chromogene genannt. Auf diese Weise ist es möglich geworden, die organischen Farbstoffe in gewisse Gruppen zu zerlegen, die ihren Chromophoren entsprechend ein ganz entsprechendes Verhalten zeigen.

Es sind von organischen Körpern unter Umständen gefärbt:

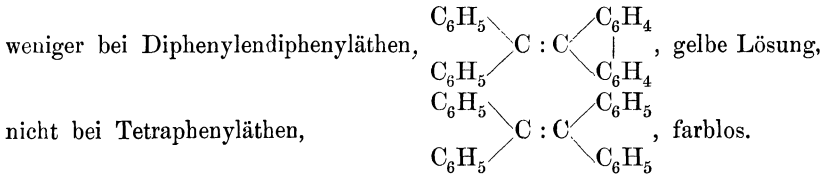
a) Solche mit doppelt gebundenem Stickstoff, z. B. bei Azobenzol, Azofarbstoffen, nicht aber bei Diazverbindungen.

b) Solche mit doppelt gebundenem Kohlenstoff,

z. B. bei Dibi-p-phenylenäthen,
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} : \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}, \text{ roth,}$$

¹⁾ Vgl. R. Meyer, Naturw. Rundsch. **13**, 479, 495, 505, 1898.

²⁾ O. N. Witt, Ber. **9**, 522, 1876; vgl. auch R. Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe, 4. Aufl. 1901.

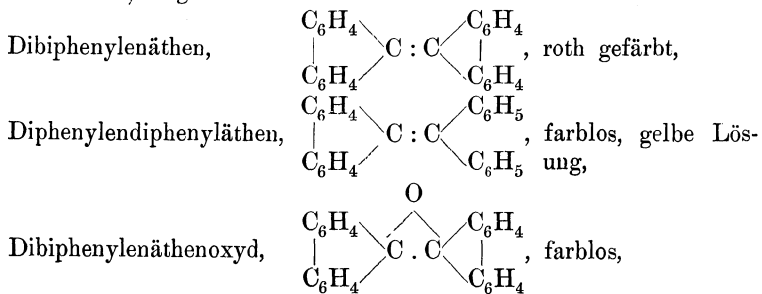


c) Bei Nitroverbindungen z. B. nicht bei Nitrobenzol, wohl aber bei Pikrinsäure.

d) bei Chinonderivaten.

Diese Eintheilungen gelten für die Körper, welche durch die Lebhaftigkeit ihrer Färbung ausgezeichnet, als technisch verwertbare Farbstoffe Verwendung finden, die also ausser der Farbe noch andere ganz bestimmte Eigenschaften wie Verwandtschaft zur Faser, Haltbarkeit u. s. w. besitzen. Nun giebt es aber auch eine grosse Anzahl von gefärbten organischen Körpern, die wir nicht zu den Farbstoffen rechnen, die aber für die Theorie der Entstehung der Farbe von ebenfalls grösster Bedeutung sind. Mit der Untersuchung dieser Körper hat sich Armstrong eingehend beschäftigt. Da dieser Forscher jedoch alle Farbenercheinungen aromatischer Körper in höchst einseitiger Weise auf eine chinonartige Struktur ohne Rücksicht auf die Absorptionsspektren der betreffenden Körper zurückzuführen sucht, so verlieren seine Untersuchungen, wie auch schon Martley¹⁾ nachgewiesen hat, sehr an Werth.

Von grösserem Interesse sind die Beobachtungen, dass gewisse Kohlenwasserstoffe von besonderer Molekularstruktur gefärbt erscheinen, während sonst diese Körperklasse gewöhnlich ungefärbt ist. Die betreffenden Verbindungen leiten sich von dem Aethylen ab und verhalten sich nach Untersuchungen von de la Harpe und van Dorp, C. Graebe und von Nantz²⁾, V. Kaufmann³⁾, C. Graebe und N. Stindt⁴⁾ folgendermassen:



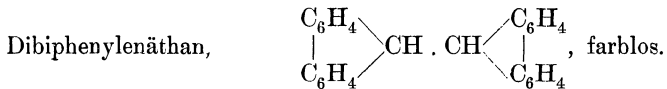
1) Martley, Chem. News. **66**, 298, 1891.

2) C. Graebe u. von Nantz, Liebig's Ann. **290**, 244.

3) V. Kaufmann, Ber. **29**, 734, 1896.

4) C. Graebe u. M. Stindt, Liebig's Ann. **291**, 1.

5) H. Klinger u. C. Lonnes, Ber. **29**, 2157, 1896.



Die Lösungen und der Schmelzfluss des im festen Zustande fast farblosen Diphenyldiphenyläthens sind nach H. Klinger und C. Lonnes intensiv citronengelb gefärbt. Von diesen Kohlenwasserstoffen ist also nur derjenige der Aethenklasse gefärbt, bei welchem die je zwei Wasserstoffatome vertretenden Gruppen unter sich gebunden sind, also nur je eine Gruppe bilden. Damit schliessen sie sich aber vollkommen den Azoverbindungen an, bei welchen das Gleiche gilt, und bei denen die Stickstoffatome genau dieselben Schwingungen auszuführen vermögen wie die beiden Aethenkohlenstoffatome. Das Dibiphenylenäthenoxyd ist farblos, das Azoxybenzol dagegen gefärbt. Beifolgende Fig. 56 zeigt den Unterschied in der Konfiguration.

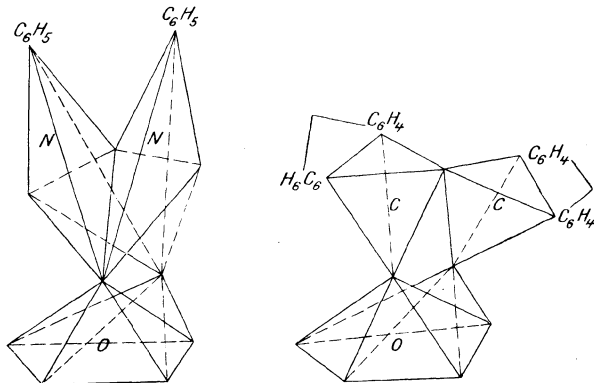


Fig. 56.

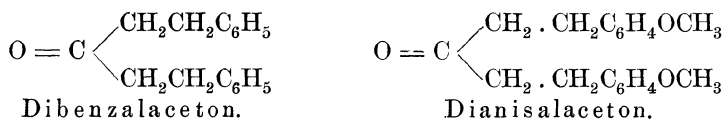
Das Azoxybenzol unterscheidet sich in seiner Strukturformel nicht wesentlich vom Azobenzol, das Aethenoxyd dagegen sehr vom Aether. Durch Wasserstoffaddition geht dagegen das Azobenzol ebenfalls in ein ungefärbtes Derivat über, da dadurch auch hier die Doppelbindung aufgelöst wird.

Einwirkung bestimmter Gruppen.

Unter Halochromie versteht man nach A. v. Baeyer und V. Villiger¹⁾ die Erscheinung, dass Verbindungen, die vorher ungefärbt waren, durch Salzbildung eine Färbung zeigen. Diese Erscheinung ist

¹⁾ A. v. Baeyer u. V. Villiger, Ber. **35**, 1189, 1902; vgl. auch H. Kehrman, Ber. **34**, 3815, 1901.

weit verbreitet. Wie bereits Claisen beobachtet hatte, wird Dibenzalacetone bei Zusatz von Säuren in gefärbte Salze übergeführt. Das salzsaure Salz ist gelb, das jodwasserstoffsäure schwarz gefärbt. Wie v. Baeyer und Villiger aus dem Beispiele des Dianisalacetons nachweisen, bildet sich bei der Entstehung der Salze keine chinoiden Umlagerung, so dass also thatsächlich die Anlagerung der Säure an diese Komplexe als solche geschieht. Bei dem Dianisalacetone hätte im Falle einer chinoiden Umlagerung eine Abspaltung von Methylalkohol stattfinden müssen.



Weiterhin weisen v. Baeyer und Villiger hierbei auf den chromophoren Charakter des Phenyls hin, indem z. B. das an sich farblose Triphenylmethan in conc. Schwefelsäure eine gelbe Färbung zeigt, die auf Halochromie beruht. Noch stärker tritt dies zu Tage bei dem Trianisylmethan. Der Kohlenstoff zeigt also, worauf schon Kernmann aufmerksam machte, basische Eigenschaften, die speciell bei ungesättigten Kohlenstoffresten, wozu hiernach auch der Benzolrest zu zählen ist, sowie insbesondere bei dem Triphenylmethyl Gombert's zu Tage treten und infolge der häufiger eintretenden Halochromie dem Auge direkt sichtbar werden (vgl. auch Bd. I).

Im übrigen kann man den Begriff der Halochromie auch auf weitere Verbindungen ausdehnen, z. B. den der Bildung eines gefärbten Salzes aus Phenolphthalein und Alkali, aus Acetylkumarin und Alkali u. s. w., bei denen sich durch Umlagerung vielfach eine Pseudosäure bildet¹⁾. Ausserdem gehören hierher alle die Untersuchungen von Hantzsch und seinen Schülern über Ionisationsisomerie bei Pseudosäuren, Pseudobasen und Pseudosalzen (vgl. Bd. I Seite 563—569).

Die Veränderungen, welche die Farben der speciell Farbstoffe genannten, organischen Körper und damit auch die Atombewegungen der Chromophore in den betreffenden Molekülen durch Eintritt verschiedener Radikale erleiden, sind von mehreren Forschern spektralanalytisch untersucht worden. Landauer²⁾ bearbeitete die alkoholischen bzw. wässrigen Lösungen einer Reihe von Farbstoffen aus der Gruppe der Chrysoidine; doch zeigten die betreffenden Lösungen zu verwaschene Streifen, als dass werthvolle Ergebnisse hätten erhalten werden können.

H. W. Vogel fasst in seinem Buche die von ihm erhaltenen Resultate der Untersuchung der Azofarbstoffe von Diazobenzol, o-m-p-Diazo-

1) Vgl. hierzu O. Widmann, Ber. **35**, 1153, 1902.

2) Landauer, Ber. **14**, 391, 1881.

toluol, kombinirt mit β -Naphhtolsulfosäure B, S und R, die in alkoholischer und in Schwefelsäure-Lösung ausgeführt wurden, in folgenden Sätzen zusammen.

1. Durch Eintritt einer Methylgruppe in das Diazobenzol wird der Absorptionsstreifen nach Roth verschoben und zwar stärker beim Eintritt in die p-Stellung als in die o-Stellung.

2. Diese Streifenverschiebung entspricht für den Streifen β einem Wellenverlängerungszuwachs von 10 $\mu\mu$ bei Eintritt in die o-Stellung und von 14 $\mu\mu$ bei Eintritt in die p-Stellung.

3. Der Eintritt von β -Naphhtolsulfosäure S oder R an Stelle von B hat ebenfalls eine Streifenverschiebung und dementsprechend einen Wellenlängenzuwachs zur Folge, der bei S 4 $\mu\mu$, bei R 6 $\mu\mu$ beträgt.

4. Bei Eintritt von CH_3 wird der Zwischenraum kleiner, und die Streifen nähern sich mehr der Gleichheit, sowohl in der Intensität als auch in der Breite. In der p-Stellung tritt diese besser hervor als in der o-Stellung.

M. Schütze¹⁾, der eine grosse Anzahl von Farbstoffen in konc. Schwefelsäurelösung untersuchte, giebt die Ergebnisse in folgenden Sätzen wieder:

1. Einer Verrückung der Absorption von Violett nach Roth entspricht im allgemeinen die Farbenänderung Grüngelb, Gelb, Orange, Roth, Rothviolett, Violett, Blauviolett, Blau, Blaugrün etc. (Vertiefung des Farbentons), einer Verrückung von Roth nach Violett die umgekehrte (Erhöhung).

2. Die Atome bewirken beim Eintritt in die Molekel eine für die Verbindungen desselben Chromophors und dasselbe Lösungsmittel charakteristische Vertiefung (bathochrome Gruppen) oder Erhöhung (hypsochrome Gruppen) des Farbentones.

3. Die Kohlenwasserstoffradikale wirken stets bathochrom; in homologen Reihen nimmt daher die Nuance mit dem Molekulargewichte an Tiefe zu.

4. Ebenso wächst die farbenändernde Wirkung der Elemente derselben Mendelejeff'schen Gruppe mit zunehmendem Atomgewicht.

5. Wasserstoffaddition ist stets mit einer Erhöhung der Farbe verbunden.

6. Die Erhöhung bezw. Vertiefung des Farbentones (Verrückung der Absorption nach Violett bezw. Roth) durch Substitution von hypso- bezw. bathochromen Gruppen oder durch Anlagerung bezw. Abspaltung von Wasserstoff ist um so bedeutender, je näher dem Chromophor die chemische Umsetzung stattfindet. Die durch die Strukturformeln gegebenen Entfernungen der Atome entsprechen im allgemeinen ihren wirklichen

1) M. Schütze, Zeitschr. physik. Ch. 9, 109, 1892.

Abständen. Bisweilen scheinen jedoch in den Biderivaten des Benzols die Substituenten in p-Stellung einander näher zu stehen als in m-Stellung.

7. Diese Regeln gelten nur für monochromophore Verbindungen und für solche dichromophore, deren beide Farbengruppen gleich sind und auch von den Nachbaratomen in gleicher Weise beeinflusst werden. Die Farbe einer unsymmetrischen Diazverbindung vom Schema $Y - A - X - A - Z$ ist annähernd gleich derjenigen einer Mischung der beiden zugehörigen symmetrischen $Y - A - X - A - Y$ und $Z - A - X - A - Z$.

Diese von Schütze aufgestellten Sätze haben ebenso wie die durch die früheren Untersuchungen von G. Krüss und S. Oekonomides¹⁾, H. W. Vogel²⁾, G. Krüss³⁾, E. Koch⁴⁾ und M. Althausse und G. Krüss⁵⁾ gefundenen Resultate, dass die meisten Atomgruppen durch ihren Eintritt in die Molekel eine Verrückung der Absorption nach dem weniger brechbaren Ende des Spektrums bewirken, nur eine allgemeine Bedeutung. Die Farbe der betreffenden Verbindungen ist eine in so hohem Grade konstitutive Eigenschaft, dass wir zu allgemein gültigen Gesetzen nur durch eingehende Betrachtung der Konfiguration gelangen können. Ich will nur ein Beispiel unter vielen hervorheben. Aus den Untersuchungen von E. u. O. Fischer, Nölting und Rosenstiehl über Triphenylmethanfarbstoffe geht hervor, dass die Einführung einer Aminogruppe in die m-Stellung zum Methankohlenstoff nur die Intensität erhöht, den Farbstoffcharakter aber nicht verändert; die besonders wirksamen, den Farbenton ändernden Amidogruppen müssen dagegen die p-Stellung einnehmen. Befinden sich dagegen andere Gruppen in dieser Stellung, so wird die Farbe der betreffenden Verbindung dadurch nicht wesentlich verändert.

Für die Azofarbstoffe fand C. Grebe⁶⁾, der ein sehr reichhaltiges Material untersuchte, folgende Resultate:

1. Die Absorptionsstreifen der Schwefelsäurelösungen der Azofarben wandern bei zunehmendem Kohlenstoffgehalte derselben aus Violett nach Roth.

2 a. OH und NH₂ bewirken bei ihrem Eintritt Verschiebung in demselben Sinne.

2 b. Die Stellung dieser Substituenten bethätigt einen durchaus regelmässigen Einfluss auf die Lage der Streifen.

3 a. Die Sulfogruppe bewirkt bei ihrem Eintritt in den Naphtalinrest eine Verschiebung in umgekehrtem Sinne. Die Grösse dieser Ver-

1) G. Krüss u. S. Oekonomides, Ber. **16**, 2051, 1883.

2) H. W. Vogel, Berl. Akad. d. Ber. 1887, 1715.

3) G. Krüss, Ber. **18**, 1426, 1885; Zeitschr. physik. Ch. **2**, 312.

4) E. Koch, Wied. Ann. **32**, 167.

5) M. Althausse u. G. Krüss, Ber. **22**, 2065, 1889.

6) C. Grebe, Zeitschr. physik. Ch. **10**, 673.

schiebung ist in allen Fällen nahezu gleich und beträgt an 40 $\mu\mu$. Ausserdem tritt die Zweistreifung deutlich und klar hervor.

3 b. Die Stellung der Sulfogruppen bethätigt ebenfalls einen durchaus regelmässigen Einfluss.

Wie also auch die Untersuchungen von Grebe bestätigen, übt die Stellung der Substituenten eine hervorragende Wirkung aus. Dem Verfasser dieses Buches ist es gelungen¹⁾, die bei den Triphenylmethanfarbstoffen obwaltenden Gesetzmässigkeiten in Beziehung zu anderen Reaktionen zu setzen und zu zeigen, dass beide in gleicher Weise von der Grösse der eintretenden Gruppen bezw. deren Einfluss auf die Schwingungen der chromophoren Amidogruppen abhängig sind.

Die Amidogruppen bewirken bekanntlich die Substitution von Brom in o- und p-Stellung im Benzolkern. Sind dieselben nun einfach alkylirt, so ist die Wirkung noch dieselbe; dagegen bei einer tertiären Amidogruppe ist der Eintritt von Brom beschränkt auf zwei Atome, und bei der Tetraalkylamidogruppe ist er ganz aufgehoben. In gleicher Weise ruft der Eintritt der Acetgruppe eine Verminderung der zu substituierenden Bromatome auf eins hervor. Aus diesen Beobachtungen lässt sich nun die auf der Schwingungstheorie basirende Regel aufstellen:

Orange und Orangeroth sind diejenigen Amidotriphenylmethanfarbstoffe, bei welchen der Wirkungswerth der Basicität durch Aufnahme von drei Atomen Brom wiederzugeben ist; bei Grün beträgt diese Zahl vier, bei Blau sechs, bei Blauviolett ebenfalls sechs, Violett und Violetthroth sechs bis acht.

In betreff der Auramine war A. Stock²⁾ zu dem gleichen Ergebnisse gekommen, nämlich, dass die Farbe der alkylirten Auramine von der Basicität des eingetretenen Amidorestes abhängt, indem dieselbe bei stark basischen gelb ist und mit der Abnahme der Basicität durch Gelbroth in Roth übergeht.

Eine weitere Förderung der Erkenntniss der bei den organischen Farbstoffen obwaltenden Verhältnisse lässt sich, wie schon erwähnt, nur durch eingehende Betrachtung der Konfigurationen sowie der Atom- und Molekularbewegungen erreichen.

Auch die Untersuchungen von F. Kehrman³⁾ über die Beziehungen zwischen der Konstitution und der Farbe der isomeren Rosinduline ergeben, dass die Einführung der Amidogruppe die Absorption immer vergrössert; hierbei wurden die Absorptionsspektren in verdünnter alkoholischer Lösung untersucht. Die ursprünglich gelbrothe Farbe der

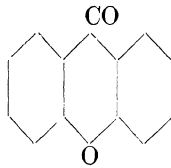
1) W. Vaubel, Journ. pr. Ch. **50**, 350.

2) A. Stock, Journ. pr. Ch. **47**, 401.

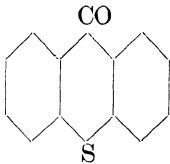
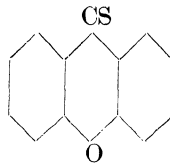
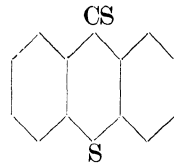
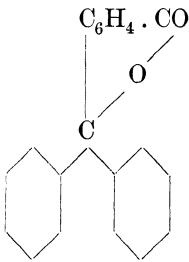
3) F. Kehrman, Arch. sc. phys. nat. **10**, 97, 1900; Ref. Zeitschr. physik. Ch. **37**, 382, 1001.

Ausgangsstoffe geht in Roth bis Blau über. Die rothen Verbindungen enthalten den Substituenten in der Parastellung zum tertiären Stickstoff, während er bei den blauen in Parastellung zum quaternären Stickstoff sich befindet; die letztere Beziehung zeigt also einen grösseren Einfluss.

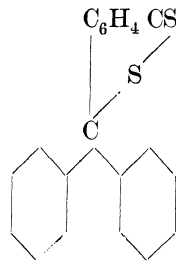
Die stark chromophore Natur des Schwefels zeigt sich in gewissen Atomverkettungen¹⁾. Fluoran und Diphenylphtalid sind farblos, ihre im Laktone ringe geschwefelten Dithioverbindungen besitzen hochrothe Farbe. Auch aus dem Fluorescän lässt sich durch Schmelzen mit Phosphorsulfid eine gefärbte Schwefelverbindung erhalten. Folgende Zusammenstellung giebt einen Ueberblick über die Verhältnisse bei der Xanthon-gruppe:



Xanthon, farblos.

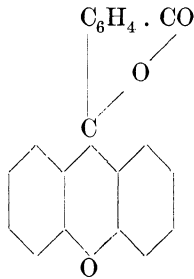
Thioxanthon,
hellgelb.Xanthion,
granatroth.Dithioxanthon,
dunkelgelb.

Diphenylphtalid, farblos.

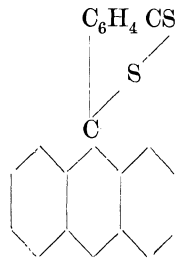


Dithiophenylphtalid, ziegelroth.

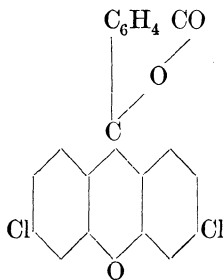
1) Vgl. R. Meyer, Naturw. Rundsch. **15**, 467, 1900.



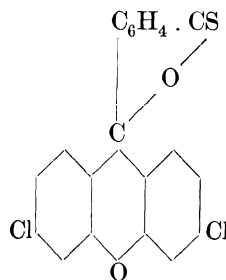
Fluoran, farblos.



Dithiofluoran, purpurroth.

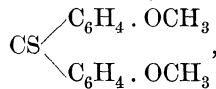


Fluorescëinchlorid, farblos.



Dithiofluorescëinchlorid, hellroth.

Die chromophoren Eigenschaften haften also an der Gruppe = C = S. Eine ganze Anzahl farbiger Thioketone, z. B.



ist von Gattermann dargestellt worden.

C. Liebermann¹⁾ erwähnt folgende Regelmässigkeiten:

Bekanntlich bringt die Einführung von Methyl für die Amidwasserstoffe des Rosanilins einen Uebergang von Roth in Violett und bei weitestgehender Methylierung in Blauviolett hervor; für das entmethylirte Hexaoxyrosanilin konnte gezeigt werden, dass hier ein blauer Farbstoff vorliegt. Also verändern sechs hinzugekommene Hydroxyle die rothe Farbe des Fuchsins in Blau.

Eine Lösung von Aurin in Alkalien ist morgenroth, eine Eupittonatriumlösung, also des Hexamethoxyaurins, ist rein Blau.

Bei den Oxyanthrachinonen steigt im allgemeinen auch die Farbe der alkalischen Lösung von Gelb bis Orange der Monoxyanthrachinone und der gleichwerthigen Dioxyanthrachinone mit je einem Hydroxyl in jedem Kern durch Roth und Violett der Alizarine und Purpurne zu dem

1) C. Liebermann, Ber. **34**, 1040, 1901.

Blau der alkalischen Lösungen der Penta- und Hexaanthrachinone (Cyanine). Hierbei spielen allerdings die Stellungen eine sehr grosse Rolle, so dass sogar die alkalischen Lösungen des Alizarins, Hystazarins und Chinizarins blauer als die des Purpurins werden, während die Hydroxylstellung der Anthragallole die Farbenveränderung nicht nach Blau, sondern nach Grün hin veranlasst.

„In der Färberei der Oxyanthrachinone gehen die Farbtöne der Thonerdebeize vom Roth der Alizarine und Purpurine durch Bordeaux des Chinalizarins zum Blau der Cyanine (Penta- und Hexaoxyanthrachinone) einerseits, andererseits infolge der Hydroxylstellung zum Braun der Anthragallole und der Ruffgallussäure über.“

„Auch bei den Aurinoxykarbonsäuren scheint eine ähnliche Farbenfolge von Roth zu Braun mit steigender Hydroxylzahl stattzuhaben¹⁾, falls die dort beschriebenen Substanzen reine Verbindungen waren.“

„Die Reihenfolge der Farben:

Gelb, Orange, Roth, Violett (Ponceau), Blau, Schwarz;
und Gelb, Roth, Braun, Schwarz,

welche in dem Vorbesprochenen die gehäuften Hydroxyle hervorbringen, kennt man bereits, in der gleichen Richtung verlaufend, lange bei den Azofarbstoffen. Bedingt wird der Uebergang von links nach rechts in der obigen Reihenfolge bei den Azofarbstoffen gleichfalls durch Häufung von Atomgruppen; z. B. beobachtet man ein Stück davon, wenn man vom Benzolderivat zum analog gebauten Derivat des Naphtalin- und Anthracenringes²⁾ fortschreitet. Bei den Azofarbstoffen wirkt aber auch namentlich die Häufung der Azogruppen in demselben Sinne, je nachdem letztere ein-, zwei- oder mehrmals im Molekül vorkommen. Auch die Amidhäufung, für die Hydroxylhäufung liegen weniger Beispiele vor, spielt bei den Azofarbstoffen eine ähnliche Rolle wie oben die der Hydroxyle. Die Abänderung des Farbentons durch Häufung der angeführten Gruppen scheint im wesentlichen immer die oben bezeichnete Richtung zu nehmen, nicht die entgegengesetzte. Sonderbar ist die fast völlige Unwirksamkeit gewisser Gruppen, wie der Sulfurylgruppen, auf den Farbenton. Brom scheint dagegen wieder nach der Richtung des vertieften Farbentons zu wirken.“

„Selbstverständlich sind die Farben gefärbter Stoffe und Lösungen keine Spektralfarben, und ihre spektralanalytische Kenntniss ist noch sehr gering. Immerhin dürfte es auffallen, dass die erwähnten Häufungen von Atomgruppen hauptsächlich nur Strahlen kürzerer Wellenlängen den Durchgang gestatten.“

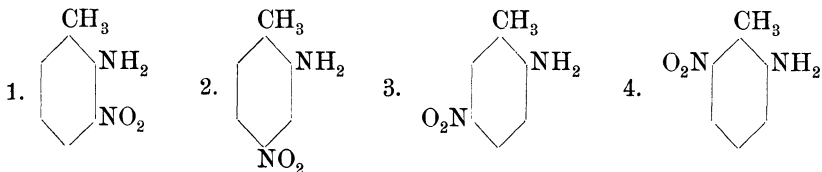
1) N. Caro, Ber. **25**, 949, 1892.

2) C. Liebermann, Ber. **15**, 510, 1882; D.R.P. 21178.

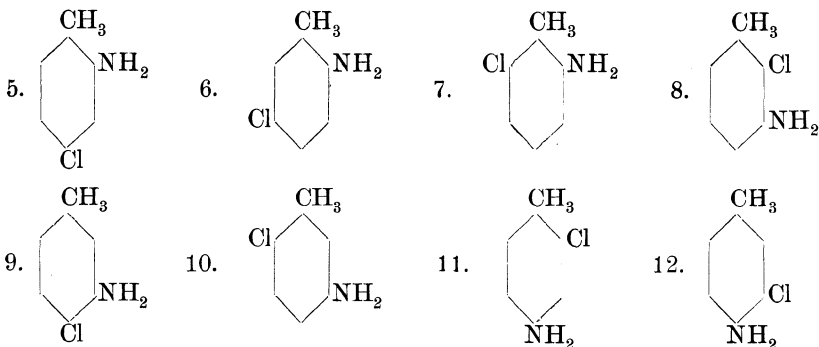
Prüfung der von den Nitro- und Chlor-Toluidinen derivirenden Farbstoffe.

Dieselbe ist von F. Reverdin und P. Crépieux¹⁾ ausgeführt worden. Zur Untersuchung kamen folgende Derivate des o- und p-Toluidins:

Nitrotoluidine.



Chlortoluidine.



Diese Körper wurden diazotirt und mit der 1.4 Naphtolsulfosäure gekuppelt. Die Ausfärbungen dieser Farbstoffe wurden auf gewöhnlicher Wolle in schwefelsaurem Bade unter Zusatz von Glaubersalz ausgeführt.

a) Farbstoffe aus den Nitrotoluidinen.

Diese Farbstoffe geben orangerothe bis rothe Ausfärbungen. Die Nuancen der aus Base 1, 2 und 4 erhaltenen Farbstoffe sind fast identisch, während der von der Base 3 sich ableitende Farbstoff bedeutend röther ist. Farbstoff 1 ist sehr wenig lichtecht, 2 zeigt eine bedeutend grössere Lichteuchtigkeit. Auf Farbstoff 1 folgt 4, dann 3 und hierauf 2, der Farbstoff, bei dem sich also die Nitrogruppe in unmittelbarer Nähe der Gruppe N:N befindet. Etwas mehr lichtecht ist der Farbstoff aus dem Nitrotoluidin $(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)(\text{NO}_2) = 1.2.3.$

1) F. Reverdin u. P. Crépieux, Ber. **33**, 2497, 1900.

Der Farbstoff der Base 1 ist sehr leicht, derjenige der Base 3 sehr wenig löslich. Auch unterscheidet 3 sich noch dadurch, dass er in Wasser suspendirt, auf Zusatz von Soda oder Natronlauge (bei Zusatz von Soda erst beim Erhitzen) mit tiefvioletterrother Farbe in Lösung geht.

b) Farbstoffe aus den Chlortoluidinen.

Die Farbstoffe aus den Chlor-o-Toluidinen geben eine viel röthere Nuance als die der entsprechenden Nitro-o-Toluidine, welche gelblicher gefärbt sind. Alle diese Farbstoffe besitzen eine Nuance zwischen roth und orange, mehr oder weniger stark nach Roth neigend. Diejenigen der Basen 6 und 5 sind bedeutend röther als die anderen; diejenigen der Basen 9, 10, 12, 8 und 11 sind unter sich fast gleich, aber von gelblicherer Nuance als 6 und 5; die Base 7 endlich giebt den gelblichsten Farbstoff von allen.

„Die Derivate des o-Toluidins, mit Ausnahme desjenigen, in welchem das Chlor sich in o-Stellung gegenüber der Methylgruppe befindet, unterscheiden sich sehr deutlich durch eine röthere Nuance; diejenigen des m-Toluidins und des p-Toluidins sind alle gelblicher. Der Farbstoff der Base 8 ist gegenüber dem Lichte der am wenigsten echte; hierauf folgen diejenigen der Basen 9 und 12, welche ebenfalls nicht sehr lichtecht sind und schliesslich derjenige der Base 7; diejenigen der andern Basen dagegen zeigen eine sehr gute Lichtechtheit. Die Lichtunechtheit scheint also von der direkten Nachbarschaft des Chlors mit der Amidogruppe herzurühren und ist noch besonders ausgesprochen, wenn alle drei Gruppen, (CH_3), (Cl), (NH_2) in o-Stellung stehen und zugleich Chlor mit Amido direkt benachbart ist wie bei Base 8.“

Die Farbstoffe der Basen 5, 10, 11 sind am löslichsten; die andern sind weniger leicht löslich, und besonders wenig löslich in der Kälte sind diejenigen der Basen 8 und 9. Das Derivat der Base 6 verhält sich, was die Löslichkeit anbelangt, wie sein korrespondirendes Nitroderivat.

Anscheinend ungefärbte Verbindungen.

Sog. optisch leere Lösungen, die durch Entfernung aller suspendirten Theilchen mit Hilfe von Ausfällungen durch gelatinöse Massen erzeugt werden, zeigen keine Diffusion der Lichtstrahlen mehr an. Man kann nach E. Spring¹⁾ die in Wasser löslichen Stoffe nach ihrer Eigenschaft, derartig optisch leere Lösungen zu bilden oder nicht, in zwei Klassen theilen.

Optisch leere Lösungen, wie das destillirte Wasser bilden die Alkali- und Erdalkalisalze und ein Theil der zweiten Gruppe von Salzen.

¹⁾ E. Spring, Bull. de l'Acad. roy. belgeque. 1899, 500; Naturw. Rundsch. 14, 516, 1899.

Zu den unvollkommen durchsichtigen gehören solche Salze, deren Metalle ein in Wasser unlösliches Oxyd bildet; bei bestimmten Verhältnissen wird durch hydrolytische Dissociation ein Theil der Base als Hydrat ausgeschieden und giebt hierdurch Veranlassung zu einer seitlichen Diffusion des Lichtes. Giebt man Säure zu, so wird meist die durch die Verdünnung trüb gewordene Flüssigkeit wieder optisch leer. Ausserdem gehören hierzu die kolloidalen Lösungen, die sich in allen Konzentrationen wie trübe Medien verhalten, was bereits von Picton und Linder für einzelne Lösungen gezeigt worden ist.

Ein optisch leerer Wasser zeigt auch die blaue Eigenfarbe¹⁾ in dicken Schichten, so dass die Farbe nicht durch Reflexion an suspendirten Theilchen entstanden sein kann, wie Abegg vermuthete. Grünes Seewasser dagegen enthält suspendirte Theilchen (Ferrioxydhydrat) und in einem See mit farblosem Wasser (Wettersee) konnte Spring nachweisen, dass diese Farblosigkeit durch Vorhandensein von suspendirten orangerothen Haematittheilchen (Ferrioxyd) bewirkt wird, welche die blaue Farbe vernichtet bzw. zu weissem Licht verwandelt. Auch der atmosphärischen Luft kommt nach Spring diese blaue Farbe zu, indem sie vier Bestandtheile mit blauer Eigenfarbe enthält, nämlich Wasserdampf, Sauerstoff, Ozon und Wasserstoffsperoxyd. Allerdings müsste dann, worauf W. H. Pernter²⁾ aufmerksam macht, die blaue Farbe mit abnehmender Höhe der Luftschicht auch abnehmen, während es umgekehrt ist und auch in höheren Schichten die Zahl der blauen Strahlen zunimmt.

Die Versuche von W. Spring³⁾ haben ergeben, dass Lösungen von LiCl, NaCl, KCl, KBr, NaNO₃, KNO₃, MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂ und BaCl₂ absolut farblos sind. Die reine blaue Farbe des Wassers verändert sich infolge der Auflösung dieser Salze durchaus nicht. Dagegen hing die Durchsichtigkeit sowohl von der Natur des Salzes wie von dem Gehalte der Lösungen ab. Sie wuchs mit abnehmender Konzentration, aber nicht proportional dieser Abnahme. Nach den vorliegenden Beobachtungen sind die Elektrolyte umso weniger durchsichtig, je grösser ihre Leitfähigkeit ist; sie würden in dieser Beziehung sich den Leitern erster Klasse nähern. Nimmt man an, dass die Durchsichtigkeit einer Lösung in demselben Verhältniss die der Metalle übertrifft, und da die Leitungsfähigkeit der Metalle im ganzen 10 bis 100 Millionen mal grösser ist, als die der Elektrolyte, so müsste eine Metallschicht von 26 Zehn- oder Hunderttausendstel Millimeter Dicke durchsichtig sein. Versuche von Quincke und van Aubel haben dies in der That ergeben.

1) E. Spring, Bull. 1899, 72; Bull. 1898, 266 u. 504.

2) W. H. Pernter, Wiener Akad. Anz. 1899, 193.

3) W. Spring, Arch. des sciences physiques et naturelles. (4), 2, 5, 1896; Naturw. Rundsch. 11, 576, 1896.

Glycerin¹⁾ ist in einer Schicht von 26 m absolut undurchsichtig, erst in einer Schicht von 8 m liess es dunkelblaues Licht durch, in einer Dicke von 5 m war das Licht himmelblau, aber viel weniger hell. Spring erklärt die Undurchsichtigkeit dicker Schichten von Glycerin durch die grosse Zähigkeit der Substanz, welche die durch Temperaturunterschiede veranlassten Dichtigkeitsunterschiede nicht zum Ausgleich kommen lässt.

Aceton zeigt in einer Dicke von 26 m eine glänzend goldgelbe Farbe, welche vollkommen der Farbe der gesättigten Kohlenwasserstoffe gleich war; die Ketongruppe scheint daher die Farbe der Verbindung nicht zu beeinflussen und farblos zu sein. Die Spektralanalyse des durch eine Schicht von 5 m Aceton hindurchgegangenen Lichtes ergab Fehlen des Violett und fast des ganzen Blau, Anwesenheit fast allen Roths und einen Absorptionsstreifen im Orange.

Aethyläther zeigte wie das Aceton in 26 m Dicke eine goldgelbe Farbe, er war aber heller und leuchtender. Das Spektrum des durch 5 m hindurch gegangenen Lichtes hatte dieselbe Ausdehnung wie das des Acetons; der Absorptionsstreifen im Orange war aber mehr nach dem Roth verschoben und war schmaler.

Ameisensäure und Essigsäure gaben schon in einer Dicke von 5 m eine bläulich-grüne Farbe, in 25 m waren sie grünlich-gelb. Isobuttersäure hatte eine rein goldgelbe Farbe. Hier zeigt sich also wieder der Einfluss der Hydroxylgruppe wie bei den Alkoholen, er tritt jedoch zurück, wenn die Kohlenwasserstoffkette länger wird. Das Spektrum der drei Säuren begann an derselben Stelle im Roth; es reichte umso weiter ins Blau, je höher die Stellung der Säure in der Reihe war. Die Buttersäure zeigte ferner einen schmalen Absorptionsstreifen im Anfange des Orange, der in den beiden anderen Säuren nicht hat deutlich erkannt werden können.

Aethyl- und Amylacetat sind sehr durchsichtig und schon in 5 m grünlich-gelb. Im Spektrum fehlte nur Violett, der Absorptionsstreifen im Orange war ebenfalls vorhanden.

Die Hydroxylgruppe strebt also die Körper blau zu färben, die Kohlenwasserstoffketten bedingen eine gelbe Färbung und die einwerthigen Kohlenwasserstoffradikale veranlassen eine Absorption im Orange.

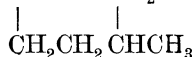
Eine wässrige Phenollösung erscheint uns farblos, sie zeigt jedoch wie W. N. Hartley²⁾ nachgewiesen hat, noch bei einer Verdünnung von 1:12000 deutliche Absorption im Ultraviolett.

1) W. Spring, Archives des sciences physiques et naturelles (4), 2, 105, 1896; Naturw. Rundsch. 11, 656, 1896.

2) W. N. Hartley, Journ. chem. soc. 51, 152, 1887; Naturw. Rundsch. 11, 79, 1887.

Beispiele für die Thatsache, dass zwischen isomeren, ähnlich gebauten Verbindungen sich manchmal ein grosser Unterschied der Fähigkeit, in dünnen, farblos erscheinenden Schichten Lichtstrahlen von bestimmter Wellenlänge zurückzuhalten, bemerkbar macht, sind von O. Wallach¹⁾ gegeben worden. So waren z. B. Pulegon und Eukarvon Lichtfilter für violette Strahlen, welche von dem mit ihnen isomeren Bihydrokarvon und Karvain in gleich dicker Schicht durchgelassen werden. Infolge Untersuchung weiterer Verbindungen wie des Mesityloxyds, des Acetophenons, des Mono- und Dibenzyliden-Acetons u. s. w. ergab sich, dass, wenn in einer Substanz eine Aethylenbindung benachbart zum Carbonyl tritt, wie im Pulegon, das Absorptionsvermögen für die nach Violett gelegenen Lichtstrahlen merklich erhöht ist gegen das der Muttersubstanz.

Dieses Absorptionsvermögen steigt noch erheblich, wenn noch eine zweite Aethylenbindung benachbart an die andere Seite des Carbonyls tritt. So verhält sich das Mesityloxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH CO CH}_2\text{H}$, optisch sehr ähnlich wie das Pulegon, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$; es absorbirte



in gleich dicker Schicht viel mehr violette Strahlen als das Aceton, CH_3COCH_3 , wurde aber in dieser Eigenschaft noch übertroffen von Acetophoron, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCOCH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$. Dasselbe Verhältniss zeigte sich zwischen Aceton, Mono- und Dibenzyliden-Aceton u. s. w.

Auch ohne Spektralanalyse kann man dieses Resultat verallgemeinern. Eine Substanz, welche den violetten Theil des Spektrums stark absorbiert, muss gelb erscheinen. Es müssten also alle Verbindungen, welche die Gruppierung $\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}$ enthalten, gelbstichig sein, und diejenigen, welche die Gruppierung: $\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}$ einschliessen, müssten diese Eigenschaft in stärkerem Grade zeigen. Dies trifft nun auch für eine grosse Zahl von Verbindungen zu.

Für das Vorliegen einer stärkeren Absorption der violetten Strahlen wird nicht immer die durch das Auge wahrnehmbare Gelbfärbung maassgebend sein können, sondern nur die spektrophotographische Untersuchung, welche oft eine Violettaborption nachweisen wird, wo das Auge eine Färbung nicht nachzuweisen vermag.

Beziehungen zwischen Lösungsmittel und Farbe des gelösten Körpers.

Es giebt eine grosse Reihe von Fällen, aus deren sich ersehen lässt, dass die Art des Lösungsmittels einen mitunter starken Einfluss auf die

¹⁾ O. Wallach, Nachr. Götting. Ges. d. Wiss, 1896, 304; Naturw. Rundsch. 12, 331, 1897.

Farbe des gelösten Körpers ausübt. Hier seien einige besonders drastische Beispiele erwähnt.

Eine derartige Erscheinung zeigt sich hinsichtlich der Farbe der Jodlösungen¹⁾.

Im allgemeinen unterscheidet man unter den das Jod auflösenden Flüssigkeiten zwei verschiedene Reihen, nämlich einmal solche Verbindungen, bei denen die Jodlösung eine violette, und dann solche, bei denen die Jodlösung eine gelbe bis braune Farbe besitzt. Man hat verschiedene Erklärungsversuche gemacht, die Farbe der Jodlösung in Abhängigkeit von der Grösse der Jodmoleküle zu bringen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass dies nicht die Ursache der verschiedenen Farbe der Jodlösungen sein kann, da die Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktmethode Werthe ergaben, welche dem doppelten Atomgewicht, also der Molekularformel J_2 entsprechen²⁾. Dagegen zeigt eine Jod-Jodkaliumlösung keine Gefrierpunkterniedrigung, weil das Jod anscheinend mit dem Jodkalium eine chemische Verbindung eingeht³⁾.

Zunächst galt es festzustellen, welche Verbindungen eine violette und welche eine gelbe bzw. rothe Jodlösung liefern, da eine ausführlichere Untersuchung bisher darüber noch nicht vorhanden ist. Da jedoch das Auge allein in vielen Fällen nicht hinreicht, eine Entscheidung zwischen Roth und Violett zu treffen, wurde das Spektroskop zu Hilfe genommen.

Das Jod selbst lässt in dampfförmigem Zustande nur rothes und blaues Licht durch, so dass die Farbe des Joddampfes in Wirklichkeit als blauroth oder rothblau angesehen werden muss. Je nach der Temperatur des Joddampfes zeigt sich die Entfernung zwischen dem rothen und blauen Streifen verschieden, und zwar vergrössert sich dieselbe mit zunehmender Temperatur.

Die Lösungen des Jodes verhalten sich in der Art verschieden, dass violette Lösungen sich in gleicher Weise wie der Joddampf verhalten, also rothes und blaues Licht hindurchlassen. Dagegen zeigt sich bei den gelblichen bis braunen Lösungen der blaue Streifen nicht mehr, sondern es tritt nur Roth, Gelb und Grün auf. Mit zunehmender Konzentration verschwindet auch Gelb und Grün, und zwar das Grün zuerst, und es bleibt nur das Roth. Auch giebt es einige Flüssigkeiten, die selbst in verdünnter Lösung nur den rothen Farbstreifen zeigen. Die hierher gehörigen Verbindungen schwächen allerdings schon für sich allein das violette Ende des Spektrums mehr oder weniger stark.

1) W. Vaubel, Journ. pr. Ch. **63**, 381, 1901.

2) Vgl. E. Beckmann, Zeitschr. physik. **5**, 76, 1890; J. Hertz, das. **6**, 358, 1890.

3) Vgl. M. Le Blanc u. A. A. Noyes, das. **6**, 401, 1890; E. Paternò u. A. Peratoner, Rendic. dell' Acad. dei Lincei (4), **6**, 303, 1890.

Eine violette Lösung bezw. den rothen und blauen Streifen im Spektralapparat zeigen nun folgende Verbindungen:

Schwefelkohlenstoff, CS_2 ,	Trichloressigsäure, CCl_3COOH ,
Chloroform, CHCl_3 ,	Benzoylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$,
Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 ,	Petroläther ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) _x ,
Aethylbromid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$,	Paraffin. liquid. „
Benzylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$,	Benzol, C_6H_6 ,
Benzalchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$,	Toluol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$,
Benzotrichlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$,	Xylol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$,
Chlorbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$,	Kumol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:(\text{CH}_3)_2$,
Chloral, CCl_3CHO ,	Cymol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_7$,
Monochloressigsäure, CH_2ClCOOH .	Terpentinöl, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$,

In verdünnter Lösung einen rothen, gelben und grünen Streifen, der mit Zunahme der Konzentration bis auf Roth zurückgeht, zeigen folgende Verbindungen:

Methylalkohol, CH_3OH ,	Baldrians. Amyl, $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOC}_5\text{H}_{11}$,
Aethylalkohol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$,	Aethyläther, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$,
Propylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$,	Butyläther, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$,
Butylalkohol, $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}_2\text{OH}$,	Aceton, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$,
Amylalkohol, $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{OH}$,	Acetal, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,
Glykol, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$,	Formaldehyd, HCHO ,
Glycerin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$,	Benzaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$,
Ameisensäure, HCOOH ,	Nitrobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$,
Essigsäure, CH_3COOH ,	Anilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$,
Essigsäureanhydrid, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$,	o-Toluidin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{CH}_3$,
Buttersäure, $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$,	Monomethylanilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$,
Milchsäure, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$,	Benzylanilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5\text{CH}_2$,
Oelsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$,	Pyridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$,
Essigsäures Methyl, $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$,	Jod-Jodkaliumlösung.
Ameisensaures Amyl, $\text{HCOOC}_5\text{H}_{11}$,	

Auch in verdünnter Lösung nur einen rothen Streifen zeigen:

Propylbromid, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$,
Propylenbromid, $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$.

Aus diesen Beobachtungen ergeben sich also folgende allgemeine Regeln:

1. In den sog. violetten bezw. den blaurothen Lösungen vermag den Absorptionsstreifen entsprechend das Jodmolekül dieselben Schwingungen auszuüben, wie im dampfförmigen Zustande. Hierzu gehören ausser der Lösung in

Schwefelkohlenstoff besonders diejenigen in Kohlenwasserstoffen, sowie fast durchweg in halogenhaltigen Verbindungen. Einige Ausnahmen unter den halogenhaltigen Verbindungen finden sich in der dritten Gruppe. Dagegen ist besonders beachtenswerth, dass der Eintritt von Halogen bei Mono- und Trichloressigsäure sowie dem Chloral den Uebertritt in die erste Gruppe bedingt, indem der Einfluss des Halogens den des anderen Restes, welcher im entgegengesetzten Sinne wirkt, überwiegt.

2. Zu den Verbindungen der zweiten Gruppe gehören also hauptsächlich sauerstoff- und stickstoffhaltige Verbindungen, deren Gehalt an diesen Elementen anscheinend dem Jodmolekül derartige Schwingungen aufnöthigt, dass auch der blaue Streifen absorbirt wird. Man kann diese Erscheinung nicht auf die etwa vorhandene Association der Flüssigkeitsmoleküle unter sich zurückführen, da dieselbe wohl bei den sauerstoffhaltigen Verbindungen als vorhanden angesehen werden muss, nicht aber bei den stickstoffhaltigen¹⁾. Dagegen sind Stickstoff- und Sauerstoff Elemente, die verschiedenartige Werthigkeiten besitzen und demgemäss Anlagerungsprodukte bilden können in gleicher Weise, wie dies bei der Jod-Jodkaliumlösung der Fall ist.

Erwähnenswerth ist noch das Verhalten der Lösungen des Jodes in concentrirter Schwefelsäure. In ganz concentrirter Säure (von ca. 83% an) ist die Farbe der Lösung violett, geht beim Verdünnen in Gelb über, etwa bei einer Konzentration von ca. 66% H_2SO_4 , und wird mehr bräunlich bei ca. 42% H_2SO_4 .

In Salpetersäure ist die Lösung des Jods gelblich, ebenso bekanntlich in Wasser. Um so auffallender ist das Verhalten der concentrirten Schwefelsäure. Das Absorptionsspektrum zeigt allerdings nicht den blauen Streifen mehr, sondern nur noch Roth, Gelb und Grün, während bei der gelben Lösung das Grün noch mehr geschwächt ist. Die Umwandlung der Farbe der Jodlösung mit der Verdünnung entspricht auch dem sonstigen Verhalten der concentrirten Schwefelsäure, auf welches ich bereits in einer früheren Mittheilung hingewiesen habe²⁾.

Nach den Untersuchungen von E. Wiedemann³⁾ werden die violetten Schwefelkohlenstofflösungen bei starkem Abkühlen mit Aether und Kohlensäure gelbbraun. Ob sich dabei ein nur in der Kälte existirendes Additionsprodukt bildet, muss vorerst noch dahingestellt bleiben.

1) Vgl. W. Vaubel, dies. Journ. [2], 57, 337, 1898.

2) W. Vaubel, das 62, 141, 1900.

3) E. Wiedemann, Wied. Ann. 41, 299, 1890; vgl. hierzu Arctowsky, Zeitschr. anorg. Ch. 6, 403, 1893; G. Krüss, ibid. 7, 70, 1894.

Wie E. Beckmann und A. Stock¹⁾ angeben, zeigt Jod in verschiedenen Lösungsmitteln, welche fast denselben Siedepunkt aufweisen, nicht immer den gleichen Partialdruck. Es berechnen sich aus der Koncentration der betreffenden Destillate folgende Druckwerthe als vorläufige Versuchsdaten:

Lösungsmittel.	Siedepunkt.	Koncentration.	Partialdruck.
1. Tetrachlorkohlenstoff,	77,0 ⁰	1 Mol : 100 Mol.	2,81 mm
Aethylalkohol,	78,0	1 Mol. : 100 Mol.	2,28 mm
Benzol,	80,4	1 Mol. : 100 Mol.	2,20 mm
2. Chloroform,	61,0	1 Mol. : 100 Mol.	2,05 mm
Methylalkohol,	66,0	1 Mol. : 100 Mol.	1,90 mm.

„Obwohl es auffallend erscheint, dass die tiefblaue Tetrachlorkohlenstofflösung einen höheren Partialdruck aufweist als die braune Lösung in Aethylalkohol, und auch Chloroform etwas leichter Jod zu entlassen scheint als der höher siedende Methylalkohol, so wäre es verfrüht, daraus auf Beziehungen zwischen Färbung und anziehenden Kräften des Lösungsmittels zu schliessen. Sehen wir doch, dass Benzollösungen trotz rother Färbung fast denselben Partialdruck ergeben haben wie die einige Grade tiefer siedende braune Lösung in Aethylalkohol.“

Von E. Thiele²⁾ sind spektroskopische Untersuchungen der verschiedenartigen Jodlösungen ausgeführt worden. Dieselben ergaben im allgemeinen, dass die Lage der Dunkelheitsmaxima in der konzentrirten und verdünnten Lösung identisch ist, dass also keine Verschiebung der Bande stattfindet; jedoch ist die Identität der Absorption verschieden und zwar derart, dass die Absorption des Lichtes durch gleiche Gewichtsmengen Jod in den verdünnten Lösungen geringer ist als in den konzentrirten. Es werden also von einem bestimmten Molekular-komplex, dessen Grösse vom Lösungsmittel abhängt, in verdünnter und konzentrirter Lösung lediglich Schwingungen verschiedener Amplitude ausgeführt werden, und von dieser ist die Intensität der Absorption abhängig.

Hiermit stimmt auch eine Beobachtung von E. Wiedemann³⁾ überein, wonach die violette Farbe von Jod in Schwefelkohlenstofflösung in einem Gemische von Aether und fester Kohlensäure braun wird, sowie eine Beobachtung von O. Liebreich, nach welcher die braunen Lösungen von Jod in Stearinsäure- und Oxalsäureäthylester beim Erwärmen auf 180⁰ violett werden.

1) E. Beckmann u. A. Stock, **17**, 107, 1895.

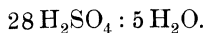
2) E. Thiele, Zeitschr. physik. Ch. **16**, 155, 1895; G. Krüss u. E. Thiele, Zeitschr. anorg. Ch. **7**, 52.

3) E. Wiedemann, Wied. Ann. **41**, 298, 1890.

Von besonderem Interesse ist auch das Verhalten der Schwefelsäure als Lösungsmittel für andere Stoffe¹⁾.

Einige von mir angestellten Versuche haben ergeben, dass bestimmte Reaktionen organischer Farbstoffe mit Schwefelsäure höherer Konzentration vorerst nur durch Annahme von eigenartigen Kombinationen, die durch den grösseren oder geringeren Wassergehalt bedingt sind, erklärt werden können. Ich gebe zunächst folgende Beispiele, die natürlich noch sehr vermehrt werden können:

1. Rosindulin. Wie in den D.R.P. 45370 und 50822 sowie in in der sonst noch vorhandenen Litteratur über die Rosindulinfarbstoffe angeführt ist, geben dieselben eine charakteristische grüne Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure. Bereits vor mehreren Jahren wurde mir Gelegenheit, diese Reaktion näher zu untersuchen, und ich fand, dass z. B. Phenylrosindulin erst dann Grünfärbung giebt, wenn der Gehalt der Schwefelsäure nicht mehr als 95,2% H_2SO_4 beträgt. Ist derselbe höher, so tritt Braunfärbung auf, die auf Zusatz von Wasser in Grün umschlägt, sobald obige Verdünnung erreicht ist. Der Uebergangspunkt ist sehr scharf zu erkennen. Eine Schwefelsäure von 95,2% H_2SO_4 entspricht ungefähr dem Verhältniss:



Die Leitfähigkeit beginnt hier in etwas rascherem Tempo abzunehmen als zuvor.

2. Safranin. Bekanntlich haben die Safraninfarbstoffe die Eigenschaft, je nach der Menge der vorhandenen Säure die Farbe der Lösung zu verändern. Hierüber berichtete bereits R. Nietzki²⁾ in betreff des Phenosafranins: „Starke Schwefelsäure färbt es grün, etwas verdünntere Schwefelsäure oder konzentrierte Schwefelsäure dagegen blau. Bei weiterer Verdünnung erhält man die rothe bzw. rothviolette Farbe der Safraninlösungen. Offenbar beruht dieser Farbenwechsel auf der Existenz von ebensoviel verschiedenen Salzen, welche mit Ausnahme der einsäurigen rothen unbeständig sind. Das eine Säuremolekül dagegen wird sehr energisch festgehalten, und die einsäurigen Salze werden selbst durch kaustische Alkalien nicht zersetzt.“

Ich habe mich nun bemüht, die sehr schwierige Frage zu entscheiden, bei welcher Konzentration ein Farbumschlag eintritt. Zum besseren Vergleich habe ich auch noch die Versuche auf Salzsäure ausgedehnt und gebe weiterhin in der folgenden Tabelle noch die elektrischen Leitfähigkeiten der verschiedenen konzentrierten Säuren, wie sie sich aus den Untersuchungen von Kohlrausch durch Interpolation berechnen. Der Säuregehalt ist in Procenten angegeben, und ist in der letzten Spalte

1) W. Vaubel, Journ. pr. Ch. **62**, 142, 1900.

2) R. Nietzki, Ber. **16**, 468, 1883.

noch das Verhältniss der Grammäquivalente Schwefelsäure zu denen der Salzsäure mitgetheilt. Bei der Schwierigkeit der Materie sind, da die Beobachtung der feineren Farbenunterschiede nicht absolut genau zu erreichen ist, die Resultate selbstverständlich nur angenäherte.

Farbe.	H ₂ SO ₄		HCl		Verhältniss- zahlen der Grammäqui- valente.
	%,	Leitfähig- keit.	%,	Leitfähig- keit.	
Reinblau	53,51	4550 ¹⁰⁻⁸	—	—	$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄ : 1 HCl
Blauviolett	41,82	6100 ¹⁰⁻⁸	25,41	6650 ¹⁰⁻⁸	0,854 : 0,699
Blaurothviolett	37,76	6500 ¹⁰⁻⁸	21,89	6950 ¹⁰⁻⁸	0,700 : 0,600
Rothviolett	24,75	6710 ¹⁰⁻⁸	16,5	6680 ¹⁰⁻⁸	0,505 : 0,452
Neutrallackmusfarben	18,46	5900 ¹⁰⁻⁸	14,52	6444 ¹⁰⁻⁸	0,377 : 0,398

Die Tabelle zeigt, dass mit Abnahme der Konzentration auch die Anzahl der zum Farbenwechsel nöthigen Grammäquivalente an Schwefelsäure sich derjenigen der Salzsäure nähern, bis sie zum Schlusse nahezu übereinstimmen. Jedenfalls beweisen aber die Resultate, dass die elektrische Leitfähigkeit der Säurelösung bei der Verwandlung der mehrfachen sauren Salze des Phenosafranins von geringer Bedeutung zu sein scheint, was angesichts der Thatsache, dass die Leitfähigkeit neben der Konzentration auch von der Reibung der Ionen an ihren Nachbarn und am Lösungsmittel, dem elektrolytischen Reibungswiderstand, abhängig ist, nicht wunderbar erscheint, denn dieser letztere scheint wir wiederum neben der einen oder andern Ursache von dem möglichen Vorhandensein dieses oder jenes Hydrates bedingt zu sein. Lösungen mit gleicher Leitfähigkeit zeigen demgemäss nicht die gleiche Wirkung selbst bei derselben Säure.

4. Ueber Indikatoren.

Allgemeines. Indikatoren sind solche Körper, die dazu dienen, den Endpunkt einer Reaction durch einen bestimmten Farbenwechsel zu erkennen. Speciell in der Alkalimetrie und Acidimetrie, dann aber auch bei der Oxydationsmethode mit Kaliumpermanganat, mit Fehling'scher Lösung, mit Kaliumdichromat, bei den Reduktionsmethoden mit Zinnchlorür, bei den Bromirungen, den Jodirungen, den Kombinationen von Diazolösungen mit Phenolen oder Amininen zu Azofarbstoff u. s. w. spielen Indikatoren eine grosse Rolle. Bei allen diesen zeigt sich der Endpunkt durch Entstehen einer Farbe oder den Umschlag einer vorhandenen Farbe an. Bei dem Kaliumpermanganat speciell ist es meist das Auftreten der nicht mehr verschwindenden rothen Farbe des Kaliumpermanganats selbst, welches den Endpunkt anzeigt.

Hier sollen speciell die bei der Alkalimetrie und Acidimetrie verwendeten Indikatoren ausführlicher besprochen werden, weil bei ihnen noch das Vorhandensein von elektrolytischer Dissociation sowie die eventuelle Bildung von Pseudoisomeren ein besonders eigenartiges Verhalten bewirkt, dadurch, dass wir es vielfach mit Ionenreaktionen, aber nicht immer mit Farben der Ionen zu thun haben.

Entstehung der Indikatoren.

Nach F. Glaser¹⁾ lassen sich die Indikatoren auf Grund ihrer chemischen Eigenschaften in drei Gruppen einteilen:

I. Gruppe. (Gegen Alkali empfindlich).

- a) Tropäolin 00,
- b) Methyl-Aethylorange, Dimethylamidoazobenzol,
- c) Kongoroth, Benzopurpurin, Jodeosin, Kochenille,
- d) Lackmoid.

II. Gruppe.

- a) Fluoresceïn, Phenacetolin,
- b) Alizarin, Orseille, Hämatoxylin, Galleïn,
- c) Lackmus,
- d) p-Nitrophenol, Guajaktinktur,
- e) Rosolsäure.

III. Gruppe. (Gegen Säure empfindlich).

- a) Tropäolin 000,
- b) Phenolphthaleïn, Kurkuma, Kurkumin W, Flavescin,
- c) α -Naphtholbenzeïn,
- d) Poirrier's Blau C₄B.

Die aufgeführten Indikatoren sind, soweit ihre Konstitution bekannt ist, Säuren, wozu auch die Phenole und phenolartigen Verbindungen gezählt werden — oder Salze, welche bei den Titrationen an der Reaktion theilnehmen und deshalb in hohem Maasse abhängig sind von der Natur der zu titirenden Lösungen. Eine scheinbare Ausnahme macht die freie Base des Methylorange, das Dimethylamidoazobenzol; dieselbe ist aber an und für sich kein Indikator, sondern wird erst ein solcher durch Zutritt eines Säuremoleküls, also durch Salzbildung.

I. Gruppe.

a) Tropäolin 00 = Orange IV ist das Natriumsalz des Sulfanilsäure-azodiphenylamins: $\text{NaO}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5$.

1) F. Glaser, Zeitschr. f. Unters. der Nahrungs- u. Genussmittel 1899, 61; Zeitschr. analyt. Ch. 38, 273 u. 302, 1899; vgl. hierbei auch R. T. Thomson, Zeitschr. analyt. Ch. Ref. 24, 222, 1885, 27, 48, 1888.

Die orangegelbe Lösung wird durch Säuren violettroth gefärbt. Man verwendet kalt gesättigte alkoholische Lösungen.

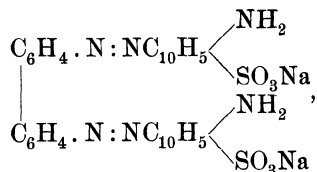
Tropäolin giebt keinen scharfen Farbumschlag bei $N/_{10}$ oder $N/_{20}$ Säure, dagegen zeigt sich derselbe schärfer bei Gegenwart von viel Chlorammonium.

a) Methyl- oder Aethylorange = Orange III = Dimethyl- oder Diäthylanilinazobenzolsulfosäure, $\text{HO}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ oder $\text{HO}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, wird durch Alkalien gelb, durch Säuren purpurroth gefärbt. Man verwendet als Indikator eine wässrige Lösung 1:1000. Kohlensäure wirkt nicht auf diesen, nur für kalte Lösungen verwendbaren Indikator.

Dimethylamidoazobenzol, $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_5$. Die Anwendung dieses Indikators an Stelle des Methylorange (der Sulfosäure des Dimethylamidoazobenzols) wurde von B. Fischer und O. Philipp¹⁾ empfohlen, da dasselbe statt des Farbenübergangs von Orange in Nelkenroth den Uebergang von Citronengelb in Nelkenroth zeige, welcher leichter zu beobachten sei.

G. Lunge²⁾ und R. T. Thomson³⁾ konstatiren demgegenüber, dass bei gleicher Konzentration Methylorange fast die gleichen Farbnuancen giebt wie Dimethylamidoazobenzol, dass dagegen letzteres nicht ganz so empfindlich ist wie ersteres. Die ungünstige Beurtheilung, die Methylorange hie und da erfährt, ist darauf zurückzuführen, dass man die Färbung zu intensiv macht, bezw. dass statt des eigentlichen Methylorange eines der Witt'schen Tropäoline angewendet worden ist, die als Indikator weniger tauglich sind.

Kongoroth,



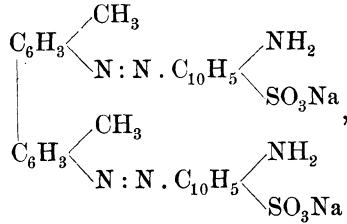
bildet eine rothe Lösung mit etwas Gelbstich, die durch Säure blau gefärbt, in alkalischer Lösung aber wieder roth wird.

1) B. Fischer u. O. Philipp, Archiv d. Pharm. (3 R.) **23**, 434.

2) G. Lunge, Ber. **18**, 3290, 1885.

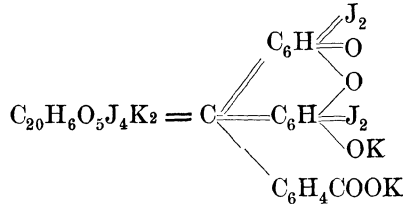
3) R. T. Thomson, Journ. soc. Chem. Ind. **6**, 175.

Benzopurpurin B,



verhält sich wie Kongo und soll diesem noch vorzuziehen sein.

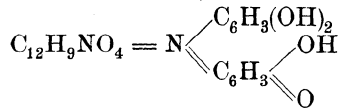
Jodeosin-Erythrosin = Alkalisalz des Tetrajodfluoresceïns,



ist in Wasser mit kirschrother Farbe löslich und wird durch Säuren braungelb gefärbt. Am besten verwendet man es zum Titriren von Alkaloiden in ätherischer Lösung.

Kochenille, der Farbstoff der Kochenillenschildlaus, wird violett durch Alkalien und gelbroth durch Säuren.

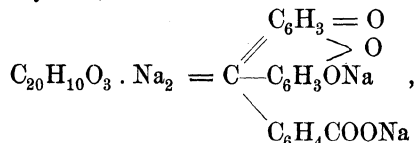
d) Lackmoïd, Resorcinblau,



entsteht bei der Einwirkung von 5 Theilen Natriumnitrit auf 100 Theile Resorcin und 5 Theilen destillirten Wassers unter Erhitzen bis zum Eintritt einer blauen Farbe. Die rothe Färbung einer alkoholischen Lösung wird durch Alkali gebläut; jedoch ist der Farbstoff in seinem sonstigen Verhalten nicht übereinstimmend mit Lackmus.

II. Gruppe.

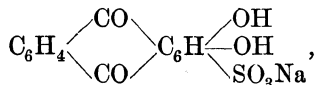
a) Fluoresceïn, Uranin = Natrium- oder Kaliumsalz des Tetraoxyphthalophenonanhydrids,



ist in wässriger Lösung gelb mit dunkelgrüner Fluorescenz; durch Säuren wird die Lösung schwach gelb gefärbt, und die Fluorescenz verschwindet.

Phenacetolin oder Phenacetein, $C_{16}H_{12}O_2$, aus Phenol, Schwefelsäure- und Essigsäureanhydrid erhalten, wird durch Säuren und Alkalien nur gelb, durch Alkalikarbonate nur roth gefärbt.

b) Alizarin-S = α - β -Dioxyanthrachinonsulfosaures Natron,



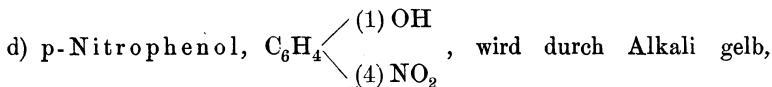
wird durch Säure gelb gefärbt; Alkalien wandeln diese Farbe wieder in roth um.

Orseille, ein auf bestimmte Weise zu erhaltender Farbstoff der Flechten der Familien Roccella und Lecanora, welche auch zur Lackmuskengewinnung dienen, enthält als Hauptbestandtheil Orcein, $C_7H_7NO_3$, das sich in wässrigem Ammoniak mit violetter, in Aetzalkalien mit purpurrother Farbe löst und durch Säuren wieder als rothbraunes Pulver abgeschieden wird.

Hämatoxylin, $C_{16}H_{14}O_6 + 3H_2O$, der Farbstoff des Blau- oder Kampecheholzes, wird von wässrigem Ammoniak sowie von ätzenden und kohlen-sauren Alkalien bei Luftzutritt mit purpurrother Farbe gelöst.

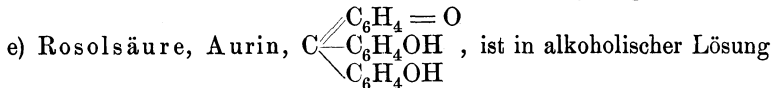
Gallein, Pyrogallein, $C_{20}H_{10}O_7$, löst sich in Alkohol mit dunkelrother Farbe und wird durch Alkali blau gefärbt.

c) Lackmus wird aus denselben Flechtenarten wie Orseille, nur in etwas abgeänderter Bereitungsweise dargestellt. Die Lösung erscheint mit reinem Wasser violett, mit Alkali blau, mit Säure roth. Die Lösung in Wasser hält sich nur bei Luftzutritt.



durch Säure farblos.

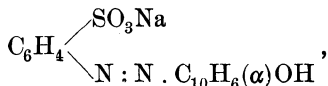
Guajak-tinktur enthält den aus dem Guajakharz extrahirten Farbstoff, der durch Säure farblos und durch Alkalien gelb gefärbt wird.



goldgelb und wird durch Alkalien kirschroth gefärbt.

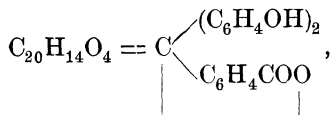
III. Gruppe.

a) Tropäolin 000, Orange I = Natriumsalz des Sulfanilsäure-azo- α -naphthols,



wird durch Wasser mit orangerother Farbe gelöst, die in Alkalien mehr kirschroth, durch Säuren aber rothbraun wird.

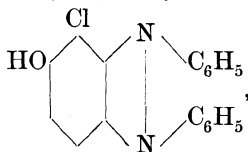
b) Phenolphthalein, Di-p-oxydiphenylphthalid,



ist in seiner alkoholischen Lösung farblos und wird durch eine Spur von Alkali roth gefärbt.

Kurkuma oder Kurkumin, der Farbstoff aus den Wurzeln von *Curcuma longa* und *viridiflora*, giebt eine gelbe Lösung, die durch Alkalien und Borsäure rothbraun gefärbt, durch letztere jedoch erst nach dem Trocknen des Kurkumapapiers.

Luteol oder Chloroxydiphenylchinoxalin,



wird durch Alkali gelb, durch Säuren farblos.

d) Poirrier's Blau, C_4B , wird durch freie Alkalien roth, durch freie Säuren nicht geändert.

Reaktionsfähigkeit der Indikatoren.

Ueber die Reaktionsfähigkeit der Indikatoren erhalten wir am besten Aufklärung, wenn wir die Stärke des Säuremoleküls an sich ins Auge fassen. Wir finden dann, dass die Natur des Säuremoleküls in der ersten Gruppe stark ausgeprägt ist, wir haben demnach eine grosse Reaktionsfähigkeit gegenüber Basen, Beständigkeit der Salze und Unempfindlichkeit gegenüber schwachen Säuren. (Glaser.)

Umgekehrt ist in der dritten Gruppe das Säuremolekül als solches wenig charakterisirt. Die Indikatoren dieser Gruppe sind daher wenig empfindlich gegen Basen; ihre Salze sind sehr wenig beständig und gegen Säuren sehr empfindlich.

Die in der zweiten Gruppe aufgeführten Indikatoren stehen in allen ihren Eigenschaften zwischen den alkali- und säureempfindlichen. Da, wo die Konstitution der Indikatoren nicht bekannt ist, lässt sich umgekehrt aus ihrer Stellung in den Gruppen auf einen mehr oder weniger ausgesprochenen Säurecharakter des Säuremoleküls schliessen. Die Anordnung ist von Glaser derartig getroffen, dass von dem ersten Gliede der ersten Gruppe anfangend, die Alkaliempfindlichkeit ab-, dagegen die Säureempfindlichkeit zunimmt. Die gleichwerthigen Glieder sind jeweils unter denselben Buchstaben zusammengefasst.

Die Kenntniss der Stellung der Indikatoren ist von besonderer Wichtigkeit, wenn es sich um Titration von Körpern handelt, deren Basicität bezw. Acidität nicht stark ausgeprägt ist. Es gilt dies ebenso wohl für schwache Basen bezw. Säuren, als auch für Salze, deren Base schwächer ist, als die mit ihr verbundene Säure, oder umgekehrt für Salze, bei welchen eine starke Base mit einer schwachen Säure verbunden ist.

Obige Anordnung ist auch wohl geeignet, um Anhaltspunkte über die Natur und Stärke einer Säure oder Base zu geben, falls wir zu deren Titration mehrere Indikatoren anwenden. Finden wir z. B., dass zwei Säuren sich scharf mit Hilfe von Lackmustinktur, nicht aber mit Hilfe von Lackmoïd titriren lassen, so darf man aus dieser Thatsache auf annähernd gleiche Stärke der fraglichen Säuren schliessen. Lässt sich in einem andern Falle eine Säure scharf sowohl mit Lackmoïd als auch mit Lackmustinktur titriren, eine andere nicht mit Lackmoïd, wohl aber mit Lackmustinktur, so muss man verschiedene Stärke beider Säuren annehmen. Selbstverständlich gilt dies nur für Indikatoren, welche in der Skalenreihe etwas weiter aus einander stehen, da für eine Säure, die z. B. mit Hämatoxylin scharf titirt werden kann, ebenso wohl auch Lackmus anwendbar ist.

Die Thatsache, dass homologe organischen Säuren bei gleicher Anzahl von Karboxylgruppen umso stärker sind, je geringer ihr Molekulargewicht, findet hier einen greifbaren Ausdruck. Ameisensäure lässt sich mit Hilfe von Lackmoïd ziemlich scharf, mit Hilfe von Lackmustinktur sehr scharf titriren; bei Essigsäure wendet man bekanntermassen am vortheilhaftesten einen Indikator der dritten Gruppe an, da Lackmus einen Reaktionsumschlag nicht scharf anzeigt. Es zeigt sich also hierin deutlich die höhere Acidität der Ameisensäure gegenüber der Essigsäure, wie dies ja auch durch das verschiedenartige Leitungsvermögen beider Säuren nachgewiesen wurde.

Bei höher molekularen einbasischen Säuren vom Typus $C_nH_{2n}O_2$ benutzt man überhaupt nur die Indikatoren der dritten Gruppe entsprechend der geringen Acidität dieser Säuren.

Aehnliche Regeln gelten für die mehrbasischen Säuren (Oxalsäure, Bernsteinsäure). Ebenso lässt sich mit Hilfe der Indikatoren die Thatsache bestätigen, dass bei ungefähr gleichem Molekulargewicht und gleicher Anzahl Karboxylgruppen eine Säure umso stärker ist, je mehr Hydroxylgruppen sie enthält (Propionsäure—Milchsäure; Bernsteinsäure—Aepfelsäure—Weinsäure). Diese Gesetzmässigkeiten, welche bei bekannten Säuren auftreten, lassen sich ohne Zweifel auch auf solche Säuren mit Erfolg ausdehnen, deren Konstitution noch nicht bekannt ist.

Die Titrationsfähigkeit der Basen ist eine sehr beschränkte. Mit Schärfe lassen sich, wenn wir von dem Einflusse des Wassers bei grösseren Verdünnungen absehen, sämmtliche Indikatoren nur bei der

Titrirung starker fixen Basen anwenden. Es macht sich hier das allgemeine Gesetz besonders geltend, dass ein Indikator nur dann den Reaktionsumschlag mit Schärfe anzeigt, wenn das gebildete Reaktionsprodukt gegen den Indikator neutral reagirt. Die mineralsauren Salze schwächerer Basen reagiren eben auch auf säureempfindliche Indikatoren mehr oder weniger sauer. Mineralsaure Ammonsalze reagiren auf sämtliche Indikatoren sauer, auf diejenigen der Gruppe I allerdings so schwach, dass nur bei Gegenwart grösserer Mengen der Salze die saure Reaktion zur Erscheinung kommt.

Mitunter werden die allmählig auftretenden hydrolytischen Erscheinungen dem Einfluss der Kohlensäure der Luft zugeschrieben. Jedoch ist z. B. das Erblassen einer schwach alkalischen, durch Phenolphthalein roth gefärbten Lösung lediglich auf den hydrolysirenden Einfluss des Wassers zurückzuführen, wie dies von F. Glaser nachgewiesen wurde. Das Gleiche gilt für sämtliche Indikatoren der dritten Gruppe. Das Wasser wirkt auf dieselbe wie eine Säure, in geringen Verdünnungen allerdings fast unmerklich, in stärkeren Verdünnungen aber derartig, dass eine absolut scharfe Titrirung unmöglich wird, und dass immerhin eine quantitativ wohl zu berücksichtigende Menge Lauge nothwendig ist, um die hydrolysirende Wirkung des Wassers zu überwinden.

Umgekehrt sind die Erscheinungen bei den Indikatoren der ersten Gruppe. Versetzt man eine grosse Menge Wasser — etwa $\frac{1}{2}$ l — mit einer neutralen Lackmödlösung, so wird die Flüssigkeit entschieden blau gefärbt. Man braucht etwa 0,3 ccm $N_{/10}$ Schwefelsäure, um die Flüssigkeit auf die neutrale Uebergangsfarbe zu stellen. Ebenso viel Säure braucht man, um einer mit Methylorange gelb oder mit Kongo roth gefärbten Wassermenge von $\frac{1}{2}$ l die orangefarbene bzw. violette Uebergangsfarbe zu geben. Diese Thatsache erklärt sich nur durch die, wenn auch äusserst geringe Dissociation des Wassers in seine Ionen H und OH. Da die Indikatoren der ersten Gruppe gegen schwache Säuren unempfindlich sind, so kommt hier nur der basische Bestandtheil des Wassers, das H-atom, zur Wirkung. Wir finden deshalb bei Gegenwart von viel Wasser in der ersten Gruppe alkalische Reaktion.

Der Alkohol wirkt erheblich dissociationshindernd und veranlasst so z. B., dass eine Essigsäurelösung, die Methylorange roth färbt, durch Alkoholzusatz wieder gelb wird und erst durch Wasserzusatz wieder saure Reaktion annimmt. In umgekehrtem Sinne beeinträchtigt Alkohol bei den Indikatoren der dritten Gruppe z. B. beim Phenolphthalein, die Empfindlichkeit namentlich schwacher Basen. Bei der dritten Gruppe, dem Lackmus und ähnlichen Indikatoren, ist der Einfluss des Alkohols ein geringer.

Glaser kommt nun noch zu folgenden praktischen Schlussfolgerungen:

I. Die Thatsache, dass die Titrirungen mit verschiedenen Indikatoren umso weniger übereinstimmen, je stärker die Verdünnung der zu titirenden Lösung ist, zwingt uns, bei alkalimetrischen Titerstellungen, bei welchen es auf grösste Genauigkeit ankommt, möglichst wenig Wasser zur Lösung der Titersubstanz zu nehmen. Abgesehen davon, dass bei stärkeren Verdünnungen der Titer einer Lauge oder Säure jeweils nur für den Indikator stimmt, mit welchem gerade eingestellt wurde, wird eine genaue Bestimmung des Titers schon dadurch erschwert, dass der Umschlag der Indikatoren umso weniger scharf wird, je stärker die Verdünnung ist.

II. In allen Fällen, wo wir in stärkeren Verdünnungen mit einem Indikator der dritten Gruppe, z. B. mit Phenolphthaleïn, titiren, müssen wir uns vergegenwärtigen, dass ein Uebergang in alkalisch erst dann stattfindet, wenn der Neutralpunkt schon relativ weit überschritten ist. Es gilt dies z. B. für die Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein und Bier, wo wir die auf 200, bezw. 150 ccm, vertheilte flüchtige Säure mit $N/_{10}$ -Lauge titiren und den Gehalt an derselben um 5—10% zu hoch finden, wenn wir für gerade diese Verdünnung nicht den Titer besonders festgestellt haben. Ebenso finden wir auch bei Butteranalysen die Reichert-Meissl'sche Zahl etwas zu hoch.

Wenn auch bei Wein und Bier bei dem an sich geringen Gehalt an flüchtigen Säuren dieser Fehler nicht sehr ins Gewicht fällt, so dürfte er doch, wo man die Fehlergrenzen ziemlich genau bestimmen kann, in Rücksicht zu ziehen sein. Es ist deshalb wohl der Vorschlag angebracht, bei der Titrirung der flüchtigen Säuren unter Anwendung von Phenolphthaleïn nicht bis zur schwachen vorübergehenden Röthung, sondern bis zur ausgesprochen scharfen und länger anhaltenden Rothfärbung zu titiren und von der nunmehr zugegebenen $N/_{10}$ -Lauge 0,33 ccm in Abzug zu bringen. Für die Reichert-Meissl'sche Zahl dürfte sich ein Abzug von 0,2 ccm empfehlen, eventuell ein Stellen der Laugen auf Säuren derselben Art wie die zu titirende, wie es von Juckenack und W. Fresenius empfohlen wurde.

III. Die Kohlensäure der Luft und auch ein geringer Gehalt einer N-Lauge an kohlen-sauren Salzen ist bei Titrirungen mit Phenolphthaleïn, Rosolsäure oder Kurkuma, überhaupt den kohlen-säureempfindlichen Indikatoren, nicht störend. Auch ist es nicht nothwendig, wie dies bei Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl vorgeschrieben ist, so ängstlich die Kohlensäure der Luft abzuhalten.

IV. Je nach der Wahl der Indikatoren entstehen bei der Titration schwacher Säuren namentlich in Gegenwart saurer Phosphate ganz bedeutende Differenzen. So findet sich in den neuesten Entwürfen der „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungs- und Genussmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich“ die Angabe, dass man die Gesamttacidität des Bieres mit Hilfe

von sog. neutralem Lackmuspapier oder von einer rothen Phenolphthaleïn-lösung titriren soll. Infolge der Gegenwart der sauren Phosphate, welche auf Lackmus und Phenolphthaleïn quantitativ ganz verschieden reagiren, erhält man ausserordentliche Differenzen, je nachdem man mit Lackmus oder dem rothen Phenolphthaleïn tüpfelt. Glaser hat bei einigen Bierproben die Bestimmung der Gesamtcacidität ausgeführt und dabei folgende Zahlen erhalten:

Auf 100 cem Bier $N/_{10}$ Natronlauge:

I. Lackmuspapier.	II. Rothes Phenolphthaleïn.
Probe a) 10,8 cem.	16,3
b) 11,0 „	24,0
c) 11,0 „	19,4
d) 10,8 „	25,4
e) 9,6 „	20,0

Wie man sieht, betragen die Differenzen zum Theil 100 %/o. In diesem Punkte müsste unbedingt eine Vereinbarung getroffen werden, nach welcher man entweder nur mit Lackmuspapier oder nur mit Phenolphthaleïn die Gesamtcacidität bestimmen dürfte.

Weitere Untersuchungen speciell über die Verwendung von Phenolphthaleïn, Methylorange und Dimethylamidoazobenzol sind von F. W. Küster¹⁾ sowie von G. Lunge und E. Narmier²⁾ angestellt worden.

Abnorme Neutralisationsphänomene.

Nach den Untersuchungen von A. Hantzsch³⁾ kann eine intramolekulare Umlagerung bei labilen Atomgruppen durch blosser Titration mittelst eines Indikators nachgewiesen werden. So reagirt Isodinitroäthannatrium neutral, freies echtes Dinitroäthan ebenfalls, wenn auch nicht gegen alle Indikatoren. Also er giebt die neutrale Lösung des Isonitrosalzes mit 1 Mol. Salzsäure wieder eine neutrale Lösung, indem dabei das Azodinitroäthan in das echte Dinitroäthan übergeht. Die Salzsäure wird somit nicht durch eine Base, sondern, wenigstens scheinbar, durch ein Neutralsalz neutralisirt. Oder umgekehrt: Freies Natron lässt sich mit einer neutralen, wässerigen Lösung von Dinitroäthan wie durch eine Säure neutralisiren. Diese Ausführungen rechtfertigen es, derartige Vorgänge als abnorme Neutralisationsphänomene zu bezeichnen. Demgemäss gilt folgender Satz:

Abnorme Neutralisationsphänomene sind das Kennzeichen intramolekularer Atomverschiebungen; sie finden

1) F. W. Küster, Zeitschr. anorg. Ch. **8**, 127, **13**, 136.

2) G. Lunge u. E. Narmier, Zeitschr. angew. Ch. 1897, 3.

3) A. Hantzsch, Ber. **32**, 580, 1899; vgl. Bd. I.

nur statt zwischen Pseudosäuren und den Salzen der ihnen isomeren, echten Säuren.

Hierbei möge noch darauf hingewiesen werden, dass sich abnorme Neutralisationsphänomene durch Titration zwar einfacher als durch Leitfähigkeit nachweisen lassen, dass dieser erstere Nachweis aber doch an Schärfe hinter dem letzteren zurücktritt. Wenigstens sind durch die quantitativen Messungen der Leitfähigkeit Irrthümer ausgeschlossen, die bei der qualitativen Indikatorenreaktion auftreten können: so reagirt z. B. die äusserst schwache Aethylnitrolsäure, $\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2):\text{N}.\text{OH}$, so entschieden auf Lackmus, dass sie, zumal mit Rücksicht auf ihre minimale Affinitätskonstante ($K:0,0000014$) geradezu durch den Farbstoff selbst in die stärker saure Form umgestellt zu werden scheint, welche in ihren Salzen mit Sicherheit nachgewiesen worden ist¹⁾.

Auch lassen sich anderseits manche Alkalisalze, z. B. von Diazotaten, so schwer völlig frei von Alkalikarbonaten erhalten, dass sie bisweilen auf Lackmus deutlich alkalisch reagiren, während durch Leitfähigkeit erkannt wird, dass nur eine minimale Verunreinigung vorliegt, und dass die Antidiazotate dennoch das Verhalten von kaum hydrolytischen Neutralsalzen aufweisen. In zweifelhaften Fällen soll man sich also stets durch Leitfähigkeitsbestimmungen vom Vorhandensein abnormer Neutralisationsphänomene überzeugen.

Besonders beachtenswerth ist das Verhalten der mehratomigen Alkohole wie Glykole, Glycerin, Erythrit, Glukose und ihren Isomeren, Galaktose, welche sämmtlich die Eigenschaft zeigen, dass der Zusatz einer Lösung eines mehratomigen Alkohols zu einer Boraxlösung, die alkalische Reaktion des letzteren in eine saure verwandelt wird, vorausgesetzt, dass die Menge des Borax im Verhältniss zum Alkohol nicht zu gross ist. Je grösser die Anzahl der Hydroxylgruppen des Alkohols ist, umso weniger desselben ist nöthig.

Hierauf haben ganz unabhängig von einander D. Klein²⁾ und C. Jehn³⁾ aufmerksam gemacht; letzterer wurde dazu veranlasst durch eine Notiz von R. Sulzer⁴⁾ über das Verhalten von Honig zu Borax.

Rohrzucker, Dextrin und Quercit zeigen die Reaktion nicht.

Auch die ganz schwache saure Reaktion des parawolframsauren Natrons wird in eine stark saure verwandelt durch Zusatz der oben erwähnten Stoffe.

Diese Beobachtung hat dazu geführt, eine sehr wichtige Titrations-

1) Hantzsch u. Graul, Ber. **31**, 2854, 1898.

2) D. Klein, Compt. rend. **86**, 826; **99**, 144.

3) C. Jehn, Archiv d. Pharm. (3 R.) **25**, 250.

4) R. Sulzer, Deutsch-amerik. Apoth. Ztg. 1886, 596.

methode zur Bestimmung des Borax unter Benutzung des Glycerins auszuarbeiten, auf die ich hier nur verweisen kann¹⁾.

5. Emissionsspektrum²⁾.

Spektralanalyse.

Die Begründer der Spektralanalyse sind Kirchhoff und Bunsen gewesen. Sie haben gezeigt, dass man mit Hilfe der durch eine Flamme erhitzten Stoffe bestimmte Elemente dadurch nachweisen kann, dass man das von ihnen ausgesandte Licht durch ein Prisma hindurchgehen lässt und dadurch zerlegt. Es zeigte sich alsdann, dass den verschiedenen Elementen meist ganz bestimmte Lichtwellen zukommen, die durch das Erwärmen auf höhere Temperaturen von ihnen ausgesendet werden. Diese für die einzelnen Elemente charakteristischen Aetherwellen ergeben bestimmter Linien, die je nach der Stellung, an der sie sich im Spektrum des weissen Lichtes befinden, entsprechend gefärbt sind.

Die Linien bilden das Emissionsspektrum der Elemente und sind für jedes einzelne verschieden. Sie lassen sich zum analytischen Nachweis eines Elementes verwenden und haben öfter die Entdeckung neuer Elemente veranlasst, wie z. B. bei Rubidium, Cäsium durch Kirchhoff und Bunsen, bei Thallium durch Crookes und Lamy, Indium von Reich und Richter, Gallium durch Lecoq de Boisbaudran, Argon durch Lord Raleigh und Ramsay, Helium, Neon, Krypton und Xenon durch Ramsay.

Der zur Untersuchung des Emissionsspektrums dienende Apparat, der sog. Spektralapparat besteht aus einem Glasprisma, welches zur Zerlegung des Lichtes dient. Auf dasselbe werden die Lichtstrahlen durch ein sog. Kollimatorrohr, d. h. ein mit einem verstellbaren Spalte versehenes Rohr geleitet. Vor dem Spalte befindet sich die Flamme, in welcher der zu untersuchende Körper an einem absolut reinen Platindraht erhitzt wird. Das betreffende Spektrum wird durch ein mit einer Skala versehenes Fernrohr beobachtet.

Emissionsspektren der Elemente.

Wie schon erwähnt, sind die Emissionsspektren für die Elemente derart charakteristisch, dass man sie zum analytischen Nachweise benutzen kann. Lässt man weisses Licht durch den Dampf irgend eines Elementes hindurchgehen, so werden umgekehrt die Strahlen der für das betreffende Element charakteristischen Strahlen absorbiert, es entsteht an den betreffenden Stellen eine oder mehrere schwarze Linien, die sog. (Wollaston-)

¹⁾ Vgl. G. Jörgensen, Zeitschr. angew. Ch. 1897, 5.

²⁾ R. Kayser, Handbuch der Spektroskopie Hirzel, Leipzig 1900.

Fraunhofer'schen Linien. Das betreffende Spektrum heisst das Absorptionsspektrum des Elementes.

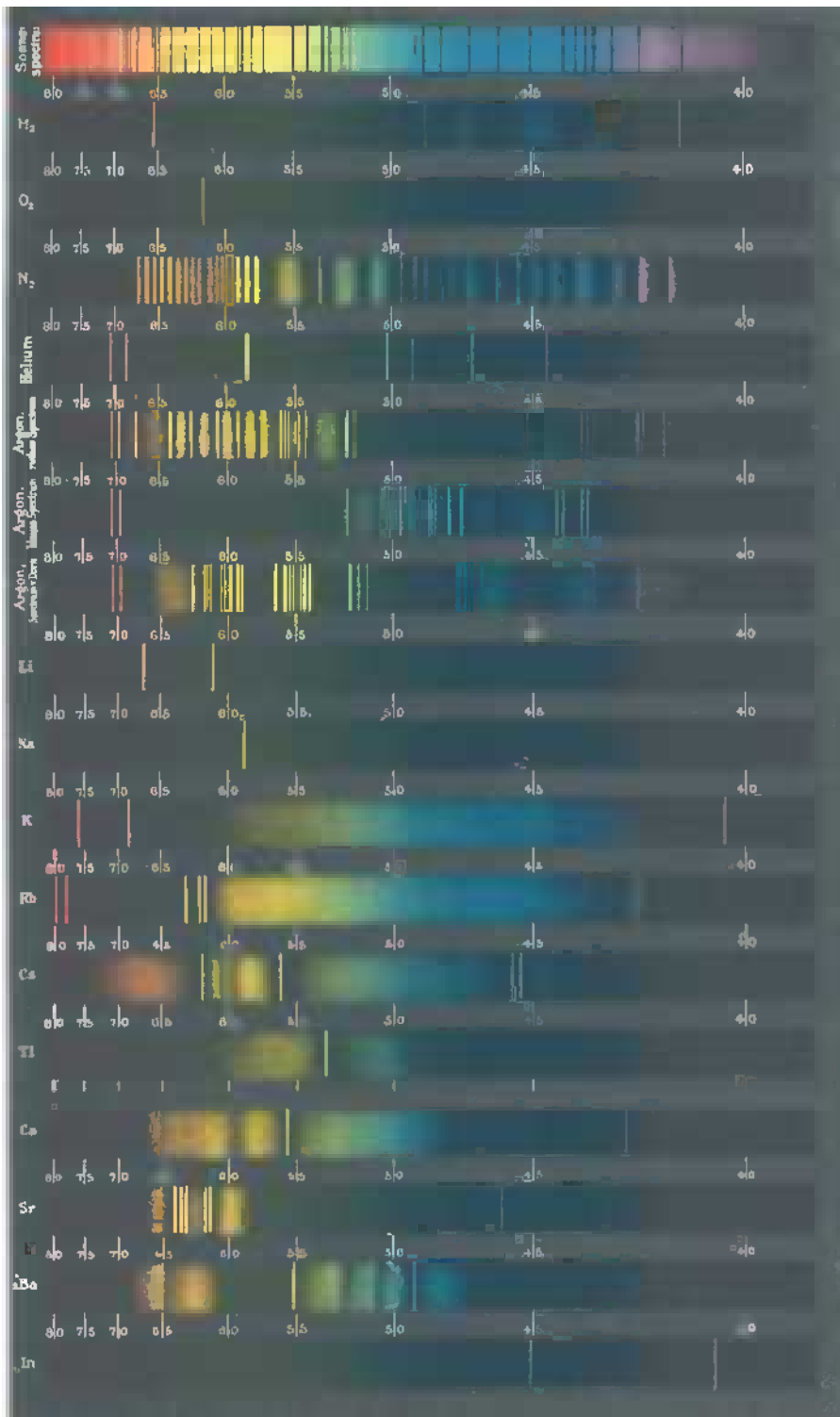
In nebenstehender Tafel sind die Emissionsspektren verschiedener Elemente nach den von Prof. H. Erdmann¹⁾ ermittelten Daten wiedergegeben. Bei der Aufstellung dieser Tafeln wurde eine möglichst genaue Wiedergabe des im Spektroskop erblickten Bildes nach Lage, Farbe und Helligkeit der Linien angestrebt. Die Farbenvertheilung geschah nach folgendem Schema:

Roth	0,820 bis 0,608 μ
Orange	0,608 „ 0,592 „
Gelb	0,592 „ 0,585 „
Gelbgrün	0,585 „ 0,575 „
Grün	0,575 „ 0,515 „
Blaugrün	0,515 „ 0,495 „
Blau	0,495 „ 0,468 „
Blauviolett	0,468 „ 0,457 „
Violett	0,457 „ 0,390 „

„In den nach der Natur gezeichneten Spektren der Hauptgase und Edelgase sowie der alkalischen Erden sind nur die deutlichen und charakteristischen Linien wiedergegeben. Die Eintheilung des Spektrums ist nach Wellenlängen erfolgt, da die sonst vielfach übliche Skala von Bunsen und Kirchhoff eine ganz willkürliche ist, und mit jedem andern Prisma eine andere Streuung der Farben erzielt wird. Eins aber haben alle Spektralapparate gemeinsam: sie streuen im Blau und Violett viel stärker als in dem weniger brechbaren Roth. Deswegen würde das Bild eines beobachteten Spektrums ganz verzerrt werden, wenn man es auf eine nach Wellenlängen eingetheilte Millimeterskala eintragen wollte. Bei den in den Tafeln wiedergegebenen Spektren ist nun, ähnlich wie bei den Tafeln von Engelmann²⁾ eine (nicht mit gezeichnete) Millimeteereintheilung entsprechend der Skala von Bunsen und Kirchhoff zu Grunde gelegt, und dies ist die Ursache, weshalb die Abstände der beigeschriebenen Zahlen, welche Wellenlängen bedeuten, keine konstanten sind, sondern von Roth nach Violett sich ständig vergrössern. Diese Zahlen bedeuten Hundertstel μ , also die Zahl 50 z. B., die etwa in der Mitte der Spektren liegt, entspricht einer Wellenlänge von 0,500 μ . Diejenigen Linien, welche besonders hell und charakteristisch sind, sind etwas nach rechts verbreitert gezeichnet, damit sie genügend hervortreten, und das Bild für den Beschauer dem natürlichen Eindruck möglichst entspricht. Die Ablesung hat also an der

1) H. Erdmann, Naturwiss. Rundschau, **13**, 465, 1898. Auch an dieser Stelle spreche ich Herrn Prof. Erdmann, sowie der Verlagsbuchhandlung von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig meinen verbindlichsten Dank aus für die zur Benützung der Tafeln ertheilte Erlaubniss.

2) Th. W. Engelmann, Tafeln und Tabellen u. s. w. Leipzig 1897.



Emissionspektren der Elemente nach Prof. H. Erdmann

linken Kante der Spektrallinien zu geschehen. Auf übergrosse Feinheit wurde übrigens absichtlich verzichtet, um die Deutlichkeit des Bildes nicht zu gefährden. Im folgenden werden die genauen Wellenlängen aller verzeichneten Linien noch tabellarisch zusammengestellt.“

A. Sonnenspektrum.

„Im Sonnenspektrum bedeuten die starken schwarzen Linien Fraunhofer'sche Linien, die schwachen dagegen Theilstriche, welche Differenzen in der Wellenlänge von je 10 μ entsprechen.“

Die Fraunhofer'schen Linien im Sonnenspektrum.
Benennung. Wellenlänge. Chemischer Ursprung.

A	0,760	Sauerstoff,
a	0,722	Atmosphäre (H ₂ O),
B	0,687	Sauerstoff,
C	0,656	Wasserstoff,
D	0,5896	Natrium,
E	0,527	Calcium,
b	0,517	Magnesium,
F	0,486	Wasserstoff,
—	0,437	Eisen,
—	0,435	Eisen,
G	0,434	Wasserstoff,
—	0,426	Eisen,
h	0,410	Wasserstoff,
H ₁	0,397	Calcium,
H ₂	0,393	Calcium.

B. Hauptgase und Edelgase.

„Die Spektren der permanenten Gase sind mit einem Ruhmkorff'schen Induktor mit Platinunterbrecher von der Schlagweite 14 cm (20 Funken in drei Sekunden) in Plückeröhren zu erhalten, welche unter vermindertem Druck mit den zu untersuchenden Gasen gefüllt werden. Als Stromquelle dienen drei hinter einander verbundene Akkumulatoren; für das blaue Argonspektrum schaltet man neben dem Induktor eine Leydener Flasche von mässiger Grösse ein.“

1. Linien des Wasserstoffs:

0,656 μ	} Hauptlinien,	0,410 μ	} Nebenlinien.
0,486 „		0,434 „	

2. Einzige stets deutlich sichtbare Sauerstofflinie:

0,617 μ scharfe Linie.

3. Linien und Banden des Stickstoffs:

0,670 bis 0,574 μ Streifen,	0,497 μ	} Linien.
0,534 μ Linie,	0,491 „	
0,519 „ verbreiterte Linie,	0,486 „	
0,508 „ linke Kante einer Bande.		
0,478 μ 0,442 μ	} Banden, die sich nach rechts meist sehr erheblich erweitern.	
0,476 „ 0,437 „		
0,462 „ 0,427 „		
0,457 „ 0,420 „		
0,450 „ 0,414 „		

4. Spektrum des Heliums: nur ganz scharfe Linien.

0,707 μ schwach	0,495 μ	} stark.
0,688 „ mittelstark,	0,470 „	
0,587 „ blendend hell,	0,466 „	
0,502 „ sehr stark.		

5. Spektren des Argons:

a) Rothes Spektrum (Druck 3 mm)

0,707 μ schwach,	0,696 μ halb Stark.	
0,674 μ 0,561 μ	0,450 μ	} starke Linien.
0,640 „ 0,556 „	0,435 „	
0,629 „ 0,550 „	0,433 „	
0,602 „ 0,545 „	0,420 „	
0,591 „ 0,519 „	0,419 „	
0,574 „ 0,517 „	0,416 „	

b) Blaues Spektrum (Druck unter 1 mm, hohe Spannung):

0,707 μ	0,500 μ	0,480 μ	0,443 μ
0,695 „	0,496 „	0,473 „	0,440 „
0,514 „	0,492 „	0,461 „	0,438 „
0,505 „	0,487 „	0,448 „	0,435 „

c) Grünes Spektrum (Spektrum von Dorn, Druck 100 bis 200 mm).

0,707 μ	0,559 μ	0,510 μ
0,696 „	0,555 „	0,474 „
0,656 bis 0,626 μ helle Bande,	0,551 „	0,472 „
0,619 „ 0,612 „ Bande,	0,547 „	0,470 „
0,605 „ 0,600 „ Bande,	0,545 „	0,468 „
0,596 μ	0,544 „	0,432 „
0,592 „	0,517 „ sehr hell	0,421 „
0,564 „ sehr hell,	0,513 „ „ „	

„Von den zahlreichen Sauerstofflinien, welche man hie und da, meist aber nur unter ganz besonderen Bedingungen beobachtet, ist die von Erdmann wiedergegebene Linie $\lambda = 0,617 \mu$ thatsächlich die einzige, welche stets deutlich sichtbar ist. Für den Gasanalytiker kommt daher diese Sauerstofflinie allein in Betracht; mit ihrer Hilfe gelingt es bei einiger Uebung leicht, den Sauerstoff selbst neben viel Stickstoff aufzufinden. Denn eine Vergleichung der neben einander gestellten Spektren des Sauerstoffs und Stickstoffs lehrt sofort, dass die Sauerstofflinie in sehr charakteristischer Weise eine Lücke in dem gitterförmigen rothen Theile des Stickstoffspektrums ausfüllt.“

„Das Heliumspektrum, wohl das schönste und farbenprächtigste von allen Gasspektren, giebt in der Klarheit und Schärfe seiner Linien den besten Beweis für die Einheitlichkeit dieses leichten Edelgases. Die hellste seiner Linien, die bereits im Jahre 1868 von Lockyer in der Sonnenatmosphäre und den Sonnenprotuberanzen aufgefundene Linie $\lambda = 0,587 \mu$ fällt selbst bei einem Spektroskop von nur mässiger Farbenzerstreuung mit der gelben Natriumlinie $\lambda = 0,5896 \mu$ nicht zusammen, sondern erscheint, wenn man nur den Spalt nicht gar zu breit einstellt, als gesonderte Linie rechts von der Natriumlinie. Dabei ist aber zu beachten, dass die Leuchtkraft des Heliumatoms derjenigen des Natriumatoms ganz ausserordentlich überlegen ist. Es ist nicht ganz leicht, ein so starkes Natriumlicht herzustellen, dass die Natriumlinie neben der das Auge blendenden Heliumlinie überhaupt sichtbar wird. Liefert ein Gasgemisch bei der spektroskopischen Untersuchung die gelbe Linie $\lambda = 0,587 \mu$ nur schwach, so ist Helium in dem Gemische nur in Spuren vorhanden.“

„Im Gegensatze zu dem so überaus klaren und einheitlichen Heliumspektrum liefert das Argon je nach den Bedingungen, unter denen man es zur Lichtemission bringt, wesentlich verschiedene Bilder. Wir können ein rothes, ein blaues und ein grünes Argonspektrum unterscheiden. Auf der Tafel ist das grüne Argonspektrum als Spektrum von Dorn bezeichnet. Das rothe Spektrum tritt bei mässigem Gasdruck auf, das blaue bei geringem Gasdruck und hoher Spannung, das grüne bei hohem Gasdruck. Dieses verschiedenartige Verhalten des Argons beweist, dass der als Argon bezeichnete Luftrückstand aus einem Gemische mehrerer Edelgase besteht. Die Kenntnisse, welche man von den durch fraktionirte Krystallisation und fraktionirte Destillation aus dem Argon abzuschheidenden Gemengtheilen besitzt, sind gegenwärtig (1898) noch so gering, dass es wohl nicht am Platze ist, hier auf diesen Gegenstand näher einzugehen. Vorderhand dürften dem Gasanalytiker in der Praxis wohl keine andern Edelgasspektren begegnen als die hier abgebildeten. Das „weisse Argonspektrum“ von Eder und Valenta ist im wesentlichen nur durch Helligkeitsdifferenzen von dem rothen, blauen und grünen verschieden und das Berthelot'sche „Fluoreszenzspektrum

des Argons“ ist, wie Erdmann und Dorn¹⁾ nachgewiesen haben, einfach das Quecksilberspektrum und hat mit Edelgasen gar nichts zu thun.“

C. Alkalien.

„Auf die charakteristische Lage der rothen Kaliumlinie $\lambda = 0,770 \mu$ und der rothen Rubidiumlinien $\lambda = 0,781 \mu$ und $\lambda = 0,795 \mu$ sei besonders hingewiesen, da über diese, namentlich in der chemischen Litteratur, häufig irrthümliche Anschauungen zu Tage getreten sind, welche auf der Anwendung unreiner Rubidiums Salze beruhten, und weil selbst Kayser und Runge in ihrer sonst so sorgfältigen Abhandlung über die Linienspektren der Alkalien²⁾ den analytisch sehr wichtigen Umstand nicht genügend hervorheben, dass die Rubidiumlinie $\lambda = 0,781 \mu$ erheblich heller strahlt als die Linie $\lambda = 0,795 \mu$. Auf der Tafel von Erdmann (u. Koethner) ist dies dadurch zum Ausdruck gebracht worden, dass die Linie $\lambda = 0,781 \mu$ in der oben erläuterten Weise nach rechts verbreitert gezeichnet ist.

Wellenlängen der Spektrallinien der Alkalimetalle:

Natrium: 0,5896		Kalium: 0,770	} helle, scharfe Linien,
		0,694	
		0,404	
Lithium: 0,671	} helle scharfe Linien		In Gelb, Grün und Blau heller Lichtschein.
0,610			
Rubidium: 0,795	feine, scharfe Linie	Caesium: 0,621	} scharfe Linien; die Zwischen- räume zwischen den Linien hell.
	0,781 glänzende, scharfe Linie,	0,601	
	0,630	0,599	
	0,621	0,459	
	0,617	0,456	
	0,422	Thallium: 0,535	scharfe, strahlend glänzende Linie.
	0,420		

Im Gelb, Grün und Blau sehr heller Lichtschein.

D. Alkalische Erden.

Zu den Spektren der alkalischen Erden ist noch das vom Indium zugefügt. „Auch die Wiedergabe der Spektren des Calciums, Strontiums und Baryums war bisher meist eine recht mangelhafte, namentlich wirkte

1) H. Erdmann u. E. Dorn, Liebig's Ann. **287**, 230, 1895.

2) Kayser u. Runge, Ueber die Spektren der Elemente, Berlin 1888.

die ungenaue Wiedergabe der Farben störend, durch welche diesen drei Erdalkalien Linien in Gelb zugeschrieben zu werden pflegten, welche allen dreien durchaus nicht zukommen.

Wellenlängen der Spektrallinien der Erdalkalimetalle.

Calcium: 0,650 } 0,646 } Linien. 0,646—0,616 Bande, 0,616 sehr helle, glänzende Linie, 0,616—0,559 heller Licht- schein, 0,559 sehr helle, glänzende Linie, 0,423 scharfe Linie.	Strontium: 0,655 grösste Helligkeit einer nach bei- den Seiten ab- nehmenden Bande, 0,641 } 0,639 } Linien, 0,639—0,613 fünf Ban- den, 0,604—0,600 glänzende Helligkeit eines nach beiden Seiten abfallen- den Lichtscheins. 0,461 scharfe Linie.
Baryum: 0,650 nach links allmählig abnehmende Bande, 0,620 grösste Helligkeit einer Bande, 0,654 sehr helle, scharfe, glänzende Linie, 0,554—0,493 drei nach rechts an Hellig- keit stark zuneh- mende Banden, 0,493 scharfe Linie.	Indium: 0,451 } 0,410 } scharfe Linien.

Bei einer grossen Zahl von Elementen wie den Alkalimetallen und den alkalischen Erdmetallen genügt es, wenn man ihre Salze in eine Flamme einführt. Man erhält dann ein Flammenspektrum. Bei anderen Metallen sowie den Metalloiden muss man den elektrischen Funken zu Hilfe nehmen, um entweder in Geissler'scher Röhre oder durch Ueberspringen eines Funkens von einem Platindraht auf einen mit der Salzlösung getränkten Kohlenstift oder bei festen Substanzen, durch Verwendung derselben als Elektroden oder auf andere Weise ein Funkenspektrum zu erhalten.

Die Ergebnisse der Beobachtungen der Emissionsspektren der Elemente sind von verschiedener Seite dazu benutzt worden, die Verwandt-

schaft der Elemente auch in diesen wieder aufzufinden. Wenn die Elemente einer Mendelejeff'schen Gruppe sich in Bezug auf Atomform und demgemäss die durch das Atomgewicht in ihrer Schnelligkeit beeinflussten Bewegungen ähnlich sind, so muss sich dieses auch in Bezug auf die durch die Schwingungen hervorgerufenen Spektren offenbaren. Mitscherlich und Lecoq de Boisbaudran waren die ersten, welche diese Folgerungen zogen. Letzterer machte auf die Thatsache aufmerksam, dass in den Spektren der Alkalien sich Analogien finden, und dass deren Spektra im ganzen desto mehr nach dem rothen Ende, der Seite der kleineren Schwingungszahlen, hinrücken, je grösser die Atomgewichte der betreffenden Elemente sind.

Aber diese Annahme entsprach nicht ganz den Thatsachen, da das von jenen benutzte Beobachtungsmaterial nicht genügte. Erst durch die Untersuchungen von Kayser und Runge¹⁾, die äusserst genaue Versuche anstellten, war das betreffende Material in ausgiebiger Weise zusammenggeführt worden. „Diese Forscher fanden das schon früher vermuthete Gesetz bestätigt, dass sich die verschiedenen Spektrallinien der einzelnen Elemente in gleicher Weise anordnen wie die akustischen Schwingungen, so dass sich mittels der Formel

$$\frac{1}{\lambda} = A - \frac{B}{n} + \frac{C}{n^2} - \frac{D}{n^3} \dots$$

die einzelnen Linien einer Serie berechnen lassen. In dieser Formel bedeutet λ die Wellenlänge der einzelnen Linien, also $\frac{1}{\lambda}$ eine ihrer Schwingungszahl proportionale Grösse, n die Ordnungszahl und A, B, C, D .. sind Konstanten. Für $n = \alpha$ gilt die Gleichung $\frac{1}{\lambda} = A$; dies ist also die letzte mögliche Linie. Bestimmt man in diesen Gleichungen die Konstanten aus einigen Linien, so kann man durch Einsetzen von $n = 1, 2, 3, 4 \dots$ alle vorhandenen Linien berechnen.“

„Solche Serien sind nun in fast allen bisher untersuchten Elementen gefunden worden, und zwar sind dies die Elemente der beiden ersten Mendelejeff'schen Gruppen. Bei denen der ersten Gruppe zeigen sich nicht einzelne Linien, sondern Linienpaare, in der zweiten Gruppe dagegen Serien von je drei Linien.

Es findet sich auch hier die erste Nebenserie mit starken, unscharfen Triplets und die zweite Nebenserie mit schwächeren, schärferen Triplets; die beiden Schwingungsdifferenzen zwischen den drei Linien jedes Triplets sind für jedes Element in beiden Serien konstant. Wenn man die Formeln für die verschiedenen Serien berechnet, so zeigen sich gesetzmässige Aenderungen der Konstanten von einem Element zum andern; dieselben

1) Vgl. Kayser u. Runge, Chem. Ztg. 1892, 533.

treten aber nur dann deutlich hervor, wenn man in jeder Mendelejeffschen Gruppe zwei Abtheilungen bildet, nämlich die Alkalien und Cu, Ag, Au trennt, ebenso Mg, Ca, Sr einerseits, Zn, Cd, Hg, anderseits zusammen-

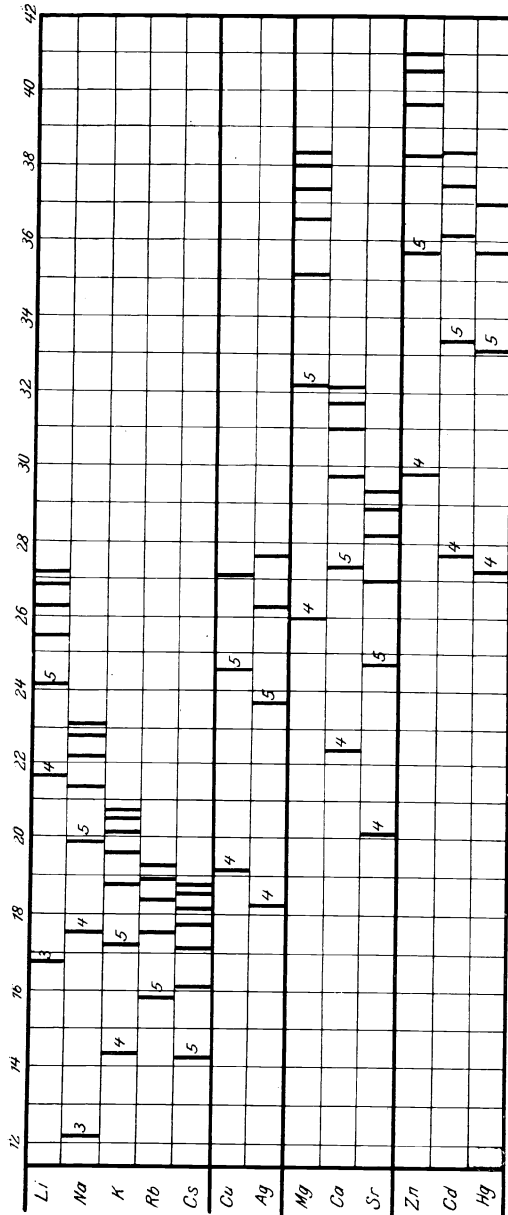


Fig. 57.

fasst. Ba wird hier fortgelassen, weil in seinem Spektrum keine Serien gefunden werden konnten; es wird zweifellos zu den alkalischen Erden gehören.“

„Die obenstehende Zeichnung (Fig. 57) giebt die Resultate wieder. In derselben sind als Massstab die Schwingungszahlen, also die reciproken Wellenlängen benutzt, so dass also z. B. 20 die Wellenlänge $\frac{1}{20}$, d. h. 5 oder 5000 zehnmilliontel mm bedeutet. Dann ist für jedes Element nur die erste Nebenserie eingezeichnet und auch nur die erste Linie jedes Paares oder Triplets. Die an die Linien geschriebenen Zahlen bedeuten den Werth der Ordnungszahl n , welcher der betreffenden Linie entspricht. Die Figur zeigt aufs deutlichste, wie innerhalb jeder Abtheilung mit wachsendem Atomgewicht die ganze Serie nach der Seite der kleineren Schwingungszahlen, also grösserer Wellenlängen rückt. Dieses Gesetz, welches Lecoq für die Alkalien zuerst bemerkt und so interpretirt hatte, dass er sagte, die schweren Atome schwingen langsamer, gilt also auch für die drei anderen Abtheilungen. Ganz dasselbe, was die Figur für die erste Nebenserie zeigt, gilt auch für die Hauptserie und die zweite Nebenserie, also das ganze Spektrum rückt innerhalb jeder Abtheilung mit wachsendem Atomgewicht nach dem rothen Ende. Mg gehört nach seinem Spektrum zweifellos zu den Erdalkalien, nicht zu Zn, Cd, Hg. Von einer Abtheilung zur andern aber rückt sehr deutlich das Spektrum nach grösseren Schwingungszahlen, kleineren Wellenlängen, so dass für

	1	2	3
Li	0	7	—
Na	17	23	321
K	57	39	375
Rb	234	85	324
Cs	545	133	308
Cu	248	63	625
Ag	921	108	789
Au	3817	196	994
Mg	41	24	717
Ca	104	40	645
Sr	394	87	517
Zn	388	65	921
Cd	1165	112	934
Hg	4633	200	1161

die beiden letzten Abtheilungen die Serien schon fast vollständig im Ultraviolett liegen.“

„Es seien schliesslich noch einige Worte über die konstanten Schwingungsdifferenzen der Paare und Triplets hinzugefügt, die eine wichtige Konstante für das betreffende Element sind. In nebenstehender Tabelle sind in der ersten Spalte diese Differenzen für alle untersuchten Spektren angegeben. In der zweiten Spalte finden sich die Atomgewichte der betreffenden Elemente, in der dritten endlich der Quotient aus Schwingungsdifferenz durch Quadrat des Atomgewichtes. Wie ein Blick auf die Tafel zeigt, sind innerhalb jeder Abtheilung diese Quotienten ungefähr gleich gross, d. h. die Schwingungsdifferenz ist ungefähr proportional dem Quadrat des Atomgewichtes. Dies ist die erste zahlenmässige Beziehung zwischen

dem Spektrum eines Elementes und seinen Naturkonstanten.“

„Es wird nun die nächste Aufgabe sein, nachdem auch die übrigen Elemente in Bezug auf Spektralserien untersucht sind, nachzuforschen,

wie weit man im stande ist, aus den gefundenen experimentellen Daten die Bewegungen der Atome und damit den Aufbau und die Kräfte der Molekeln zu ergründen. Hier wird nun also die Theorie einzusetzen haben, nachdem das Experiment seine Schuldigkeit gethan hat. Wir wollen hoffen, dass die Ausführung dieser Theorie gelingt, dann wird die chemische Wissenschaft dank der Spektralanalyse einen ungeheuren Schritt vorwärts gethan haben.“

Aus den Untersuchungen von C. Runge und F. Paschen¹⁾ er giebt sich, dass die Spektre des Sauerstoffs, Schwefels und Selens ebenfalls einen gesetzmässigen Bau zeigen; die Linien vereinigen sich zu Serien, welche den Gesetzen folgen, die von Rydberg und von Kayser und Runge aufgestellt worden sind. Mit wachsendem Atomgewicht rückt das Spektrum, im ganzen genommen, nach grösseren Wellenlängen, ähnlich wie es bei den Serienspektren der folgenden Elemente gefunden wurde. Bei Sauerstoff wurde Schuster's Compound-Linienspektrum untersucht, welches bei Verwendung eines Induktionsapparates neben einem Bandenspektrum auftritt und das bereits von Paalzow und H. W. Vogel (1882), von Piazzzi-Smith (1884) untersucht worden ist. Um das dem Compound-Linienspektrum des Sauerstoffs analoge Spektrum des Schwefels bezw. des Selens zu erhalten, musste in der Geissler'schen Röhre Schwefelsäure- bezw. Selensäuredampf erzeugt und durch denselben ein Strom von Sauerstoff geleitet werden. Für die Spektre selbst schlugen Runge und Paschen den Namen Serienspektre vor.

Nach der von J. R. Rydberg²⁾ mitgetheilten Beobachtung liessen sich die Quecksilberlinien nach den Angaben von Kayser und Runge nicht in derselben Weise anordnen, wie die entsprechenden Linien der andern Elemente, wobei man es in den zusammengesetzten Triplets nicht mit den drei einzelnen Linien zu thun hat; sondern jede dieser Linien ist von schwächeren begleitet, deren Abstände gewisse Gesetze befolgen, die von Rydberg aufgefunden wurden.

C. Runge und F. Paschen³⁾ nahmen die Untersuchung des Quecksilbers von neuem auf und konnten die Annahme von Rydberg bestätigen. Sie fanden folgende Werthe:

Schwingungszahlen.	Differenz.	Schwingungszahlen.	Differenz.	Schwingungszahlen.
27296,60	4632,39	31928,99	1767,82	33696,81
Diff. 3,05		Diff. 2,96		Diff. 3,06

1) C. Runge u. F. Paschen, Wied. Ann. **61**, 641, 1897.

2) J. R. Rydberg, Wied. Ann. **50**, 625, 1893; Oefersigt af Königl. Vetenskaps Akademiens Förhandlingar Nr. 8, Stockholm 1893.

3) C. Runge u. F. Paschen, Wied. Phys. (4), **57**, 25, 1901.

Schwingungs- zahlen.	Differenz.	Schwingungs- zahlen.	Differenz.	Schwingungs- zahlen.
27299,65	4632,30	31931,95	1767,92	33699,87
Diff. 60,13		Diff. 60,06		
27359,78	4632,23	31992,01		
Diff. 35,15				
27394,93				
33028,81	4631,86	37660,67	1769,64	39430,31
Diff. 20,41		Diff. 20,29		Diff. 19,14
33049,22	4631,74	37680,96	1768,92	39449,45
Diff. 23,50		Diff. 23,31		
33072,72	4631,55	37704,27		
Diff. 21,45				
33094,17				

Die Differenz zwischen der ersten und der zweiten Kolumne der Schwingungszahlen und die zwischen der zweiten und dritten Kolumne stimmen, soweit die Genauigkeit der Messung reicht, mit den Differenzen zwischen den entsprechenden Schwingungszahlen in den Triplets der zweiten Nebenserie überein. Das so vervollständigte Schema ist denen der zusammengesetzten Triplets in den Spektren von Calcium, Strontium, Zink, Kadmium ganz analog, nur dass hier in jeder Kolumne jedes Triplets eine Schwingungszahl mehr steht.

Ueber den Beginn der Lichtemission glühender Metalle giebt R. Emden¹⁾ folgende Werthe, die er mit Hilfe von Thermoelementen bestimmte:

	Temperatur der ersten Lichtentwicklung.
Neusilber	403°
Platin	404
Eisen	405
Messing	405
Palladium	408
Platin	408
Silber	415
Kupfer	415
Gold	423.

Das Sonnenspektrum umfasst eine kontinuierliche Ausbreitung über 8 Oktaven. Für unser Auge sind davon $2\frac{1}{2}$ sichtbar. Mit dem Bolometer lassen sich Strahlen erkennen, die zwischen 0,4 und $2,7 \mu$ liegen. Langley wies das Vorhandensein von Strahlen bis zu 30μ

1) R. Emden, Wied. Anu. **36**, 214, 1889.

Wellenlänge nach, und Schumann konnte anderseits im Vakuum mit besonderen Platten ultraviolette Strahlen bis $0,1 \mu$ photographiren.

Empfindlichkeit spektralanalytischer Reaktionen.

W. Schuler¹⁾ erhielt bei der Untersuchung über die Empfindlichkeit spektralanalytischer Reaktionen folgende Ergebnisse, von denen einzelne natürlich zur vollen Bestätigung noch späteren Forschungen überlassen bleiben müssen, und die theilweise mit denen von Kayser und Runge früher erhaltenen übereinstimmen.

1. In den zwei ersten Gruppen des Mendelejeff'schen Systems nehmen die Metalle jeder Untergruppe mit wachsendem Atomgewicht an Empfindlichkeit auf spektralanalytischem Gebiete ab.

2. In den Halogensalzen dieser Metalle nimmt die Empfindlichkeit für ein und dasselbe Metall mit wachsendem Atomgewicht des Halogens ab, ebenso in den Sauerstoffverbindungen mit Vermehrung der Sauerstoffatome.

3. Bei Gegenwart von mehreren Metallen beeinflussen sie gegenseitig ihre Empfindlichkeit und zwar in der Weise, dass beim Uebergang von den Leicht- zu den Schwermetallen die Empfindlichkeit der Leichtmetalle immer mehr abnimmt, die Schwermetalle dagegen in demselben Grade immer weniger beeinflusst werden.

4. Wird Salzsäuregas oder Chloroformdampf dem Leuchtgas beigemischt, so nimmt die Empfindlichkeit der Metalle im Flammenspektrum bedeutend ab und zwar für Chloroformdampf mehr wie für Salzsäuregas.

Nach H. Kayser's Angaben (l. c.) sind in der Flamme des Bunsenbrenners noch erkennbar von

Li	$\frac{1}{60000}$	mg nach Kirchhoff und Bunsen ²⁾ .			
Na	$\frac{1}{14000000}$	„ „ „ „ „			
K	$\frac{1}{3000}$	„ „ „ „ „			
Rb	$\frac{1}{7000}$	„ „ „ „ „			
Cs	$\frac{1}{25000}$	„ „ „ „ „			
Ca	$\frac{1}{50000}$	„ „ „ „ „			
Sr	$\frac{1}{30000}$	„ „ „ „ „			;
Ba	$\frac{1}{2000}$	„ „ „ „ „			„
In	$\frac{1}{2000}$	„ nach Cappel ³⁾			
In	$\frac{1}{3000}$	„ nach Wleügel ⁴⁾ .			

1) W. Schuler, *Drude's Phys.* **4**, 942, 1901.

2) G. Kirchhoff u. R. Bunsen, *Pogg. Ann.* **110**, 161, 1860; **113**, 337, 1861.

3) E. Cappel, *Pogg. Ann.* **139**, 628, 1870.

4) S. Wleügel, *Zeitschr. analyt. Ch.* **20**, 115, 1881.

Wirkung des Drucks auf die Emissionsspektren.

Die durch Druck hervorgebrachten Aenderungen der Schwingungszahl der Linien in den Emissionsspektren der Elemente sind von W. J. Humphreys¹⁾ untersucht worden und erhielt derselbe folgende Ergebnisse:

1. Zunahme des Drucks veranlasst alle isolirten Linien sich nach dem rothen Ende des Spektrums zu verschieben. Diese Verschiebung ist vollkommen unabhängig davon, wie die Linie sich infolge des Druckes verbreitert; sie ist genau dieselbe, wenn die Linie umgekehrt, wie wenn sie fein und scharf ist. Selbst Linien, wie das Paar λ 3302 und λ 3303 des Natriums, welche nach der Seite der kürzeren Wellenlängen schattirt sind, geben Umkehrungen, welche sich nach roth verschieben

2. Diese Verschiebung ist direkt proportional der Druckzunahme.

3. Sie hängt nicht ab vom Theildrucke des Gases oder Dampfes, der die Linien erzeugt, sondern vom Gesamtdrucke. Dieser Satz stützt sich auf eine grosse Zahl von Versuchen, aber besonders auf die, welche zeigten, dass die Verschiebung einer bestimmten Linie konstant ist bei jedem Drucke, gleichgiltig, welche Stoffmenge im Bogen benutzt wurde. Die sehr geringe Eisenmenge z. B., welche als Verunreinigung der Kohlenpole auftritt, gab Linien, die sich weder mehr noch weniger verschoben, als dieselben Linien thaten, wenn ein Pol aus einem soliden Eisenstab bestand.

4. Die Verschiebung der Linien scheint nahezu oder ganz unabhängig zu sein von der Temperatur (?). Auf jeden Fall ist sie unabhängig von der Stärke des elektrischen Stromes (zwischen 2 und 180 Ampère), der zur Erzeugung des Bogens benutzt wurde; die Untersuchung von Moissan über Titan zeigte, dass die Temperatur des Bogens wahrscheinlich wächst mit Zunahme des Stroms.

5. Die Linien der „Cyan“-Banden werden nicht merklich verschoben. Dies scheint für alle Linien der verschiedenen sog. „Cyan“-Banden zu gelten.

6. Die Verschiebungen der ähnlichen Linien eines bestimmten Elementes sind proportional den Wellenlängen der Linien.

7. Verschiedene Linienserien eines bestimmten Elementes, wie sie von Kayser und Runge beschrieben wurden, werden in verschiedenem Grade verschoben. Auf dieselbe Wellenlänge reducirt verhalten sich diese Verschiebungen zu einander ungefähr wie bezw. 1 : 2 : 4 für die Hauptserie, die erste und die zweite Nebenserie.

¹⁾ W. J. Humphreys u. J. S. Ames, John. Hopkins Univ. Circulars **16**, 41, 1897; W. J. Humphreys, *ibid* **16**, 43, 1897; Naturw. Rundsch. **12**, 447 u. 469, 1897.

8. Aehnliche Linien eines Elementes, auch wenn sie nicht zu einer erkannten Serie gehören, werden (auf dieselbe Wellenlänge bezogen) in gleicher Weise verschoben, aber in einem verschiedenen Grade wie die ihnen unähnlichen.

9. Die Verschiebungen ähnlicher Linien verschiedener Substanzen verhalten sich zu einander meist umgekehrt wie die absoluten Temperaturen der Schmelzpunkte der sie erzeugenden Elemente.

10. Die Verschiebungen ähnlicher Linien verschiedener Elemente verhalten sich zu einander annähernd wie die Produkte aus den Koeffizienten der linearen Ausdehnung und den Kubikwurzeln der Atomvolumen der festen Elemente, zu denen sie gehören.

11. Analoge oder ähnliche Linien von Elementen, die zur selben Hälfte einer Mendelejeff'schen Gruppe gehören, verschieben sich proportional den Kubikwurzeln ihrer bezüglichen Atomgewichte. Damit diese Beziehung gelte, ist es nothwendig, Natrium mit Kalium, Lithium, Rubidium und Caesium zu klassificieren, denen es spektroskopisch ähnlich ist, und nicht, wie einige Tabellen es angeben, mit Kupfer, Silber und Gold, welchen es spektroskopisch nicht ähnlich ist. Aus ähnlichen Gründen ist es richtiger, Magnesium mit Baryum, Strontium und Calcium zu klassificieren als mit Zink, Kadmium und Quecksilber.

12. Die Wellenlängen solcher Stoffe, die im festen Zustande die grössten Koeffizienten der linearen Ausdehnung haben, zeigen die grössten Verschiebungen und umgekehrt.

Die Verschiebung ähnlicher Linien ist eine periodische Funktion des Atomgewichtes und kann daher verglichen werden mit jeder anderen Eigenschaft der Elemente, welche auch eine periodische Funktion ihrer Atomgewichte ist.

Die Verschiebungen der Spektrallinien wurden beobachtet bei Einwirkung von Druck auf den elektrischen Bogen, der in einem geschlossenen, mit einem Quarzfenster versehenen Cylinder erzeugt wurde; der Druck wurde durch Einpumpen von Luft in den Cylinder bis zu dem gewünschten Grade hergestellt, gewöhnlich bis das Manometer 6 bis 12 Atm. zeigte. Die Spektren wurden photographirt.

Zeemann's Effekt.

Die von P. Zeemann¹⁾ gemachte wichtige Entdeckung, dass die Lichtemission von einem Magnetfelde derart beeinflusst wird, dass die Spektrallinien verbreitert erscheinen, steht in Uebereinstimmung mit der von L^orentz aufgestellten Theorie von der Konstitution und den Be-

¹⁾ P. Zeeman, Communications from the Laborat. of Physics at the University of Leiden Nr. 33, 1897; Philosoph. Magaz. (5), 44, 55, 1897; Natur. Rundsch. 12, 174 u. 535, 1897; vgl. auch Bd. I, S. 13, 14 u. 20.

wegungen der Ionen. Auch eine weitere Forderung der Theorie, dass die Ränder der durch das Magnetfeld verbreiterten Linien in bestimmter Weise polarisirt sein müssen, bestätigte sich. Zeemann fand ferner, dass die elementare Behandlung der Lorentz'schen Theorie des Phä-

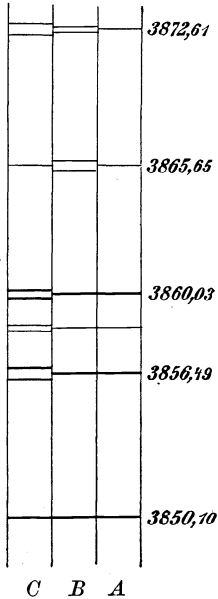


Fig. 58.

nomens darauf hinweist, dass die verbreiterten Linien in einigen Fällen in Triplets zerfallen müssen, und zwar zeigte die eingehendere Untersuchung, dass bei einem sehr starken Magnetfelde eine magnetisch verbreiterte Linie in Dublets oder Triplets zerfalle, je nachdem das Licht bezw. parallel oder senkrecht zu den Kraftlinien ausgestrahlt werde.

H. Becquerel und H. Deslandres¹⁾ geben folgende Fig. 58 über das Aussehen, das ein besonderer Abschnitt des Eisenspektrums infolge des Zeemann-Effektes annimmt.

A zeigt die Linien ausserhalb des Magnetfeldes, B und C die im Magnetfelde und zwar B die senkrecht zum Felde polarisirten und C die parallel zum Felde polarisirten.

Die Linie ($\lambda = 3850,10$) wird nicht gespalten, ($\lambda = 3872,61$) zeigt ein Quadruplet, während ($\lambda = 3865,65$) ein Triplet zeigt, aber umgekehrt wie die andern Linien erfährt sie eine bedeutende Trennung in dem senkrecht zum Felde polarisirten Spektrum und ist kaum verbreitert in dem parallel zum Felde polarisirten Spektrum.

Erwähnt sei, dass das Zeemann'sche Phänomen sich nicht zeigt bei den Kohlenstofflinien und bei denen des Jodes. Kaum merkliche Spaltungen finden sich im allgemeinen in der ultravioletten Gegend, die grössten in dem rothen Ende des Spektrums, wie bereits Michelson beobachtete.

Entstehen verschiedenartiger Spektren.

Die Untersuchungen vieler Gase unter verschiedenen elektrischen Zuständen ergaben, dass je nach den Umständen verschiedene Spektren erhalten werden können, indem mit Erhöhung der Temperatur immer kürzere Wellenlängen zur Erscheinung kommen. Auch für Argon ist dies von J. Trowbridge und Th. W. Richards²⁾ beobachtet worden.

¹⁾ H. Becquerel u. H. Deslandres, Compt. rend. **126**, 997, 1898.

²⁾ J. Trowbridge u. Th. W. Richards, Philosoph. Mag. (5), **43**, 77, 135, 1897; Naturw. Rundsch. **12**, 327, 1897.

Für Wasserstoff liegen beispielsweise die Verhältnisse derartig, dass man ausser dem gewöhnlich aus den vier Linien C, F, G und H bestehenden Spektrum, auch andere Spektren beobachtet hat. So ergab die kontinuierliche Entladung eines hochgespannten Akkumulators durch Wasserstoff unter dem Druck von 0,05 bis 3 mm und mehr ein schönes weisses Leuchten in der Kapillare der Geissler-Röhre, während die Schichten des positiven und negativen Lichtes abwechselnd blassrosa und blassblau waren. „Im Spektroskop mit breitem Spalt schien das Licht aus Banden, ähnlich denen des Stickstoffs, und aus hellen Linien zu bestehen; bei schmalen Spalt löste sich jede Bande in eine Menge scharfer Linien von verschiedener Intensität auf, unter denen die vier gewöhnlichen Wasserstofflinien zwar vorhanden, aber nicht besonders hervortretend waren. Eine grosse Kapazität war nöthig, um dieses Spektrum in das gewöhnliche 4-Linien-Spektrum zu verwandeln, das dem blauen Argonspektrum vergleichbar ist. Diese Aenderung markirte sich durch eine schroffe Umwandlung des Lichtes von weiss in tiefroth. Hierbei wurden die blau-grüne Linie F und die beiden violetten Linien G und H bei unveränderter Stellung an den Rändern verschwommen, während die rothe C-Linie scharf und klar blieb. Am auffallendsten war das vollständige Verschwinden aller anderen, das ganze Spektrum einnehmenden Linien. Der Gegensatz zwischen den Spektren der oscillatorischen und nicht-oscillatorischen Entladung war ebenso überraschend wie beim Stickstoff, wenn auch im Wesen verschieden. Das tiefrothe Licht mit den vier Linien erschien bei einer Gasspannung von etwa 1 mm; wurde die Gasspannung viel höher oder niedriger, so war der Widerstand vermehrt, die Schwingungen wurden gedämpft und andere Linien begannen aufzutreten. Aber die Dämpfung der oscillatorischen Entladung liess zunächst nicht alle Linien wieder auftreten, die durch Einführung des Kondensators ausgelöscht waren, sondern erst zeigte sich nur eine scharfe Linie in Gelb und eine in Grün, und erst allmähig traten die anderen hinzu, wenn die Impedanz wuchs. Werden diese Ergebnisse in Beziehung gebracht zu den verschiedenen Wasserstoffspektren, die man in den Sternen beobachtet hat, so gelangt man zu interessanten Spekulationen über die elektrischen und Wärmeverhältnisse der Photosphären dieser Himmelskörper.“

„Jedes Halogen giebt zwei Spektren, eines mit, das andere ohne Kondensator. Beim Jod änderte sich, wenn etwas festes Jod in der Röhre vorhanden war, die Dampfspannung so schnell durch die Entladungswärme, dass die oscillatorische gedämpft wurde und nur für wenige Momente zu erhalten war. Eine Heliumröhre gab helles, gelbes Licht bei kontinuierlicher Entladung und ein glänzend blaues bei Kondensatorentladung; da aber die hellen Heliumlinien in beiden Fällen bestehen blieben, und jede andere bedeutende Linie eine Argonlinie war, ist es klar, dass die

Oscillationen keine beträchtliche Wirkung am Helium hervorbringen. Auch kann die Existenz zweier charakteristischen Spektren des Argons nicht die geringste Präsumpion zu Gunsten der Hypothese bieten, dass dieses Gas ein Gemisch sei.“

Eder und Valenta haben sogar ein drittes Argonspektrum beobachtet, wenn sie sehr starke Kondensatoren im Kreise des Entladungsstromes verwendeten. Trotzdem ergaben die Untersuchungen von G. B. Rizzo¹⁾ keinen Anhalt dafür, dass Argon ein zusammengesetztes Gas sei. Vgl. jedoch auch Erdmann und Dorn (l. c.).

Luminiscenz-Spektren.

Die Oxyde und Salze einiger der seltenen Erden besitzen, wie zuerst Crookes beobachtet hat, die Eigenschaft unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen intensiv zu leuchten. Hierbei senden dieselben ein Phosphorescenzlicht aus, welches bei der Zerlegung ein schönes, aus zahlreichen mehr oder minder scharf begrenzten Banden und Linien bestehendes Spektrum liefert. Wie W. Muthmann und Baur²⁾ beobachtet haben, bietet die Untersuchung des Spektrums

des auf diese Weise erzeugten Lichtes der seltenen Erden ein schätzbares Mittel, um sich über den Fortschritt der Fraktionirung zu unterrichten in gleicher Weise, wie dies die Absorptionsspektren für die bunten Erden thun.

Die von Muthmann und Baur benutzte Apparatur bestand aus einer relativ einfachen, aber vorzüglich wirkenden Quecksilberluftpumpe, wie sie von Bender und Hobein in München geliefert wird, dann aus einer Vakuumröhre, wie sie durch nachstehende Zeichnung wiedergegeben ist (Fig. 59).

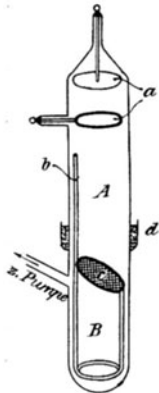


Fig. 59.

„Dieselbe besteht aus zwei auf einander geschliffenen Theilen, von denen der obere A die Aluminiumelektroden a trägt; in dem unteren, mit der Luftpumpe verbundenen Theile B passt ein gläsernes mit einer Handhabe b und einem konkaven Tischchen c versehenes Stativ hinein. Dieses Tischchen ist unter einem Winkel von ca. 35°

gegen die Horizontale geneigt und dient zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz; um Störungen durch das unter Einwirkung der Kathodenstrahlen schwach phosphorescirende Gas nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde bei feineren Messungen das Tischchen mit einem dünnen Platinblech

¹⁾ G. B. Rizzo, Naturw. Rundsch. **12**, 574, 1897.

²⁾ W. Muthmann u. E. Baur, Ber. **33**, 1748, 1900; vgl. auch Crookes, 1889; Journ. Chem. Soc. **55**, 272, 1889; Phil. Trans. Vol. f. 174, **176**, 914, 1885; Proc. Royal. Soc. **40**, 236, 1886; Bettendorff, Liebig's Ann. **263**, 173, **270**, 382.

bedeckt. An dem unteren Rohr ist unterhalb der Schliffstelle noch mit Hilfe eines Gummiringes eine Quecksilberdichtung d angebracht. Das zur Luftpumpe führende Rohr muss mehrfach V-förmig gebogen sein, damit es gut federt; seine Verbindung mit der Pumpe erfolgt ebenfalls durch einen Schliff mit Quecksilberdichtung.“

„Diese Vorrichtung bietet den Vortheil, dass man mit derselben Röhre eine beliebige Anzahl von Beobachtungen ausführen kann, ohne dieselben jedes Mal wieder zerschneiden, reinigen und zuschmelzen zu müssen. Es bedeutet dies einen grossen Zeitgewinn und mit dieser Vorrichtung können an einem Tage oft 10 und mehr Substanzen untersucht werden.“

„Muthmann und Baur stellten das Fadenkreuz ihres sorgfältig geeichten Apparates nicht auf die Mitte der Spektralbanden, sondern auf deren rechte und linke Grenze ein; da bei der Verbreiterung eines Spektralbandes dessen Ränder sich im allgemeinen nicht gleichmässig nach beiden Seiten hin verschieben, so empfiehlt es sich nicht, die Mitte eines beobachteten Bandes als seinen eigenthümlichen Werth anzumerken.“

„Bei schwach leuchtenden Substanzen wurde eine Lampe von passender Helligkeit hinter die Röhre gestellt, um durch ein kontinuierliches Spektrum das Gesichtsfeld soweit aufzuhellen, dass die scharfe Einstellung des Fadenkreuzes ermöglicht wurde. Das Prisma des Apparates war ein dreifaches Rutherford-Prisma; das Ablesen geschah an einer am Fernrohr angebrachten Trommel. Die Angaben wurden in Milliontel Millimeter gemacht, da bei den meist etwas verwaschenen Banden die Zehnmilliontel entschieden unter die Grenze der Beobachtungsfehler fallen.“

Folgende Tafel (Fig. 60) giebt die Messungen von Muthmann und Baur wieder, welche dieselben an Lanthanoxyd; Yttriumoxyd, Yttriumsulfat, Monazit-Endfraktion (Oxyd), Thornitrat-Endfraktion (Oxyd und Sulfat) sowie Thoroxyd und Thorsulfat (Handelswaare) ausgeführt haben.

Der Werth der Luminiscenzbeobachtungen als analytisches Mittel wird dadurch beeinträchtigt, dass z. B. bei der Yttria ein Zusatz von Kalk oder ähnlichen an und für sich kontinuierlich leuchtenden Substanzen nöthig ist, um die Luminiscenz der Yttria kräftig zu entwickeln. Das Uebersehen dieses nothwendigen Zusatzes hat Lecoq de Boisbaudran¹⁾ dazu verleitet, anzunehmen, die betreffende Luminiscenz rühre überhaupt nicht von der Yttria her, da seine Yttria immer schwächer leuchtete, je reiner sie wurde. „Trotzdem bleibt die Luminiscenz doch ein unschätzbares Orientierungsmittel für die farblosen seltenen Erden, wie uns ein Besseres bis jetzt nicht zur Verfügung steht.“

„Präparate, die nachweislich kein Lanthan, Yttrium oder Gadolinium enthalten, liefern auch kein Luminiscenzspektrum, welches in einzelne Linien aufgelöst werden kann, woraus doch unmittelbar zu schliessen ist,

1) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **101**, 591, **102**, 899.

dass jene Spektren von den erwähnten Erden hervorgerufen werden. Allerdings sind diese Spektren, je nach der Natur der Verbindung oft völlig verschieden; die Oxyde zeigen andere Erscheinungen als die Sulfate, diese wieder andere als die Phosphate u. s. f. Es erinnert dies an die Absorptionsspektren von den Salzen der bunten Erde, welche ja auch, je nach der Natur der Säure, völlig von einander verschieden sein können¹⁾. Ueberhaupt besteht zwischen beiden Erscheinungen ein grösserer Zusammenhang insofern, als sie sich gegenseitig auszuschliessen scheinen. Ein Teil

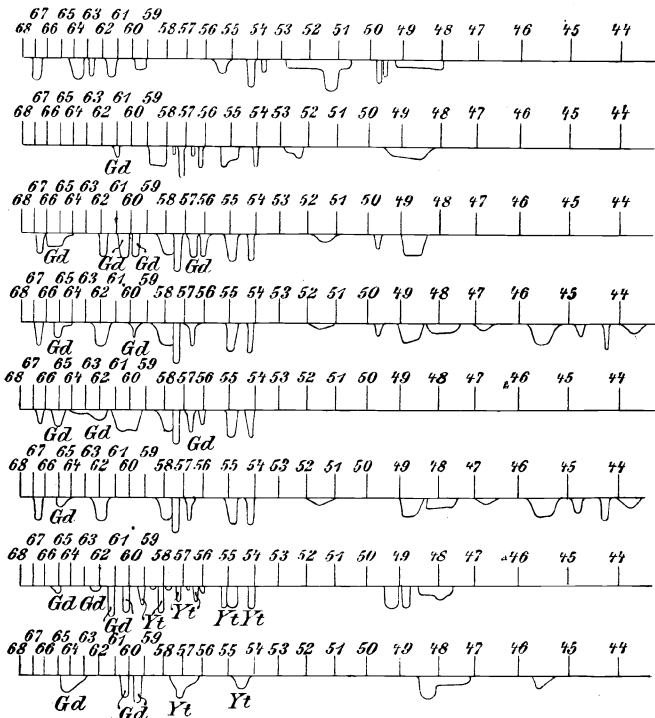


Fig. 60.

der sog. seltenen Erdmetalle liefert Salze, die ein Absorptionsspektrum zeigen, und Oxyde, welche die merkwürdige, bei keinem anderen festen Körper beobachtete Eigenschaft haben, in weissglühendem Zustande ein Licht auszusenden, dessen Spektrum nicht kontinuierlich ist, sondern aus Linien und Banden besteht. Alle diese Oxyde von Neodym, Praseodym, Samarium, Erbium, Holmium u. s. w. reagiren nicht auf Kathoden-

1) Vgl. Muthmann u. Stützel, Ber. **32**, 2659, 1899; G. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Zeitschr. physik. Ch. **18**, 529.

strahlen; sie beeinträchtigen oder vermindern vielmehr die Luminiscenz der farblosen Erden, wenn sie denselben in hinreichender Menge beigemischt sind. Umgekehrt liefern diejenigen Oxyde, die ein Absorptions- und Emissionsspektrum unter den oben bezeichneten Bedingungen nicht geben, schöne Kathodoluminiscenzspektren.“

Bemerkt sei noch, dass Crookes in dem, was man als Yttrium oder Gadolinium bezeichnet, elf Komponenten erkennen will, die er mit $G\alpha$ bis G und $S\delta$ benennt. Die von ihm abgebildeten Linien und Banden A—S der Figur 28 seiner Tafel stimmen mit den von Muthmann und Baur gefundenen überein, zeigen aber eine mehrfache Unabhängigkeit von einander, während diese Forscher nur eine einfache Unabhängigkeit konstatiren können.

6. Absorptionsspektrum.

Linien- und Bandenspektrum.

Die ein bestimmtes Linienspektrum aussendenden Dämpfe von Natrium, Kalium, Lithium, Wasserstoff u. s. w. haben auch die Eigenschaft bei starker Erwärmung dieselben Lichtstrahlen zu absorbiren, die sie auszusenden vermögen. Lässt man also weisses Licht durch Natriumdampf hindurchgehen, so zeigt sich infolge der Absorption durch den Natriumdampf an der Stelle der gelben Natriumlinie ein schwarze Linie. Das Gleiche tritt ein bei allen den Stoffen, welche derartige Linienspektren zu liefern im stande sind. Beim Durchgange von weissem Lichte zeigen sich die entsprechenden Stellen der charakteristischen Linien schwarz.

Da nun die Sonne sowie auch viele Fixsterne eine Atmosphäre aus glühenden Dämpfen besitzen, so zeigen sich in den Spektren derselben bestimmte Linien, die zuerst von Mellvill bezw. Wollaston und von Fraunhofer beobachteten und nach letzterem benannten schwarzen Linien. Durch die von Kirchhoff und Bunsen begonnenen und späterhin von vielen Forschern fortgesetzten Untersuchungen ist es gelungen, durch Vergleich den Nachweis zu führen, dass eine grosse Zahl der auf der Sonne und gewissen Fixsternen vorhandenen Stoffe auch auf der Erde vorhanden sind. Ja man kannte z. B. bereits längere Zeit die für das Helium charakteristische Linie, bis es erst vor kurzer Zeit gelang, dieses Element auch auf der Erde nachzuweisen.

Bei farbigen und auch bei scheinbar ungefärbten Verbindungen haben wir dagegen ein anderes Bild, wenn wir das weisse Licht durch eine Lösung oder durch sie selbst in flüssigem Zustande hindurch gehen lassen. An der Stelle der einzelnen Linien treten hier charakteristische Banden auf, d. h. es entsteht ein sog. Bandenspektrum.

Solche Bandenspektren finden sich bei allen gefärbten Lösungen und zeigen vielfach charakteristische Unterschiede, die es ermöglichen aus der

Art des Bandenspektrums auf die Anwesenheit dieses oder jenes Stoffes zu schliessen. Die Art und Intensität ist auch noch von dem Konzentrationsgrade sowie dem Lösungsmittel u. s. w. abhängig. Vielfach lassen sich ungefärbte Verbindungen durch die Bildung von Molekularverbindungen, die sie mit gefärbten Verbindungen eingehen, charakterisiren. So gelingt es z. B. die meisten Metallsalze dadurch nachzuweisen, dass man die Veränderungen untersucht, welche das Absorptionsspektrum einer Alkannatinktur durch Zusatz eines Metallsalzes neben etwas Ammoniak erleidet.¹⁾

Es zeigt sich hierbei, dass die betreffenden Absorptionsstreifen entsprechend bei Emissionsspektren der Elemente gemachten Beobachtungen mit wachsendem Atomgewicht mehr nach dem rothen Ende des Spektrums wandern, so dass z. B. für die Alkalimetalle folgende Werthe gelten:

Reihenfolge für die Emissionsspektren.	Reihenfolge für Absorptionsspektrum von Alkannin mit:	Wellenlänge des Hauptstreifens.	Wellenlänge der Nebenstreifens.	
Cs	CsCl	641,0	592,2	—
Rb	RbCl	639,7	591,4	—
K	KCl	638,7	591,0	—
Na	NaCl	633,7	585,7	—
Li	LiCl	621,0	579,5	534,0

Für die alkalischen Erdmetalle gilt dasselbe:

Ba	BaCl ₂	628,1	580,5	539,5
Sr	SrCl ₂	622,3	575,7	534,8
Ca	CaCl ₂	614,7	568,2	527,6
Mg	MgCl ₂	606,4	561,4	521,6.

Anschliessend hieran sei die Eintheilung der Farbenfelder nach Listing²⁾ hinsichtlich der Wellenlänge, welche sie umfassen, gegeben:

Roth,	723 — 647	Grün,	575 — 492
Orange,	647 — 585	Blau,	492 — 455
Gelb,	585 — 575	Indigo,	455 — 424
	Violett,		424 — 397.

„Ein Gas oder ein Dampf absorhirt bei nicht zu grosser Dichte von dem hindurchgehenden Lichte einzelne bestimmte Arten. Im Spektrum

¹⁾ Vgl. hierzu J. Formanek, Analyt. Spektralanalyse anorganischer Körper. Leipzig, 1900.

²⁾ Listing, Pogg. Ann. **131**, 564.

äussert sich dies durch das Auftreten dunkler Linien. Jeder Linie entspricht dabei eine absorbirte Lichtart bestimmter Schwingungszahl. Den Inbegriff der dunklen Linien nennt man das Absorptionsspektrum des betreffenden Gases. — Wir können uns die auswählende Absorption nur durch die Annahme erklären, dass in den Gasen schwingungsfähige Gebilde enthalten sind, die unter der Einwirkung der Lichtwellen mitschwingen und dabei dem hindurchgehenden Lichte Energie entziehen. Die Anwesenheit solcher schwingungsfähigem Gebilde lässt sich leicht auch auf direkterem Wege nachweisen. Wir brauchen nur das Gas durch irgend welche chemischen oder physikalischen Mittel so kräftig anzuregen, dass es selbstleuchtend wird, dann strahlt es einzelne, bestimmte Lichtarten aus, so dass das Emissionsspektrum, d. h. das Spektrum seines Eigenlichtes, aus hellen Linien besteht. Offenbar sind jetzt die schwingungsfähigen Gebilde in Schwingungen gerathen und strahlen Licht aus, ganz ähnlich wie ein elastischer Körper — eine Glocke z. B. —, den wir in Schwingungen versetzen, Schall aussendet. Man kann die Dichte eines Gases oder Dampfes in sehr weiten Grenzen verkleinern oder vergrössern, ohne dass dabei das Spektrum ein wesentlich anderes Aussehen gewinnt. Wir müssen schliessen, dass die schwingungsfähigen Gebilde bei der Verdünnung oder Verdichtung auseinander- oder zusammenrücken, ohne ihre Beschaffenheit wesentlich zu verändern, denn dieses müsste ja die Schwingungen beeinflussen. Ein frappantes Beispiel liefert Sauerstoff, dessen Absorptionsspektrum selbst für den flüssigen Zustand noch die Linien erkennen lässt, die wir bei der atmosphärischen Luft beobachten, obgleich die Dichte dann mehr als tausendmal grösser ist. Freilich sind die Linien beim flüssigen Sauerstoff sehr verwaschen, was ein Zeichen dafür ist, dass die schwingungsfähigen Gebilde sich dann doch schon in ihren Schwingungen merklich gegenseitig beeinflussen, wenn sie so nahe zusammengedrängt werden.“

In dieser Weise beschreibt E. Wiechert¹⁾ in seinem Aufsatz über das Wesen der Elektrizität die Wirkung der betreffenden schwingungsfähigen Gebilde in den Molekülen auf den Lichtäther.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, dass die Emissionsspektren der Metalle nur von diesen herrühren, dass also bei Verwendung von Salzen diese durch die Flamme dissociirt werden. Verhindert man die Dissociation, so treten die Linien nicht auf. Eine solche Erscheinung kann man, wie bereits Mitscherlich berichtet hat, beobachten, wenn man z. B. Baryumchlorid in Salzsäuredampf untersucht. Hier findet keine Dissociation des BaCl_2 statt, und das Spektrum des Baryums tritt nicht auf.

Ausführliche Untersuchungen über die Absorption im Ultrath hat L. Puccianti²⁾ für Wasser, Benzol, Toluol, o-, m- und p-

¹⁾ E. Wiechert, Naturw. Rundsch. **12**, 237, 1897.

²⁾ L. Puccianti, Nuov. Chim. (4), **11**, 241, 1900.

Xylol, Aethylbenzol, Jodmethyl, Jodäthyl, Aethyläther, Methyl-, Aethyl- und Allylalkohol, Kohlenstofftetrachlorid und Schwefelkohlenstoff angestellt. Alle C und H gleichzeitig enthaltenden Stoffe zeigen eine starke und scharfe Absorptionsbande bei $1,71 \mu$, die nur bei H_2O , CCl_4 und CS_2 fehlt. Die drei Alkohole zeigen ausserdem einander auch im übrigen sehr ähnliche Kurven, die eine Verbreiterung der $1,71 \mu$ Absorption nach den kürzeren Wellen ($1,6$ bis $1,5 \mu$) gemeinsam haben; diese Absorption ist um so intensiver, je niedriger der Kohlenstoffgehalt, und ist auffällig stark beim Wasser, so dass man die Bande ca. $1,55 \mu$ dem OH zuschreiben wird, während die Absorption $1,71 \mu$ der Kombination CH zuzugehören scheint. Ein zweites Absorptionsmaximum, von dem das Gleiche gilt, zeigen die Alkohole und Wasser bei ca. $2,05 \mu$. Weitere grosse Analogien zeigen sämtliche Verbindungen ringförmiger Konstitution, und andere Konstitutionsähnlichkeiten bedingen ebenfalls Absorptionsübereinstimmungen, wie die beigegebenen Diagramme leicht erkennen lassen. Dieselben sind auch in Ref. Zeitschr. physik. Ch. 39. 370. 1902 enthalten.

Kirchhoff'sches Gesetz.

Das Kirchhoff'sche Gesetz besagt:

Das Verhältniss E/A zwischen dem Emissionsvermögen E und dem Absorptionsvermögen A ist für alle Körper bei derselben Temperatur dasselbe und zwar gleich dem Emissionsvermögen e des absolut schwarzen Körpers bei derselben Temperatur.

Kirchhoff hat diesen Satz für jede Wellenlänge mathematisch bewiesen. „Wie O. Lummer¹⁾ näher ausführt, müssen dem Kirchhoff'schen Gesetze zufolge alle Körper von nahe gleichem Absorptionsvermögen, wenn ihre Temperatur allmählig erhöht wird, bei derselben Temperatur auch Strahlen von derselben Wellenlänge auszusenden beginnen. Alle fangen also bei derselben Temperatur an, roth zu glühen, bei einer höheren, allen gemeinsamen Temperatur kommen gelbe Strahlen, sodann blaue u. s. w. hinzu. Dabei ist die Strahlungsintensität der verschiedenen Körper für ein und dieselbe Wellenlänge bei derselben Temperatur proportional dem Absorptionsvermögen der Körper für Strahlen dieser Wellenlänge. Bei gleicher Temperatur glüht demnach Gas weniger als Glas, dieses weniger als undurchsichtiges Metall und dieses weniger als der absolut schwarze Körper.“

„Nach Darlegung dieser Folgerungen geht Kirchhoff auf die Absorption leuchtender Dämpfe, wie Natrium- und Lithiumdampf u. s. w. ein, leitet die Umkehrung der Spektre für diese ab und giebt so die Er-

1) O. Lummer, Naturw. Rundsch. **11**, 65, 81, 93, 1896.

klärung für die Fraunhofer'schen Linien im Sonnenspektrum, Aufschluss über die Konstitution der Sonne und den Nachweis für die Existenz der verschiedensten irdischen Stoffe auf ihr.“

„Weiter verfolgt Kirchhoff seine mathematischen Entwicklungen nicht, insbesondere lässt er die Beziehung offen, welche zwischen der Strahlungsintensität der Temperatur und der Wellenlänge besteht, welche wir in drei Strahlungsgesetze getheilt haben. Deutlich aber spricht Kirchhoff es aus, dass jene Gesetze nur für einen vollkommen schwarzen Körper eine einfache Form annehmen und ihre Kenntniss nur für diesen Körper von generellem Werthe ist. Es ist eben nach dem Kirchhoff'schen Gesetze nicht das Emissionsvermögen E , auch nicht das Absorptionsvermögen A , sondern allein ihr Verhältniss $\frac{E}{A} = e$ eine für alle Körper gleicher Temperatur identische Grösse, worauf kürzlich auch L. Graetz¹⁾ ganz besonders hingewiesen hat. Hieraus folgt also ohne Zweifel, dass man das generelle „Temperaturgesetz der Gesamtstrahlung“ nur mit vollkommen schwarzen Körpern als Strahlungsquellen experimentell aufzufinden im stande sein wird.“

„Die von Kirchhoff gelassene Lücke ist inzwischen wenigstens theilweise ausgefüllt worden. So hat L. Boltzmann²⁾ 1884 das Temperaturgesetz der Gesamtstrahlung für einen vollkommen schwarzen Körper theoretisch hergeleitet, welches sich übrigens deckt mit dem von Stefan³⁾ schon 1879 auf Grund des bis dahin vorhandenen experimentellen Materials ausgesprochenen, gewöhnlich nach ihm benannten Strahlungsgesetze. Dasselbe lautet:

„Die Gesamtstrahlung eines Körpers ist proportional der vierten Potenz seiner absoluten Temperatur.“

„Und neuerdings hat nach dem Vorgange von Boltzmann W. Wien⁴⁾ das Temperaturgesetz der Theilstrahlung für einen vollkommen schwarzen Körper abgeleitet, welches lautet:

„Im normalen Emissionsspektrum eines schwarzen Körpers verschiebt sich mit veränderter Temperatur jede Wellenlänge so, dass das Produkt aus Temperatur und Wellenlänge konstant bleibt, oder in Verbindung mit dem Stefan-Boltzmann'schen Gesetze aussagt, dass die Energie einer Theilstrahlung proportional ist der fünften Potenz der absoluten Temperatur.“

1) Handbuch d. Physik von A. Winkelmann 1895, 26. Lfg. 255; Wärmestrahlung von L. Graetz.

2) L. Boltzmann, Wied. Ann. **22**, 291, 1884.

3) Stefan, Wien. Ber. **79**, (2), 391, 1884.

4) W. Wien, Eine neue Beziehung der Strahlung schwarzer Körper zum zweiten Hauptsatze der Wärmetheorie. Sitzber. Berl. Akad. 1893.

Spektrokolorimetrische Untersuchung.

Bei Beobachtung einer Fuchsinlösung, die von einer Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektrum beleuchtet wird, mittels des Spektroskops zeigt sich ein schwarzer Streifen im Gelbgrün, weil das grüngelbe Licht gewisser Brechbarkeit durch Fuchsin absorbiert wird. Alle übrigen Farben lässt die Fuchsinlösung durch, wobei manche, z. B. Roth, ungeschwächt bleiben, andere wenig geschwächt werden, wie z. B. Gelb. Erhöht man die Konzentration der Lösung, so wird die Absorption stärker und der schwarze Streifen wird dunkler, er verbreitert sich nach Blau hin und bringt schliesslich Blau und Violett ganz zum Verschwinden, so dass nur noch Orange und Roth übrig bleibt. Es ergibt sich also der Satz:

„Die Intensität der Absorption ist abhängig von der Konzentration der Lösung.“

Macht man die Beobachtungen mit einer verdünnten Fuchsinlösung, aber das eine Mal mit einer kürzeren, vollständig gefüllten Röhre, das andere Mal in einer längeren, so zeigt es sich, dass mit der Zunahme der durchstrahlten Schicht auch der Absorptionsstreifen bedeutend breiter und dunkler wird. Wir können demgemäss den Satz aufstellen:

„Die Intensität der Absorption ist auch abhängig von der Dicke der Schicht.“

Es gelten also hier dieselben Sätze für die absorbirten Lichtstrahlen und für die Intensität der Farbe der betreffenden Körper, wie bei der Kolorimetrie.

Man kann die lichtabsorbirenden Körper hinsichtlich ihrer Absorptionsspektren in vier Klassen eintheilen¹⁾:

1. „Solche, bei denen die Absorption von dem einen Punkt des sichtbaren Spektrums nach dem einen oder anderen Ende mit Zunahme der Konzentration oder der Dicke der Schicht ansteigt. Die meisten der hierher gehörigen Körper absorbiren die blaue Seite des Spektrums. Mit der Zunahme der Konzentration nimmt die Absorption nach der anderen Seite des Spektrums hin zu.“

2. „Solche, bei denen die Absorption mit Zunahme der Konzentration mehr oder weniger rasch nach beiden Seiten hin zunimmt. Dies sind die zweiseitig absorbirenden Körper.“

3. „Solche, bei denen die Absorption sehr allmählich ansteigt, um darauf innerhalb des sichtbaren Spektrums wieder abzunehmen. Alsdann entstehen breite, verwaschene, dunkle Felder oder Streifen, die die Bezeichnung Schatten führen. Dieselben treten nicht selten mit einseitiger oder zweiseitiger Absorption auf.“

1) Vgl. H. W. Vogel, Praktische Spektralanalyse. Nördlingen, 1877.

4. „Solche, bei denen die Absorption an gewissen Stellen plötzlich ansteigt, um darauf wieder rasch abzunehmen. Hierbei entstehen die Absorptionsstreifen, von denen einige Körper theils nur einen, theils aber mehrere von verschiedener Intensität und Schattirung besitzen.“

Dabei treten auch mitunter noch verschiedene Uebergänge zu Tage.

Die Lage der Absorptionsstreifen kann wechseln infolge der Anwendung verschiedener Lösungsmittel, durch Einwirkung eines anderen mitgelösten Körpers, sei es durch Salzbildung oder andere Umstände. Weiterhin ist der Einfluss der Temperatur mitunter sehr bemerkbar¹⁾.

Während die qualitative Spektralanalyse die verschiedenartige Lage der Bänder und Streifen berücksichtigt, lässt die quantitative Spektralanalyse durch die Intensität der Absorption einen Schluss zu auf die Konzentration der Lösung bezw. die Dicke der durchstrahlten Schicht.

Als die ersten, welche quantitative Messungen der Absorptionsspektren ausführten, sind wohl zu nennen: Preyer, Sorby, Hennig, v. Vierordt etc.

Je nach der Art des zu untersuchenden Körpers hat man auch verschiedene Methoden angewendet, um die Konzentration der Lösung bezw. die Dicke der durchstrahlten Schicht zu ermitteln. Es sind dies folgende:

1. Verdünnen bis zum Auftreten einer vorher verdeckten Farbe.

Beispiele: Bestimmung der Konzentration der Blutfarbstoffe (Preyer).

2. Messen der Intensität der Absorption

A. durch Vergleich mit der Helligkeit eines Spaltes,

B. durch Vergleich mit einer Flüssigkeit von bekanntem Gehalt.

Hierbei ist es nöthig, sich zunächst über das Absorptionsgesetz und Absorptionsverhältniss zu orientiren. Die Vortheile der optischen Bestimmungsmethode liegen in der raschen Ausführbarkeit, die diejenige der Titrimethode noch übertrifft, sowie in der Anwendbarkeit auf Substanzen, wo andere Methoden uns im Stiche lassen.

Absorptionsgesetz und Absorptionsverhältniss.

Wenn eine Substanz in einer Schichtdicke = 1 durch sie hindurchfallendes Licht von der Intensität J durch Absorption auf $1/n$ J schwächt, also den Schwächungsfaktor $1/n$ für die Schichtdicke 1 hat, dann wird die Intensität J^1 des durch eine Schicht von der Dicke m hindurchgehenden Lichtes sein:

$$(1) \quad J^1 = \frac{1}{n^m}.$$

¹⁾ Vgl. hierzu z. B. Sorby, Proc. Roy. Soc. 15, 433.

Dies gilt für monochromatisches Licht mit nur einem Schwächungsfaktor.

Setzt man die ursprüngliche Lichtstärke = 1, so erhält man die Gleichung

$$(2) \quad J^1 = \frac{1}{n^m}, \text{ also } \log n = -\frac{\log J^1}{m}.$$

Bezeichnet man mit e den Extinktionskoeffizienten der betreffenden Substanz, d. h. den reciproken Werth der Schichtdicke, die nöthig ist, um das durch dieselbe hindurchgehende Licht auf $1/10$ seiner ursprünglichen Intensität abzuschwächen, so wird für den Fall, dass $m = \frac{1}{e}$

ist, $J^1 = \frac{1}{10}$. Hieraus ergibt sich dann $\log n = e$ oder auch

$$(3) \quad e = -\frac{\log J^1}{m}.$$

Arbeitet man mit der Schicht $m = 1$, so ergibt sich

$$(4) \quad e = -\log J^1;$$

es ist also der Extinktionskoeffizient gleich dem negativen Logarithmus der übrig bleibenden Helligkeit, und derselbe kann, wenn man für die Schicht = 1 diese übrig bleibende Helligkeit bestimmt hat, aus den betreffenden Tabellen direkt entnommen werden.

G. und H. Krüss¹⁾ machen mit Recht darauf aufmerksam, dass das Verständniss des Verfahrens vielen dadurch erschwert wird, dass man nicht die Schichtdicke misst, bei welcher die Helligkeit auf $1/10$ herabgemindert wird, sondern statt dessen die von einer stets gleich bleibenden Schichtdicke bewirkte, für die einzelnen Körper verschieden grosse Helligkeitsverminderung.

Um aus der ermittelten Grösse des Extinktionskoeffizienten einer Lösung auf ihre Konzentration einen Schluss ziehen zu können, hat man zu berücksichtigen, dass die Helligkeitsverminderung nur von der Menge der in einer bestimmten Schichtdicke vorhandenen absorbirenden Substanz abhängt, so dass eine grössere Konzentration bei gleich bleibender Schichtdicke der Lösung denselben Effekt haben muss wie die Einschaltung einer entsprechend dickeren Schicht einer Lösung von gleich bleibender Konzentration. Hieraus ergibt sich, dass das Verhältniss der Konzentration c zu dem Extinktionskoeffizienten e für jede absorbirende Substanz eine konstante Grösse ist, die aber von der Art der Substanz abhängig sein muss; man bezeichnet sie als das Absorptionsverhältniss

$$(5) \quad A = \frac{c}{e},$$

1) G. u. H. Krüss, Zeitschr. anorg. Ch. **10**, 31.

woraus sich bei bekanntem A aus der Messung von e die Konzentration als

$$(6) \quad c = Ae \text{ ergibt.}$$

G. und H. Krüss haben die Methode, um die oben erwähnte Schwierigkeit im Verständniss zu beseitigen, so abgeändert, dass die Dicke der Schicht m , welche eine gewisse Helligkeitsverminderung bewirkt, wirklich gemessen wird.

Wird durch eine Schicht von der Dicke m einer Lösung von der Konzentration c die Intensität J des Lichtes auf J' vermindert, während eine Schicht von der Dicke 1 einer Lösung der gleichen Substanz von der Konzentration 1 eine Lichtschwächung auf $1/n$ bewirkt, so hat man

$$(7) \quad J' = \frac{J}{n^m c}.$$

Setzt man $J' = \frac{J}{x}$, so ergibt sich $x = n^{m c}$ oder $\log x = m c \log n$,

$$(8) \quad c = \frac{\log x}{m \log n}.$$

Setzt man $x = 10$, d. h. wählt man die Versuchsbedingungen bezw. die Schichten so, dass die Helligkeit gerade auf $1/10$ der ursprünglichen Stärke reducirt wird, so wird, da $\log 10 = 1$ ist,

$$c = \frac{1}{m \log n}.$$

n , das spezifische Lichtabsorptionsvermögen, ist nun für jede Substanz eine Konstante, demnach auch $\log n$ bezw. sein reciproker Werth; nennen wir ihn k , so ist

$$(9) \quad c = \frac{k}{m}.$$

Diese Grösse k ist aber nun nichts anderes wie das oben abgeleitete Absorptionsverhältniss A ; denn wir hatten oben $c = Ae$, und wir haben ferner, wenn m so gewählt wird, dass $x = 10$ ist, $e = \frac{1}{m}$. Hieraus ergibt sich $c = \frac{A}{m}$. Es lassen sich somit die für viele Körper bereits bestimmten Absorptionsverhältnisse benutzen, um bei Bestimmung der Schicht m die Konzentration direkt zu erhalten.

Beispiel für die Bestimmung des Absorptionsverhältnisses:

Chromalaunlösung, die in 1 cem 0,07176 g Substanz enthält, zeigt bei 1 cm Dicke die Lichtschwächung 0,050.

Nach Gleichung (4) ist $e = -\log J'$, $\log 0,050 = 0,69897 - 2$; dies

negativ genommen, giebt $e = 2 - 0,69897 = 1,30103$. Demgemäss ist [nach Gleichung (5)]

$$A = \frac{c}{e} = \frac{0,07176}{1,30103} = 0,05515.$$

Hat man also das Absorptionsverhältniss A mit Hilfe des Extinktionskoeffizienten e einmal bestimmt, so ist es leicht, aus dem beobachteten Extinktionskoeffizienten einer anderen Lösung mit Hilfe der Gleichung $A = \frac{c}{e}$, die Konzentration c zu berechnen.

Ist e' der Extinktionskoeffizient der Lösung mit unbekanntem Gehalt und x die Konzentration derselben, so ist

$$\frac{x}{e'} = \frac{c}{e} = A.$$

Hat man also e' bestimmt, so lässt sich x berechnen aus der Gleichung:

$$x = \frac{e' c}{e} = e' A.$$

Das ist die Grundlage für die quantitative Bestimmung Licht absorbirender Stoffe nach der Methode von K. von Vierordt.

Nun wäre es jedoch ein Irrthum, anzunehmen, dass weisses Licht zur Bestimmung der Absorption hinreichend sei. Obgleich die auswählende Absorption, also die Bildung von Streifen, sich wohl nur auf bestimmte Gebiete des Spektrums erstreckt, werden doch auch die anderen Theile desselben mehr oder weniger geschwächt, und die Schwächung, welche das Gesamtlicht erfährt, richtet sich nach der Schwächung jeder Einzelfarbe. Nimmt man an, eine Farbe würde beim Durchgang durch die Schichten-einheit eines Mediums auf $1/n$, die andere auf $1/n'$, geschwächt, so ist die Lichtstärke nach dem Durchgange $\frac{1}{n} + \frac{1}{n'}$. Setzt man diesen Werth $= \frac{1}{q}$ und vergleicht hiermit die Schwächung nach dem Durchgang durch eine zweite Schicht $\frac{1}{n^2} + \frac{1}{n'^2}$, so ergibt sich, dass dieses letztere keineswegs $= \frac{1}{q^2}$ ist, denn $\left(\frac{1}{n} + \frac{1}{n'}\right)^2 = \frac{1}{n^2} + \frac{2}{n'n} + \frac{1}{n'^2}$.

Das Gesetz gilt somit nur für homogenes Licht.

Zur Erzeugung desselben bedient man sich eines kontinuierlichen Spektrums, von dem man einen bestimmten schmalen Streifen auswählt, dessen Absorption durch den zu prüfenden Körper besonders hervorragend ist.

Vierordt¹⁾ hat gefunden, dass das Gesetz der Proportionalität zwischen Extinktionskoeffizient und Konzentration nicht für alle Stellen des Spektrums gilt. Für gewisse lichtschwache Spektralregionen, wie das Violett der Lampenflamme besteht der Extinktionskoeffizient innerhalb einer sehr grossen Breite der Konzentrationen aus einem konstanten und einem der Konzentration proportionalen Theil. Als Beispiel führt er den Chromalaun an, der in der Region seines Absorptionsstreifens $C_{65}D$ bis $D_{72}E$ dem Gesetze sich fügt, nicht aber im Violett. Für die Stelle kräftiger Absorption in hellen Spektralbezirken ist aber die Richtigkeit des Gesetzes durch Vierordt's Untersuchungen zweifellos erwiesen.

Absorptionsspektren anscheinend ungefärbter Verbindungen.

Wie schon bei der Besprechung der Farbe mitgeteilt wurde, besitzen anscheinend ungefärbte Verbindungen, wenn man sie in grösserer Schichte betrachtet, doch eine deutlich erkennbare Farbe. Speciell von Spring sind derartige Untersuchungen für Wasser, Alkohole u. s. w. ausgeführt worden. Sie hatten das Ergebniss, dass es absolut ungefärbte Verbindungen überhaupt wohl nicht giebt.

Auch das Spektrum dieser Verbindungen wurde von W. Spring (l. c.) untersucht. In dem des Wassers ist das Roth wenig ausgesprochen, das Gelb dunkel, das Grün sehr hell, das Blau unverändert, und das Violett fehlt vollständig. Das Wasser absorhirt also die Enden des Sonnenspektrums und schwächt das Gelb.

Ueber das Absorptionsspektrum der Gase hat P. Bacceti²⁾ eine ausführliche Untersuchung angestellt. „Soviel auch die Absorption, welche Gase im sichtbaren Spektrum hervorbringen, untersucht worden ist, sind die Resultate dieser Arbeiten sehr spärliche, weil wegen des geringen Absorptionsvermögens der Gase sehr dicke Schichten und hohe Drucke angewendet werden müssen, was die Versuche bedeutend erschwert. Am bekanntesten sind noch die mannigfachen Experimente über die Absorption des Sauerstoffs in Schichten bis zu 60 m und unter Drucken bis zu 100 Atmosphären, die auch im Ganzen übereinstimmend positive Resultate herbeiführt haben.“

Die Untersuchung von P. Bacceti über Kohlensäure, Kohlenoxyd und Stickstoff ergaben ein negatives Resultat, indem sish keine Spur von Absorption selbst bei Schichten von 70 m zeigte.

Das Acetylen zeigte beim Druck von 16 Atmosphären und 25 m bei einmaligem Durchgang durch das Gas im Roth einen breiten Streifen

1) K. v. Vierordt, Ber. 5, 34, 1872.

2) P. Bacceti, Il nuovo Cimento (4), 9, 177 u. 241, 1899; Naturw. Rundsch. 14, 380, 1899.

von $0,6842 \mu$ bis $0,6815 \mu$, im Orange eine feine Linie bei $\lambda = 0,6421 \mu$, eine zweite feine Linie bei $\lambda = 0,6417 \mu$ und eine starke Linie bei $\lambda = 0,6395 \mu$, im Gelb eine Linie bei $\lambda = 0,5707 \mu$; im Grün eine deutlichere Linie bei $\lambda = 0,5419 \mu$ und eine zweite kaum sichtbare bei $\lambda = 0,5435 \mu$. Verringerte man den Druck auf 10 Atm., so verschwand die Linie im Grün, bei 9 Atm. eine orange und die grüne Linie, bei 8 Atm. der rothe Streifen und die zweite grüne Linie, bei 5 Atm. die zweite orange Linie und bei 3,5 Atm. die dritte orange Linie $\lambda = 0,6395 \mu$. Ebenso treten gewisse Veränderungen auf bei Vergrößerung der durchstrahlten Schicht.

Der Sauerstoff gab bei 14 Atm. und 25 m durchstrahlter Schicht zwei Absorptionsstreifen, der eine entsprach der Fraunhofer'schen Linie A, der zweite der Linie B. Bei 8 Atm. verschwand A und bei 4 Atm. B. Bei 70 m und unter 14 Atm. Druck waren ausser A und B sichtbar der Streifen im Gelb bei der Linie D und die sehr schwache Linie im Blau, welche schon früher beobachtet worden war. Die letztgenannte Linie verschwand bei 12 Atm., bei 8 Atm. waren nur A und B sichtbar, erst bei 4 Atm. verschwand A und bei 2,5 Atm. auch B.

Da Schwefelwasserstoff bei 14 Atm. flüssig wird, konnte hier nur ein Druck von 12 Atm. angewendet werden. In einer Schicht von 12 m zeigte sich keine Absorption, bei 70 m erhielt man einen rothen Absorptionsstreifen von $\lambda = 0,6735$ bis $\lambda = 0,6781 \mu$. Bei 8,5 Atm. war er noch gut sichtbar, bei 7 Atm. war er kaum zu sehen und verschwand vollständig bei noch geringeren Drucken.

Die Untersuchung von Gasgemischen ergab, dass die Absorption einer Gasschicht dieselbe ist, wenn das Gas allein zugegen ist oder mit andern gemischt ist, vorausgesetzt, dass seine Dichte und sein Druck unverändert bleiben.

Als allgemeine Resultate hat W. Spring¹⁾ bei seinen Untersuchungen über die Absorptionsspektren farbloser organischer Verbindungen folgendes erhalten:

„Die für farblos geltenden organischen Körper geben keine Spektren mit Absorptionsstreifen, wenn ihr Molekül aus Kohlenstoffketten gebildet wird, um welche heterologe Atome oder Gruppen in ziemlich gleicher oder symmetrischer Weise vertheilt sind. Wenn hingegen diese Atome oder Gruppen an einem Ende der Kohlenstoffkette concentrirt sind, geben die Körper Bandenspektren. Die Zahl der Banden scheint in direkter Beziehung zu stehen zur Zahl der Kohlenwasserstoffgruppen, die man im Molekül unterscheiden muss; so wird z. B. ein zusammengesetzter Aether zwei Streifen geben, von denen der eine dem Säureradikal entsprechen

1) W. Spring, Bull. de l'Acad. roy. belg. (3), **33**, 165, 1897; Naturw. Rundsch. **12**, 400, 1897.

wird, der andere dem Alkoholradikal, wenn die Säure und der Alkohol allein nur eine einzige Bande geben. Die Lage dieser Streifen scheint jeder Gruppe eigenthümlich zu sein, und sie bleibt meist beständig für jede von ihnen, welches auch die chemische Stufe der Gruppe sei, mit der sie verknüpft ist. Sie ist also charakteristisch, wenigstens für die Substanzen, in denen die Verbindung einen bestimmten Grad von Complicirtheit nicht übersteigt.“

„Wenn zwei Gruppen so innig mit einander verbunden sind, dass der Einfluss der einen sich an der andern geltend macht, werden die jeder Gruppe allein eigenthümlichen Bandenkörper verschoben; sie suchen sogar zu einer resultirenden Bande zusammen zu fließen. Die complicirten Körper, die aus einer grossen Zahl innig mit einander verbundener Gruppen bestehen, werden also einfachere Spektren geben können; sie nähern sich in dieser Beziehung den Körpern, deren Bau homogen ist.“

„Man beobachtet ferner eine Verschiebung der Absorptionsstreifen in den heterologen Reihen je nach den Aenderungen der Affinität der Kohlenwasserstoffgruppen zu den heterologen Gruppen, selbst wenn diese nicht die Eigenschaft haben, eine Absorption der Lichtwellen bestimmter Länge hervorzubringen. Kurz diese Beobachtungen stützen die chemische Theorie der organischen Körper, wie sie sich entwickelt hat auf Grund der von Kekulé in die Wissenschaft eingeführten Vorstellungen: ein organischer Körper ist nicht ein homogenes Ganzes, sondern er ist vergleichbar einem Organismus, der aus verschiedenen Theilen gebildet ist, die zusammen wirken, der Gesamtheit den Charakter der Individualität zu verleihen. Die Spektralanalyse ermöglicht es, diese Theile zu entdecken, aber nur in den Stoffen, deren Konstitution den Bedingungen der statischen und dynamischen Einfachheit entspricht, wie sie meist von den sog. farblosen Körpern realisirt sind.“

In dem Spektrum des Wassers ist das Roth wenig ausgesprochen, das Gelb dunkel, das Grün sehr hell, das Blau unverändert und das Violett fehlt vollständig. Das Wasser absorhirt also die Enden des Sonnenspektrums und schwächt das Gelb.

Die Absorption ultravioletter Strahlen durch Dämpfe oder Flüssigkeiten ist von J. Pauer¹⁾ untersucht worden. Die Absorptionsspektren der Dämpfe bestehen aus einzelnen Linien oder Liniengruppen, welche beim Uebergang der Körper in den flüssigen Zustand in eine oder mehrere breite Banden zusammenfließen. Besonders charakteristische Dampfspektren lieferten Benzol, Anilin und Schwefelkohlenstoff; den regelmässigsten Bau zeigte das Benzolspektrum. Durchgreifende Regelmässigkeiten für den Einfluss der Konstitution auf die Absorptionsstreifen der Benzolderivate im Dampfzustande haben sich bis jetzt noch

1) J. Pauer, Wied. Ann. **61**, 363, 1897.

nicht nachweisen lassen. Einzelne Banden verschwinden und neue treten auf. Mit der Substitution einzelner Wasserstoffatome ändert sich der Charakter der Absorption vollständig; vor allem rückt die Absorption mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt und Molekulargewicht gegen das sichtbare Ende des Spektrums. Einige Substanzen, wie Jodbenzol und Nitrobenzol lassen im Dampfzustande überhaupt keine deutlichen Linien und Banden erkennen. Isomere Körper haben verschiedene Absorptionsspektren.

Im allgemeinen bestätigen sich auch bei Dämpfen die von Hartley bei Flüssigkeiten erhaltenen Resultate. Bei Eintritt der Amido- oder Nitrogruppe in den Benzolkern findet im Gegensatz zu den von Krüss im sichtbaren Spektrum gemachten Beobachtungen im ultravioletten Theil eine starke Verschiebung nach Roth auf.

Die Absorption im Benzol und dessen Derivaten ist ganz ausserordentlich gross und entspricht in der Grössenordnung der Metallabsorption. Schon eine Verunreinigung der Luft mit Spuren von Benzoldämpfen machte sich in den Spektrumphotogrammen durch das Auftreten der vier Hauptlinien bemerkbar.

Die Untersuchung der Absorptionsspektren von reinem NH_3 , Methylamin, Hydroxylamin, Aldoxim und Acetoxim wurde von W. N. Hartley und J. J. Dobbie¹⁾ ausgeführt. Von diesen löschen nur Acetaldoxim und Acetoxim das ultraviolette Ende des Spektrums aus.

Von denselben Verfassern wurden weiterhin untersucht Dimethylpyrazin, Hexamethylen und Tetrahydrobenzol. Es zeigte sich, dass das 2.5-Dimethylpyrazin, in dem zwei Kohlenstoffatome durch Stickstoff ersetzt sind, eine kräftige ultraviolette Absorptionsbande hervorbringt. Entsprechend der Regel, dass nur den Abkömmlingen mit unverändertem Benzolkern eine auswählende Absorption zukommt, zeigte sich bei den beiden andern Stoffen keine auswählende Absorption.

6. Fluorescenz.

Allgemeines.

Unter Fluorescenz versteht man die Erscheinung, dass Körper im durchfallenden Lichte eine andere Farbe zeigen als im auffallenden. Es ist das eine ausserordentlich weit verbreitete Eigenschaft, die mitunter nur in geringem Maasse, häufig aber auch sehr stark auftritt, und welche sich bei den verschiedenartigsten Verbindungen zeigt.

Von anorganischen fluorescirenden Verbindungen seien folgende erwähnt, Flussspath, Uranglas, Doppelyanide der Platinmetalle u. s. w.

1) W. N. Hartley u. J. J. Dobbie, Journ. Chem. Soc. **1900**, 318, 846; Ref. Zeitschr. physik. Ch. **37**, 510, 1901.

Organische fluorescirenden Verbindungen sind: Erdöl, Fluoresceïn, Eosin.

Ueber eine Verschiedenheit in der Absorption von Fluorescenzlicht durch fluorescenzfähige Körper, je nachdem diese fluoresciren oder nicht, hat J. Burke¹⁾ berichtet. Die Versuche wurden an Uranglas angestellt. Wenn dasselbe fluorescirte, liess es in einer Dicke von 1 cm im Durchschnitt von 80 Bestimmungen 0,47 des auffallenden Lichtes hindurch, während, wenn es nicht fluorescirte, im Mittel aus 80 Messungen 0,79 durchgelassen wurde.

Nach der Stokes'schen Regel²⁾ besitzt das Fluorescenzlicht stets eine geringere Brechbarkeit als das Licht, durch welches die Fluorescenz angeregt wurde. Lommel bestritt die Richtigkeit der Regel, und Stenger konnte den Nachweis führen, dass sie zwar für viele aber doch nicht für alle fluorescirenden Körper gilt. Ausnahmen bilden besonders die stark gefärbten Körper, die also eine ausgesprochene auswählende Absorption für die sichtbaren Lichtwellen besitzen. Dieselben zeigen auch meist anomale Dispersion.

Von Versuchen, die Fluorescenz auf die chemische Zusammensetzung der Körper zurückzuführen, sei zuerst der von C. Liebermann erwähnt, welcher nachwies, dass in der Anthracenreihe Färbung und Fluorescenz sich ausschliessen, z. B. Anthracen fluorescirt, das gelbe Anthrachinon fluorescirt nicht.

E. Buckingham wies nach, dass auch den Ionen die Fluorescenzwirkung zukommen kann, ein Resultat, das sich erwarten liess, wenn man berücksichtigt, dass die Schärfe der Fluorescenz mit zunehmender Verdünnung meist ebenfalls wächst.

W. Spring zeigte, dass die Fluorescenz anscheinend nicht wie die Farbe eine allgemeine Eigenschaft der Körper ist. Seine Untersuchungen über Kohlenwasserstoffe und Terpene ergaben, dass die schwache Fluorescenz eine Eigenthümlichkeit des Benzols ist, dass dieselbe bei den homologen Kohlenwasserstoffen abnimmt, um bei complicirteren Körpern wieder zu erscheinen.

Von sehr grossem Einflusse auf die Fluorescenz ist das Lösungsmittel. G. C. Schmidt³⁾ fand, dass alle festen Körper zu fluoresciren vermögen, sobald man sie nur in das geeignete Lösungsmittel einbettet. „Da die festen Körper, falls sie fluoresciren, auch fast stets längere Zeit nachleuchten, so hat Schmidt seine Beobachtungen mit dem Phosphoroskop angestellt. Es ist aber doch wohl zweifelhaft, ob diese Erscheinungen mit der gewöhnlichen Fluorescenz ohne weiteres in Parallele gestellt werden

1) J. Burke, Proc. Roy. Soc. **61**, 485, 1897.

2) Vgl. R. Meyer, Naturw. Rundsch. **13**, 1, 17, 29, 41, 1898.

3) G. C. Schmidt, Wied. Ann. **58**, 103, 1896.

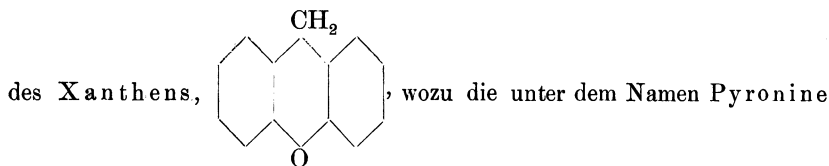
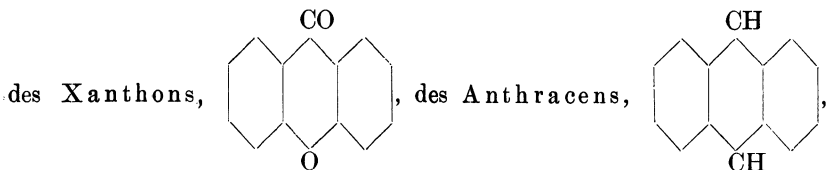
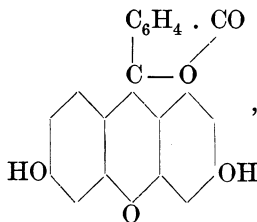
können; sind ja E. Wiedemann und G. C. Schmidt durch ihre früher angestellten Untersuchungen über Luminiscenz zu dem Schlusse gelangt, dass Fluorescenz und Phosphorescenz ihrem Wesen nach nahe verwandte, aber nicht identische Vorgänge sind.“

Konstitution und Fluorescenz.

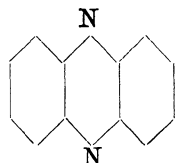
„Eine allgemeine, auf die chemische Zusammensetzung gegründete Theorie der Fluorescenzerscheinung geben zu wollen, ist noch nicht möglich. Flussspath, Uranglas, Doppelyanide der Platinmetalle, Chininsalze, Fluoresceïn sind doch zu heterogener Natur, um sie unmittelbar zu vergleichen. Die von R. Meyer in seiner ausführlichen Abhandlung gegebenen Erörterungen erstrecken sich vielmehr nur auf wenige Gruppen organischer Verbindungen, welche einerseits schon eine gewisse Familienähnlichkeit aufweisen, und deren einzelne Glieder andererseits genügend nahe stehen, um den Einfluss der Zusammensetzung auf die Fluorescenz erkennen zu lassen.“

„Auch wurde nur die Fluorescenz in flüssiger Lösung erörtert, besonders in Rücksicht auf den Umstand, dass das Fluorescenzlicht krystallisirter Körper — im Gegensatz zu demjenigen der Flüssigkeiten — im allgemeinen polarisirt ist, woraus hervorgeht, dass der Process hier ein wesentlich anderer ist, als bei den flüssigen Lösungen.“

Die von R. Meyer angestellten Betrachtungen umfassen die Gruppe des Fluoresceïns,

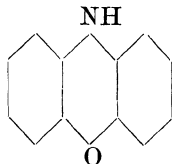


bekannten Farbstoffe gehören, des Phenazins,



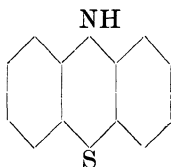
die Muttersubstanz der Eurhodine, Safranine, Mauveine und Induline

ist, des Phenoxazins,



wozu Neublau und Nilblau ge-

hören, und des Thiodiphenylamins,



zu welcher

Gruppe Thionin (Lauth'sches Violett) und Methylenblau zu rechnen sind.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung können in folgende Sätze zusammengefasst werden:

1. Die Fluorescenz organischer Verbindungen ist durch die Anwesenheit ganz bestimmter Atomgruppen in ihrem Moleküle veranlasst, welche als Fluorophore bezeichnet werden können. Solche Gruppen sind besonders gewisse sechsgliedrige, meist heterocyclische Ringe, wie der Pyron-, der Azin-, Oxazin-, Thiazinring, sowie die im Anthracen und Akridin enthaltenen Atomringe.

2. Das Vorhandensein der fluorophoren Gruppe allein ruft die Fluorescenz noch nicht hervor, es ist vielmehr erforderlich, dass diese Gruppen zwischen andere, dichtere Atomgruppen, z. B. zwischen Benzolkerne gelagert sind.

3. Die Fluorescenz eines Körpers wird durch Substitution verändert; meist erfährt sie durch den Eintritt schwerer Atome oder Atomkomplexe an Stelle von Wasserstoff in die Benzolkerne des Moleküls eine mehr oder weniger weitgehende Schwächung, event. wird sie dadurch vollkommen vernichtet. Der Grad dieser Minderung hängt von der Natur und Stellung der Substitution ab.

4. Besonders charakteristisch ist der Einfluss der Isomerie. Nur bei ganz bestimmter Stellung der substituierenden Gruppen kommt die Fluorescenz der Muttersubstanzen zur Geltung, während sie durch den Eintritt der Substituenten in andere Stellungen bedeutend geschwächt oder vollständig aufgehoben werden kann.

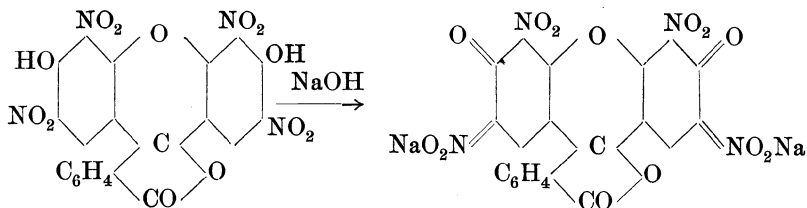
5. Von Einfluss ist ferner das Lösungsmittel; ein und dieselbe Substanz fluorescirt in gewissen Lösungsmitteln, in anderen nicht. In manchen Fällen von Fluorescenz flüssiger Lösungen kann die Ionisirung mitspielen; in anderen ist sie bestimmt ausgeschlossen.

J. Th. Hewitt¹⁾ kommt im allgemeinen zu denselben Resultaten, doch weist er darauf hin, dass es auch einige Ausnahmen giebt. Dieselben können in zwei Klassen getheilt werden:

1. Substanzen von der nöthigen Konstitution, welche keine Fluorescenz zeigen.

2. Fluorescirende Substanzen, welchen eine doppelsymmetrische Struktur nicht zukommt.

„Im ersten Falle ist es sehr wohl möglich, dass nicht selten Energie von solcher Wellenlänge emittirt wird, die nicht im sichtbaren Spektrum liegt. Zweitens kann eine sekundäre Tautomerie ins Spiel kommen und die Tautomerie, welche Fluorescenz verursacht, decken. Vielleicht liegt ein solcher Fall bei dem Tetranitrofluorescein vor. Dasselbe löst sich in Alkalien ohne Fluorescenz auf, in solchen Lösungen ist mit Hinsicht auf die neueren Arbeiten über die Nitrokörper wahrscheinlich ein Uebergang der Nitro- in eine Isonitrogruppe anzunehmen.

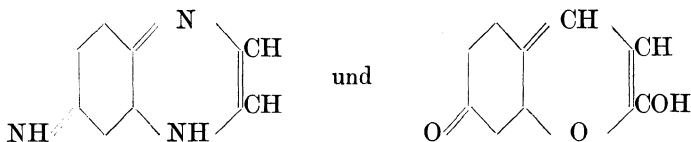


Die Möglichkeit einer Tautomerie, wie sie von Fluorescein gezeigt wird, ist dadurch ausgeschlossen, und damit wird die Fluorescenz aufgehoben.“

„Auf der andern Seite hat man die fluorescirenden Oxazinderivate, wo die Möglichkeit der Tautomerie anscheinend ganz ausgeschlossen ist, man hat auch die Rosinduline, welche, obwohl sie stark fluoresciren, keine symmetrische Struktur besitzen. Vielleicht kann die Fluorescenz der letzteren Verbindungen in einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den zwei Formen eine Erklärung finden. Dasselbe gilt für die Fluorescenz des 3-Amidochinoxalins und des Umbelliferons²⁾, welche beiden auch in den tautomeren Formen:

¹⁾ J. Th. Hewitt, Zeitschr. physik. Ch. **34**, 1, 1900.

²⁾ Vgl. H. Kunz-Krause, Ber. **31**, 1189, 1898; W. Herz, Sammlung chem. u. chem. techn. Vortr III, 248, 1899.



geschrieben werden können. Die Muttersubstanzen dieser beiden Körper, d. h. das Chinoxalin und das Kumin, fluoresciren nicht und können auch nicht als tautomer geschrieben werden.“

Nachstehend sei noch die von Meyer benutzte Apparatur wiedergegeben (Fig. 61). Dieselbe besteht in kleinen, U-förmigen Geissler'schen Röhren, welche zur Durchleuchtung der fluorescirenden Flüssigkeit nur in diese eingehängt zu werden brauchen. Ihre Füllung ist Stickstoff von etwa 3 mm Quecksilberdruck.

Hängt man eine solche Röhre beispielsweise in eine alkalische Lösung von 3.6 Dioxyxanthon, so ist die innen röthlich leuchtende Röhre von einem scharfen und intensiv leuchtenden violetten Saum umgeben; eine Lösung von Fluoresceïn in concentrirter Schwefelsäure erzeugt einen grünen Saum, während die alkalische Fluoresceïnlösung bis in entferntere Schichten hinein ein helles grünes Fluorescenzlicht erstrahlen lässt.

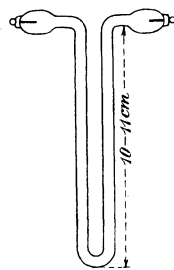


Fig. 61.

Fluorescenz von Dämpfen.

Versuche von E. Wiedemann und G. C. Schmidt¹⁾ ergaben, dass Natrium- und Kaliumdampf hell fluoresciren, und zwar ersterer grün, letzterer intensiv roth.

Das Spektrum des von Natriumdampf ausgestrahlten Fluorescenzlichtes besteht aus einem hellen rothen Bande von λ 675 bis 602,5, einem dunkeln Streifen von λ 602,5 bis 540 und einem grünen cannelirten Streifen von λ 540 bis 496; weiter im Blau ist nichts zu sehen, aber in dem erwähnten dunkeln Streifen tritt hell die gelbe Natriumlinie auf. Dieselbe rührte nicht etwa von der erwärmenden Flamme her, denn sie blieb auch hell sichtbar, wenn letztere entfernt wurde; sie rührte auch nicht von chemischen Processen her, denn sie verschwand in dem Momente, in welchem das erregende Licht abgeblendet wurde. Vielmehr bildet die gelbe Natriumlinie einen Bestandtheil des Fluorescenzlichtes, das ausser ihr noch den rothen nicht cannelirten und den grünen, cannelirten Streifen enthält. Während also bei den festen und flüssigen fluorescirenden Körpern die Fluorescenzspektra aus breiten, verwaschenen,

¹⁾ E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. Sitzber. physik. med. Societ. zu Erlangen 1895; Naturw. Rundsch. **11**, 150, 1896.

kontinuierlichen Streifen bestehen, begegnen wir hier auch kannelirten Banden, wie sie andere Gase unter dem Einfluss der elektrischen Entladungen zeigen, und einzelnen Linien.

Das Fluorescenzspektrum des Kaliums zeigt bei λ 695 bis 615 ein intensiv rothes Band. An das Band schliesst sich Dunkelheit an, in der das Grün etwas heller auftritt, vielleicht infolge der Gegenwart von etwas Natriumdampf. Die hellen Kaliumlinien konnten nicht nachgewiesen werden, indes mag ihr Fehlen von mangelnder Intensität des Lichtes herrühren.

Lithium konnte nicht untersucht werden, da es beim Erhitzen das Glas unter Lichterscheinung angreift. An Dämpfen von schweren flüchtigen Metallen hat bisher eine Fluorescenz mit vollkommener Sicherheit noch nicht nachgewiesen werden können. Kadmium scheint unmittelbar an der siedenden Metalloberfläche eine grüne Fluorescenzschicht zu zeigen.

Die Stokes'sche Regel, dass das erregte Licht weniger brechbar ist als das erregende, scheint insofern hierbei zu gelten, als wenigstens keine grossen Abweichungen vorhanden sind.

Fluorescenz und Lösungsmittel.

Es ist bekannt, dass viele Körper erst dann fluoresciren, wenn sie in das geeignete Lösungsmittel gebracht werden. So zeigt das Fluoresceïn erst in alkalischer Lösung die Fluorescenz, das Gleiche gilt von Eosin, sowie von den vielen Naphtolsulfosäuren, welchen diese Eigenschaft zukommt.

Somit muss die Konstitution, sei es durch erfolgte elektrolytische Dissociation, sei es durch sonstige Umlagerungen, entsprechend geändert sein, wenn die Fluorescenzerscheinung auftreten soll. Bestimmte Regeln dürften sich vorerst hier nicht aufstellen lassen, so lange man über die Natur der Fluorescenz selbst noch nichts Sicheres weiss.

Beachtenswerth ist, dass auch die Anthranilsäure¹⁾ in Wasser blau fluorescirt, noch stärker bei Zusatz von Formaldehyd, ebenso in Oenanthol, Oleinsäure und Glycerin, dagegen nicht in Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid, Chlorpikrin, Ameisensäure, Anilin und Phenylsenföf.

In allen anderen Fällen kann die Fluorescenz durch Hinzugabe von Natrium oder Kaliumhydroxyd aufgehoben werden.

Fluorescenz und Aktinoelektricität.

In einer Arbeit über die Beziehung zwischen Fluorescenz und Aktinoelektricität kommt G. C. Schmidt²⁾ zu folgenden Ergebnissen:

¹⁾ Kolbe-Meyer, org. Ch. II, 663, 1884; Br. Pawlewski, Ber. **31**, 1693, 1898.

²⁾ G. C. Schmidt, Wied. Ann. **64**, 708, 1898.

1. Aus den an flüssigen Lösungen angestellten Messungen geht hervor, dass Ionisation und Fluorescenz nicht in einem unmittelbaren Zusammenhang mit der lichtelektrischen Empfindlichkeit stehen.

2. Auch bei einheitlichen festen Körpern und festen Lösungen gehen Fluorescenz und aktinoelektrische Empfindlichkeit nicht parallel.

3. Mit Ausnahme von Uran und Thorium und deren Verbindungen sind alle Körper, soweit sie das ultraviolette Licht absorbieren, bei hohen Potentialen lichtelektrisch empfindlich.

4. Uran und Thorium zerstreuen die positive Elektrizität ebenso gut wie die negative.

5. Die festen Lösungen lichtelektrischer empfindlichen Körper sind ebenfalls lichtelektrisch empfindlich.

6. Feste Körper, welche lichtelektrisch empfindlich sind, behalten diese Eigenschaft auch in fester Lösung bei.

7. Die festen Lösungen, welche Uransalze enthalten, sind lichtelektrisch unempfindlich; sie zerstreuen aber schon in der Dunkelheit die positive und negative Elektrizität gleich gut.

8. An denjenigen Körpern, welche nach der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen beim nachherigen Erwärmen am intensivsten thermoluminescieren, wird die negative Elektrizität unter dem Einfluss des Lichtes am stärksten zerstreut.

7. Luminiscenz- und Phosphorescenzerscheinungen.

Allgemeines.

Hierunter versteht man nach E. Wiedemann und G. C. Schmidt¹⁾ Lichterscheinungen, die intensiver sind, als der Temperatur des Körpers entspricht. Um die Untersuchung dieser Erscheinungen haben sich namentlich G. Stokes, Ed. Becquerel, Ed. Hagenbach, E. von Lommel, Lecoq de Boisbaudran und andere verdient gemacht; doch sind bisher ausser der vielumstrittenen Stokes'schen Regel nur wenig Gesetzmässigkeiten aufgefunden worden.

Nach E. Wiedemann und G. Schmidt lässt sich nach folgenden Principien darüber entscheiden, wenn das Leuchten von physikalischen und wenn es von chemischen Processen herrührt.

a) „Das zunächst liegende dieser Unterscheidungsmerkmale dürfte die Art des Abklingens nach der Erregung sein. Ein sehr langes Nachleuchten lässt eine Chemiluminiscenz als höchst wahrscheinlich erscheinen.“

b) „Ist ferner bei einer Reihe von Versuchen mit derselben Substanz die Intensität des ausgesandten Lichtes nach dem Aufhören der

¹⁾ E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann **54**, 604, 1895; **56**, 202, 1895; Zeitschr. physik. Ch. **18**, 529, 1895.

erregenden Strahlen zu einer bestimmten Zeit gleich, sind aber ihre Aenderungen mit der Zeit von der Zeitdauer und andern Umständen abhängig, so weist dies auf Umänderungen des untersuchten Körpers durch die Belichtung hin, die dann während der Rückbildung zum Leuchten Veranlassung geben.“

Weiterhin werden Thermoluminescenz, Lyoluminescenz, Farbenänderungen bei Bestrahlen, Triboluminescenz(!) sowie die Beziehungen zwischen der Intensität des erregenden und des erregten Lichtes, letzternfalls sie proportional sind, als Chemiluminescenzen gedeutet.

Triboluminescenz.

Als Triboluminescenz¹⁾ bezeichnet man dem Vorschlage Wiedemann's folgend, die merkwürdige Eigenschaft einiger krystallinischen Substanzen, beim Zerreiben, Zerstossen u. s. w. ein eigenthümliches Phosphoreszenzlicht zu erzeugen.

A. Tschugaeff giebt folgende Zusammenstellung, wobei als Vergleichssubstanzen folgende, leicht zugängliche und gut definirte Körper vorgeschlagen werden:

Urannitrat, entsprechend der Triboluminescenz des 1. Grades,
Weinsäure, entsprechend der Triboluminescenz des 2. Grades,
Oxalsaures Ammon, entsprechend der Triboluminescenz des 3. Grades.
Als wirksame Substanzen sind gefunden worden:

A. Anorganische Verbindungen.

Urannitrat $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, ²⁾	Baryumnitrat,
Kaliumsulfat, ³⁾	Ammoniumfluorid,
Quecksilbercyanid,	Baryumplatincyanylur.

Hierzu kommen Bergkrystall, Feldspath, Flussspath und einige andere Mineralien.³⁾

B. Organische Verbindungen.

1. Verbindungen der Fettreihe:

d-Weinsäure,	Isocyanursaures Kalium,
l-Aepfelsäure,	Kandiszucker,
Asparagin,	Laktose,
Ammoniumoxalat,	Rhamnose,
Ammoniumformiat,	Galaktose,
Saures Kalium-d-tartrat,	Sorbit, schwach.
Uranacetat,	

1) L. Tschugaeff, Ber. **34**, 1820, 1901.

2) Becquerel, La Lumière II, 38.

3) Placidus Heinrich (D. Hahn) Phosphorescenz der Mineralien, Halle 1874.

2. Verbindungen der aromatischen und hydroaromatischen Reihe:

Acenaphthen,	Acetanilid,
Triphenylmethan,	Benzanilid,
Dibenzyl,	Lophin,
β -Naphтол,	Amarin (schwach),
Resorcin,	α -Methylindol,
Hydrochinon,	Akridin,
Vanillin,	Phenylakridin,
Hippursäure, ¹⁾	Sulfokarbanilid,
Sulfanilsäure,	Dinaphtyläther,
Anthranilsäure,	Saccharin, ³⁾
Salicylsäure,	α -N-Aethylchinolin, ⁴⁾
m-Oxybenzoëssäure,	Anthrachinon,
p-Oxybenzoëssäure (sehr schwach),	Menthyl,
Naphtonitril,	Amyrin,
Kumarin,	Cholesterin,
Alantolakton,	Terpinhydrat,
Anilinchlorhydrat,	Quercit,
Pentadecylparatolyketon, ²⁾	Chinasäure,
Pentadecylphenylketon, ²⁾	Fenchon,
l-Mandelsäurechloralid,	d-Monobromkampher,
α - und β -Benzoïnoxim,	d-n-l-Kampheroxim,
Benzoyl- β -Naphтол,	l-Menthonoxim,
Tyrosin,	Thujonoxim,
Triphenylphosphin,	Succinilobernsteinsaures Aethyl.
Quecksilberdiphenyl,	Menthylkarbonat,
Sulfobenzid,	Bernsteinsäurementhylester,
m-Dinitrobenzol,	Stearinsäurementhylester,
Phtalsäureanhydrid,	β -Naphтоëssäurementhylester,
β -Naphtylamin,	Phenylpropionsäurementhylester,
Benzoyl- α -Naphtylamin,	Methylsalicylsäurementhylester,
Benzoylanisidin,	Zimmtsäurebornylester,
Phtalimid,	Benzoylmenthylamin,
Brompropylphtalimid.	d-Benzoylbornylamin,
Metacetin ($\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$)	α -Naphtylmenthylamin,
(1) (4)	d- und l- H_2S -Karvon.

Neun Verbindungen der Santonin-
gruppe, ⁵⁾

1) Arnold, Ueber Luminiscenz 1896.

2) Krafft, Ber. **21**, 2265, 1888.

3) Pope, Zeitschr. f. Krystallographie **25**, 567.

4) H. Decker, Ber. **33**, 2277, 1900.

5) Andreocci, Gazz. chim. Italiana **29**, 1899.

Folgende Alkaloïde bezw. ihre Salze:

Kokaïn,	Cinchonin,
Kokaïn-Nitrat,	Cinchonin-Chlorhydrat,
„ -Salicylat,	„ -Sulfat,
„ -Jodhydrat,	Cinchonidin,
„ -Tartrat,	Cinchonidin-Bijodhydrat,
„ -Citrat,	„ -Chlorhydrat,
Chinin-Chlorhydrat,	„ -Sulfat,
„ -Bichlorhydrat,	Cinchonamin,
„ -Bromhydrat,	Cinchonamin-Nitrat,
„ -Jodhydrat,	„ -Chlorhydrat,
„ -Fluorhydrat,	Tropin,
„ -Chlorat,	Ekgonin,
„ -Bromat,	Hyoscyamin (sehr schwach),
„ -Nitrat,	Kupreïnsulfat,
„ -Sulfat,	Thebainchlorhydrat,
„ -Jodat,	Kodeïn,
„ -Hypophosphit,	Atropin,
„ -Oxalat,	Atropinsulfat,
„ -Tartrat,	Papaverin,
„ stearinsaures,	Narkotin,
„ bernsteinsaures,	Strychnin,
„ benzoësaures,	Strychninsulfat,
„ zimmtsaires,	Brucin,
„ valeriansaures,	Pilokarpin.

Von 510 zur Untersuchung gelangten Substanzen erwiesen sich 127 als triboluminescenzfähig (also ca. 25 0/0), und zwar von 400 organischen Verbindungen 121 (also 30 0/0) und von 110 anorganischen nur 6 (ca. 5¹/₂ 0/0).

Als luminophore Gruppen kann man das Hydroxyl, Carbonyl und namentlich den tertiär und sekundär gebundenen Stickstoff ansehen. Die meisten Substanzen zeigen Triboluminescenz des 2. und 3. Grades. Nur wenige leuchten so schwach, dass sie erst in der 4. Gruppe ihren Platz finden. Es gehören hierher z. B. Sorbit, p-Oxybenzoësaure, Hyoscyamin. Triboluminescenz 1. Grades zeigen Urannitrat, valeriansaures Chinin, salicylsaures Kokaïn, Cinchonamin, Kumarin und salzsaures Anilin.

Die Farbe des Triboluminescenzlichtes ist eine verschiedene, weiss bei Kumarin, grün bei Urannitrat und -acetat (Chlorid und Sulfat leuchten nicht), violett bei Anilinchlorhydrat. Mitunter dauert das Leuchten noch länger als die mechanische Kraft ihre Wirkung ausübt.

Hinsichtlich der optisch isomeren Körper hat Andreocci bereits darauf hingewiesen, dass die entgegengesetzten optisch aktiven Isomeren

ein absolut gleiches Verhalten gegenüber der Triboluminiscenz aufweisen, stereoisomere Verbindungen dagegen in der Regel ein ganz verschiedenartiges. Diese Regelmässigkeit, welche unsern sonstigen Ansichten über die Isomerie vollkommen entspricht, ist an zahlreichen Thatsachen in der Santoninreihe verfolgt und bestätigt worden.

Dagegen fand Andreocci, und dies scheint auch weiterhin sich so zu bewahrheiten, dass racemische Verbindungen sich als unwirksam erweisen. In der nachstehenden Tabelle bedeutet das Zeichen + Vorhandensein, das Zeichen — Fehlen der Triboluminiscenz.

Substanz.	Rechts.	Links.	Racemisch.
Kampheroxin, $C_{10}H_{16}NO$,	+	+	—
Schwefelwasserstoff, Karvon, $C_{10}H_{14}$, H_2S	+	+	—
Weinsäure $(CHOH COOH)_2$,	+	+	—
Saures weinsaures Kalium, $C_4H_5KO_6$,	+	+	—
Aepfelsäure, $\begin{array}{c} \\ CH_2 COOH, \end{array}$		+	—
Mandelsäurechloralid, $C_6H_5CH \begin{array}{l} \diagup O-CO \\ \\ \diagdown O-CH CCl_3, \end{array}$		+	—

Diese merkwürdigen Verhältnisse scheinen auf eine gegenseitige Zerstörung des von den beiden optischen Antipoden herrührenden Lichtes zu deuten.

Nach den Untersuchungen von E. Bandrowski¹⁾ giebt es sieben leuchtend krystallisirende Körper: Natrium- und Kaliumchlorid sowie Kaliumbromid leuchten nur während der Krystallisation aus sauren Lösungen; Kaliumnatriumsulfat und Strontiumnitrat leuchten nur während der langsamen Krystallisation aus concentrirten wässerigen Lösungen beim Erkalten, Natriumfluorid dagegen während der langsamen Krystallisation infolge langsamen Abdampfens. Alle leuchtenden Körper bis auf das Kaliumnatriumsulfat, dessen Krystallsystem noch unbekannt ist, krystallisiren im ersten System. Eine Erklärung für das Leuchten ist noch nicht gefunden, doch gehören sie wahrscheinlich ebenfalls in das Gebiet der Triboluminiscenz.

Leuchterscheinungen bei Modifikationsänderung.

M. Roloff²⁾ theilt dieselben in zwei Klassen.

a) Die Vorgänge verlaufen schon im Dunkeln von selbst, ein beschleunigender Einfluss des Lichtes ist aber hier zu beobachten.

¹⁾ E. Bandrowski, Anz. Akad. Krakau 1896, 199; Naturw. Rundsch. 11, 555, 1896.

²⁾ M. Roloff, Zeitschr. physik. Ch. 26, 350, 1898.

Beispiele: Arsenrioxyd existirt in zwei Modifikationen: A glasig, amorph, ist etwa dreimal so löslich wie B¹⁾ und geht in B unter Verlust von 1336 cal. pro Aequivalent über (Favre²⁾ und zwar vorzugsweise an der dem Lichte zugekehrten Seite. Die spezifische Wärme beträgt 0,1320.

B undurchsichtig, krystallisirend. Beim Erhitzen in wässriger Lösung wird B in A zurückverwandelt. Spezifische Wärme 0,1309.

B ist also die polymere Form. A geht unter Funkensprühen in B über (Rose³⁾).

Gadolinit wandelt sich nach Rose³⁾ unter Wärmeabgabe und starkem Erglühen um. Die spezifische Wärme beträgt A. 0,142, B. 0,132. Das Gleiche, wenn auch in geringerem Maasse gilt von Samarskit. Spec. Wärme A. 0,107, B. 0,102.

b) Die Umwandlung geht nur vor sich, wenn das Polymere in der lebhaften Wärmebewegung unbeständig wird, oder wenn mechanische Erschütterungen dasselbe zerreißen. Dies ist der Fall der sog. Tribolumineszenz.

Phosphoreszenzerscheinungen wurden von M. Otto⁴⁾ auch beim Ozon beobachtet. Er glaubt durch seine Versuche annehmen zu dürfen, dass das Leuchten, welches bei der Berührung von Ozon mit Wasser entsteht, von der Anwesenheit organischer Stoffe thierischen oder pflanzlichen Ursprungs im Wasser herrührt, und dass die Mehrzahl der organischen Stoffe, wie Benzol (schwach), Thiophen (stärker), Milch und besonders Wein im stande ist, mit Ozon Phosphoreszenzerscheinungen zu geben.

Zu den phosphorescirenden Körpern gehört das Phosphorpentoxyd, bei dem diese Eigenschaft von H. Ebert und B. Hoffmann⁵⁾ beobachtet wurde. Das Licht ist grünlich und wird in hervorragender Weise durch ultraviolette Strahlen bewirkt; aber auch sichtbare Strahlen, bis ins Blau hinein, erwiesen sich wirksam. Das Spektrum des erregten Lichtes war ein kontinuierliches ohne helle Linien oder Banden, das Maximum lag im Grün bei der Wellenlänge $\lambda = 530 \mu\mu$. Somit folgt das P₂O₅ der Stokes'schen Regel der Phosphoreszenzerregung, wonach das ausgestrahlte Licht langwelliger ist als das erregende. In flüssiger Luft auf -180° abgekühlt, gab das Pentoxyd eine an Dauer und Intensität gesteigerte Phosphoreszenz. Kathodenstrahlen, Röntgenstrahlen sowie die Strahlen radioaktiver Stoffe waren nicht im stande die Phosphoreszenz zu erregen.

1) Bussy, Compt. rend. **24**, 774.

2) C. Favre, Journ. f. Pharm. (3), **24**, 324.

3) Rose, Pogg. Ann. **35**, 481, **100**, 311.

4) M. Otto, Compt. rend. **125**, 1005, 1896.

5) H. Ebert u. B. Hoffmann, Zeitschr. physik. Ch. **34**, 80, 1900.

Hinsichtlich der Phosphoreszenzen des Kupfers, Wismuths und Mangans in den Erdalkalisulfiden stellen V. Klatt und Ph. Lenard¹⁾ fest, dass dieselben durch die Beimengungen geringer Antheile von Schwermetallen herrühren. Anfangs wächst die Intensität der Fluorescenz mit der Menge derselben, sie erreicht aber bald die Grenze. Dieselbe liegt für Kupfer bei 0,0003.

Die Untersuchungen von R. Pictet²⁾ und M. Altschul³⁾ ergaben, dass die Phosphoreszenzerscheinungen durch Abkühlung verringert werden. Dieselbe kann bis zum vollständigen Erlöschen vor sich gehen.

Leuchten des Phosphors.

Der katalytische Einfluss verschiedener Gase und Dämpfe auf die Oxydation des Phosphors wurde zuerst von J. Joubert³⁾ systematisch untersucht. Er stellte folgende Beziehungen fest:

1. Der Leuchtdruck des Sauerstoffs ist eine lineare Funktion der Temperatur und lässt sich ausdrücken durch eine Gleichung: $P = P_0 + qt$.
Hiervon bedeuten:

P den Leuchtdruck des Sauerstoffs bei t^0 ,

P_0 bezeichnet den Druck, bei welchem der Phosphor bei 0^0 anfängt zu leuchten,

q ist die Druckerhöhung pro 1 Grad Temperaturerhöhung.

Letztere beiden haben folgende Werthe:

	P_0 .	q .
I.	320	23,19
II.	270	19,57.

P wird gleich 0, wenn $P_0 = -qt_0$ oder $t_0 = -\frac{P_0}{q}$; bei der Temperatur t_0 leuchtet der Phosphor bei keinem Druck mehr. t_0 hat in zwei von einander ziemlich abweichenden Versuchsreihen den vollkommen übereinstimmenden Werth $-13,8^0$.

2. Der Leuchtdruck des Sauerstoffs ist eine lineare Funktion der volumprocentischen Konzentration des zugemischten Gases und lässt sich darstellen durch die Gleichung: $p_x = p_0 - Ax$; p_x ist der Leuchtdruck des Sauerstoffs, d. h. sein aus dem Gesamtdruck zu berechnender Partialdruck, bei welchem das Leuchten eintritt. x ist der Procentgehalt des zugemischten Gases; p_0 und A sind Konstanten, von denen p_0 den Leucht-

1) V. Klatt u. Ph. Lenard, Wied. Ann. **38**, 90, 1889.

2) R. Pictet u. M. Altschul, Zeitschr. physik. Ch. **15**, 386, 1895.

3) J. Joubert, Thèses sur la phosphorence du phosphor. Paris 1894; vgl. M. Centnerszwer, Zeitschr. physik. Ch. **26**, 1, 1898, dessen Arbeit ich hier folge; Ikeda, Journ. Coll. Science Imp. Univ. Japan **6**, 43, 1893; Evan, Zeitschr. physik. Ch. **16**, 315; van der Stadt, **12**, 322; Jorissen, **20**, 304.

druck des reinen Sauerstoffs bezeichnet, A die Leuchtdruckerniedrigung für 1% eines fremden Gases. p_0 ist also nur eine Funktion der Temperatur, A dagegen kann mit der Natur des zugesetzten Gases wechseln. Wäre $A = 0$, so wäre der Leuchtdruck unabhängig von zugemischtem Gase, letzteres verhielte sich also vollkommen indifferent gegen den Phosphor. Dies ist jedoch niemals der Fall.

M. Centnerszwer (l. c.) findet das Gesetz von Joubert bei den schwachen Katalysatoren gut bestätigt, dagegen weicht bei starken Katalysatoren, deren Kurven steil verlaufen, die Gestalt derselben mehr oder weniger von der geradlinigen ab. Die Kurven sind konvex zur Abscissenaxe gekrümmt, und wir müssen, um den Erscheinungen gerecht zu werden, zur obigen Formel noch ein Korrektionsglied hinzufügen, so dass die allgemeine Formel die Gestalt annimmt:

$$p_x = p_0 - Ax + Bx^2$$

Diese Formel passt sich ziemlich gut den Beobachtungen an. B ist hierbei ein Maass für die Krümmung der Kurve; sie hat meist kleine Werthe und ist positiv, da sich alle Kurven konkav nach oben legen. Centnerszwer giebt folgende Daten.

Anorganische Stoffe.

	A.	B.
N_2	{3,60 3,41}	0
CO_2	4,60	0
CO	3,50	0
H_2	6,20	0
N_2O	4,25	0

Fettkörper.

C_5H_{12} n.	25,5	0,5
C_6H_{14} n.	62,4	2,4
C_8H_{18} n.	613	250
$C_{10}H_{22}$ n.	671	1020
C_2H_4	109	4,5
$CHCl_3$	10,4	0,0
$C_2H_4Cl_2$	16,3	0,2
$C_5H_{11}Cl$ n.	1230	671
$C_5H_{11}Cl$ tertiär	1110	665
C_2H_5Br	8,00	0
$(CH_2Br)_2$	10,0	0
CH_3J	2630	3900
C_2H_5J	3600	5630

C_3H_5J	9170	40000
$(C_2H_5)_2O$	107	2
$HCOOC_2H_5$	25,0	0,4
CH_3COOCH_3	41,5	0
$CH_3COOC_2H_5$	26,1	0,4
CS_2	35,1 (?)	0,6

Aromatische Körper.

C_6H_6	65,5	5,08
$C_6H_5CH_3$	167	52
$C_6H_5C_2H_5$	298	204
$C_6H_4(CH_3)_2(o)$	428 (?)	425
$C_6H_4(CH_3)_2(m.)$	628	610
$C_6H_4(CH_3)_2(p)$	394 (?)	317
$C_6H_3(CH_3)_3$ (Mesitylen)	29400	818000
C_6H_5OH	1890 (?)	8980
C_6H_5Cl	184	113
C_6H_5J	1090	27000 (?)
$C_6H_5COOCH_3$	785	3620

Auffallend ist demgegenüber das Verhalten des Ozons, durch dessen Beimengung von reinem Sauerstoff der Leuchtdruck erhöht wird. Es genügen schon äusserst geringe Quantitäten, um das Leuchten des Phosphors bei Atmosphärendruck hervorzubringen.

8. Farbenänderungen.

Farbenänderungen durch Erwärmen.

Wie schon bei der Besprechung des Einflusses der Wärme auf Zustandsänderungen erwähnt wurde, giebt Temperaturänderung häufiger auch zu Farbenänderungen Veranlassung, über deren Natur wir noch nicht allzu viel wissen. Von derartigen Beispielen seien folgende erwähnt.

Eine durch Eisenchlorid schwach gelblich gefärbte Salzsäure wird beim Erhitzen dunkel gelb gefärbt.

Zinkoxyd ist in der Hitze gelb, in der Kälte weiss.

Gelbes Quecksilberjodid geht durch Erhitzen in die rothe Modifikation über.

Wie die Beobachtungen von J. H. Kastle¹⁾ ergeben haben, bekommen die Substanzen: Brom, Schwefel, rother Phosphor, Jodblei, Phosphorpenta- und Heptabromid, Quecksilberbromojodid, Jodoform, Dibrombenzolsulfamid, Tribromphenolbromid, Merkurijodid beim Abkühlen auf

1) J. H. Kastle, Amer. Chem. Journ. **23**, 505, 1900.

eine Temperatur von -190° eine viel hellere Farbe. Auch bei Lösungen von Jod in Alkohol und Schwefelkohlenstoff wurde dies beobachtet.

Eine Untersuchung der Farbe des Schwefeldampfes durch J. L. Howe und S. G. Hammer¹⁾ ergab, dass die Farbe des Dampfes mit wechselnder Temperatur sich verändert. Sie ist orangefarben ein wenig oberhalb des Siedepunktes; alsdann vertieft sie sich zum Roth, das bei 500° am stärksten ist, und wird dann mit steigender Temperatur schnell heller. Die Farbe beim Siedepunkt ist die einer normalen Kaliumbichromatlösung, die tiefrothe ist die einer verdünnten Lösung von Ferrosulfocyanat.

Von weiteren hierher gehörigen Erscheinungen seien noch erwähnt, dass nach Parseal²⁾ beim Erwärmen besonders die gefärbten Flussspathstücke leuchten, dass dieselben ihre Farbe dabei verlieren und beim Belichten zugleich mit der Luminiscenzfähigkeit wieder gewinnen.

Eingehend sind die Phosphoreszenzerscheinungen bei den Salzen der Alkalien, Erdalkalien, des Aluminiums, der Elemente der Zinkgruppe sowie bei einigen Verbindungen von Blei, Silber und Quecksilber studirt.

Von Lösungen, die durch Erwärmen ihre Farbe ändern, seien erwähnt, Kobaltchlorür, Eisenchlorid, schwefelsaures Chromoxyd, Kupferchlorid.

Ueber den Krystallwassergehalt gelöster Kobaltsalze hat J. Kallir³⁾ Beobachtungen angestellt. Eine wässrige Lösung von Kobaltchlorür ändert beim Erhitzen die Farbe von roth in blau; Kochsalzzusatz macht die Erscheinung noch intensiver. Die Ergebnisse der mittels des Photometers bestimmten Absorption verschiedener Lösungen bei verschiedenen Temperaturen waren folgende:

a) „Die Art und Weise des Verlaufes der Entwässerung, welche vor sich geht, wenn man eine mit Chlornatrium versetzte Kobaltchloridlösung erhitzt, ist für alle derartigen Lösungen und für jeden Kochsalzgehalt wesentlich dieselbe.“

b) „Das Variiren des Chlornatriumgehaltes bewirkt ein Verschieben des Temperaturintervalls, innerhalb dessen die Entwässerung vor sich geht. Der Process verläuft bei um so niedrigerer Temperatur, je mehr Chlornatrium in der Lösung vorhanden ist.“

Brom- und Chlornatrium wirken etwas schwächer; abweichend verhalten sich die Kalisalze.

1) J. L. Howe u. S. G. Hammer, Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, Nr. 10, 1899; Naturw. Rundsch. **14**, 15, 1899.

2) Parseal, Ann. chim. phys. (2), **49**, 337.

3) J. Kallir, Wied. Ann. **31**, 1015, 1887; vgl. auch A. Étard, Compt. rend. **113**, 699, 1891.

Sprung¹⁾ zeigte, dass die grüne Lösung des schwefelsauren Chromoxyds eine grössere Zähigkeit besitzt als die violette und dass der Uebergang der einen in die andere Modifikation bei 70° erfolgt.

E. Wiedemann²⁾ untersuchte die Leitfähigkeit einer Lösung von 15 Theilen Kupferchlorid, $\text{CuCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, auf 100 Wasser bei Temperaturen von 5 bis 90°. Es zeigte sich dabei die Leitfähigkeit von 5—60° als lineare Funktion der Temperatur. In der Nähe von 60° aber tritt eine plötzliche Krümmungsänderung der Kurve ein, die von diesem Punkte ab konkav wird zur Temperaturaxe. Diese Beobachtungen konnten jedoch nicht bestätigt werden durch die Untersuchungen von D. Isaachsen³⁾, der auch bei der Untersuchung von CoBr_2 keine ähnliche Erscheinung bemerken konnte. Auch die Beobachtungen der Gefrierpunktserniedrigung bezw. Siedepunktserhöhung ergaben keinen hervorragenden Unterschied in der Molekulargrösse, so dass die Aenderung der Farbe nicht auf Aenderung der Molekulargrösse, sondern auf verschiedenartige räumliche Lagerung zurückzuführen ist.

Für Kupferchlorid wurde nach der Gefriermethode im Mittel 61,7, nach der Siedemethode 80,1, für Kobaltbromid entsprechend 80,1 und 84,2 gefunden.

Den Einfluss der Temperatur auf die Farbe von Schwefel, Molybdänsäure, Bleioxyd, Quecksilberjodid, Mennige, Zinnober, Quecksilberoxyd, Eisenoxyd, Chromoxyd u. s. w. untersuchten E. L. Nichols und B. W. Snow⁴⁾. Sie fanden, dass kein Farbstoff ein reines Weiss reflektirt. Das von der Oberflächenreflexion bedingte Licht ist 2 bis 10 % von dem gesammten reflektirten Licht. Die Intensität desselben nimmt mit der Temperatur ab und besonders für die Strahlen der grösseren Brechbarkeit, wodurch die Verfärbung nach Roth bedingt wird.

Durch Licht- oder Kathodenstrahlen bewirkte Farbenänderungen.

Die durch Licht bewirkten Farbenänderungen sind eine häufig auftretende Erscheinung. Sie hängen wohl meist mit chemischen Umsetzungen zusammen und sollen demgemäss später ausführlich besprochen werden.

¹⁾ Sprung, Pogg. Ann. **159**, 1, vgl. auch R. F. d'Arcy, Phil. Mag. (5), **28**, 221, 1889.

²⁾ E. Wiedemann, Report of the British Assoc. 1887, 346; vgl. ferner H. Ley, Zeitschr. physik. Ch. **22**, 77, 1897.

³⁾ D. Isaachsen, Zeitschr. physik. Ch. **8**, 445, 1891.

⁴⁾ E. L. Nichol u. B. W. Snow, Phil. Mag. (5), **32**, 401, 1891; Ref. Zeitschr. physik. Ch. **9**, 380, 1892.

Die von Goldstein zuerst beschriebene Färbung der Haloidsalze der Alkalien unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen ist verschieden gedeutet worden und zwar als allotrope Modifikation, als Subhaloid¹⁾ und als Wirkung des frei werdenden Alkalimetalls. J. Frank bzw. F. Giesel²⁾ konnten derartige Färbungen erzeugen durch Erhitzen von Alkalisalzen in Natrium und Kalium bis zur beginnenden Rothgluth. So färbte sich Bromkalium cyanblau, Chlorkalium dunkelheliotrop, Chlornatrium gelb bis braun. Auch die chemisch gefärbten Salze verloren, wie die durch Kathodenstrahlen gefärbten und das natürliche blaue Steinsalz, bei genügend hoher Temperatur ihre Farbe. Die künstlich gelb oder braun gefärbten Steinsalzkrystalle zeigten beim Erhitzen, bevor sie farblos wurden, eine Reihe von Farbenänderungen (rosa, blauviolett, cyanblau), die man durch Erkalten der Krystalle aus diesem Stadium fixiren konnte. Aehnliche Farbwanlungen beim Erhitzen zeigten die durch Kathodenstrahlen gefärbten Salze und natürliches blaues Steinsalz. Giesel schliesst aus diesem gleichen Verhalten auf die Identität der durch Einwirkung von Kalium- und Natriumdampf gefärbten Haloidsalze mit den durch Kathodenstrahlen erzeugten, und hält auch die Identität der natürlichen und künstlich gefärbten Steinsalze für wahrscheinlich.

R. Abegg³⁾ hält die durch die Kathodenstrahlen bedingten Farbänderungen nur für eine physikalische Wirkung, wenn die verwandelten Salze ganz rein sind. Eine Vergleichung der Wirkung von Lichtstrahlen und von Kathodenstrahlen ergibt, dass beide Strahlen verändern: Chlorsilber, Bromsilber und Kalomel; Kathodenstrahlen verändern und Licht nicht: die Alkalihaloide; Licht verändert, Kathodenstrahlen nicht: Kuprochlorid; beide sind unwirksam: Kuprichlorid, Kaliumsulfat.

Färbungen des Flusspaths durch elektrische Wellen beobachtete Becquerel⁴⁾; ebenso werden dieselben durch Sonnenlicht gefärbt; bei andern Salzen sind erst die Kathodenstrahlen wirksam.

Phototropie.

Farbenänderungen, die bestimmte Stoffe durch Lichtwirkung erleiden, die aber durch Erhitzen oder durch Aufbewahrung im Dunkeln wieder verschwinden, bezeichnet W. Marckwald⁵⁾ mit dem Namen Phototropie. Er hat diese auch sonst weit verbreitete Eigenschaft beobachtet bei dem Chlorid des Chinochinolins,

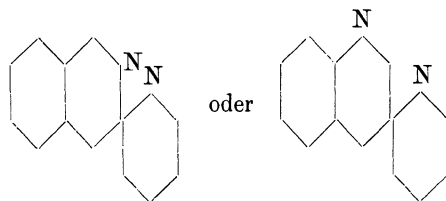
1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 1. c.

2) F. Giesel, Ber. **30**, 156, 1897; F. Kreutz, Ber. **30**, 403, 1897.

3) R. Abegg, Zeitschr. f. Elektroch. **4**, 118, 1897.

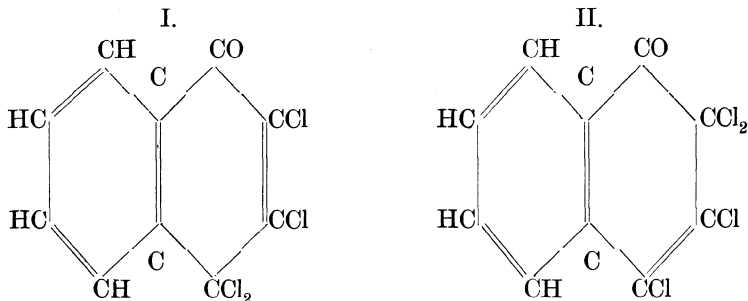
4) Becquerel, Compt. rend. **101**, 209.

5) W. Marckwald, Zeitschr. physik. Ch. **30**, 140, 1899.



Entwässert man dasselbe, so erhält man ein gelbes Krystallpulver, das sich im Lichte intensiv grün färbt. Im Dunkeln verschwindet dieselbe wieder nach Verlauf eines Tages bei gewöhnlicher Temperatur, bei 90° momentan.

Das β -Tetrachlor- α -ketonaphthalin Zincke's¹⁾ von einer der Formel I oder II entsprechenden Zusammensetzung



verhält sich ähnlich. Es nimmt im Lichte eine Amethystfarbe an, die im Dunkeln wieder verschwindet. Die Färbung verschwindet im Dunkeln nach einem Tage, beim Erwärmen auf 80° direkt.

Eine allotrope Form hiervon zeigt diese Erscheinung nicht.

Im Anschluss hieran weist H. Biltz²⁾ darauf hin, dass E. Fischer beim Benzaldehydphenylhydrazon, dann H. Biltz beim Kuminilosazon, bei den beiden Anisilosazonen und den beiden Piperilosazonen ähnliche Erscheinungen beobachtet hat. Sämmtliche genannten Körper sind gelb oder grauweisslich gelblich und werden beim Belichten roth resp. orangeroth. Erhöhung der Temperatur auf 90° zerstört diese Farbenercheinung wieder. Bei den Benzylosazonen, den Salicylosazonen und den Vanillilosazonen zeigt sich diese Erscheinung nicht.

9. Optische Aktivität.

Allgemeines.

Polarisirtes Licht, d. h. Licht, dessen Schwingungsrichtung der einzelnen Aetherwellen sich alle in einer Ebene befinden, wird beim Durch-

1) Th. Zincke, Ber. **21**, 1041, 1888.

2) H. Biltz, ibid. 527, 1899.

gange durch verschiedene Körper abgelenkt, d. h. die Schwingungsebene ist nach dem Durchgange durch den dieselbe drehenden Körper eine andere geworden und bildet mit der ersten einen Winkel, den sog. Drehungswinkel.

Eine Drehung der Polarisationssebene wird von festen und flüssigen Körpern, die einen besonderen Aufbau, eine eigenartige Konfiguration besitzen, bewirkt. Es sind dies einmal die Krystalle, welche in enantiomorphen Formen zu krystallisiren vermögen, als feste Körper, dann aber auch sämtliche organischen Verbindungen, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, d. h. ein Kohlenstoffatom mit vier verschiedenen Substituenten besitzen, als flüssige Körper oder in Lösung. An letztere schliessen sich dann noch entsprechende Stickstoff-, Zinn- und Schwefelverbindungen. (Vgl. Bd. I S. 29.)

Optisch aktive Krystalle.

Optische Aktivität findet man speciell bei den Krystallen, welche in enantiomorphen Formen vorkommen. Enantiomorphe Formen zeigen asymmetrisch konstruirte Krystalle, welche gewisse Flächen an entgegengesetzten Theilen haben, derart, dass die eine Form das Spiegelbild der andern ist. Derartige Krystallformen haben wir z. B. beim Quarz. Es ergibt sich, dass die eine Krystallform die Polarisationssebene des Lichtes immer nach rechts dreht, die andere nach links.

Auch bei den Krystallen der ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthaltenden organischen Verbindungen kommen die enantiomorphen Formen vor.

Pasteur hatte die Annahme gemacht, dass alle optisch aktiven Körper in enantiomorphen Formen krystallisirten. P. Walden¹⁾ glaubt jedoch, dass dies nicht richtig ist. Zwar ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass sich bei genauer Untersuchung die Enantiomorphie an einzelnen Körpern dieser Klasse nachweisen lässt, bei denen dies bisher nicht beobachtet wurde; indessen haben die eingehendsten Bearbeitungen von Strüver, Hintze, Beyer, Pope, Haushofer u. a. für gewisse aktive Körper zweifellos die Abwesenheit der sich nicht deckenden Hemiëdrie erwiesen. Demgegenüber hebt H. Traube²⁾ hervor, dass in allen den Fällen, in welchen eine vollständige Bestimmung der krystallographischen Symmetrie ausgeführt werden konnte, der Pasteur'sche Satz über die Krystallform optisch aktiver Substanzen durchaus bestätigt worden ist. Bei den von Walden hingegen angeführten Fällen, wo dies, wie z. B. beim Patchoulikampher vorkommt, liess sich der Symmetriecharakter gar nicht bestimmen.

1) P. Walden, Ber. **29**, 1692, 1896; **30**, 98, 1897.

2) H. Traube, Ber. **29**, 2446, 1896; **30**, 288, 1897.

Weiterhin ist aber auch nachgewiesen, dass Körper, welche im festen Zustande eine Drehung der Polarisationssebene bewirken, dies durchaus nicht im flüssigen oder gelösten Zustande zu thun brauchen. So haben die Versuche von H. Landolt¹⁾ ergeben, dass die Körnchen von Natriumchlorat bei einem Durchmesser von 0,004 mm bis 0,012 mm in einer Flüssigkeit von gleicher Brechbarkeit suspendirt, noch vollständig diejenige Polarisation zeigen, wie auch in größerem Zustande. In Lösung ist das Natriumchlorat vollständig inaktiv, ebenso auch wenn es durch Alkohol aus wässriger Lösung in Würfelform gefällt wird. Werden hingegen den gesättigten Lösungen allmählig kleine Portionen Alkohol zugesetzt, so bildeten sich aktive Niederschläge, die sowohl Links — wie Rechts — Salz enthalten konnten.

Somit beruht also die optische Aktivität der enantiomorphen Krystalle und der Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom auf zwei ganz verschiedenen Ursachen. Bei den Krystallen ist es die verschiedenartige Anordnung der einzelnen Theilchen in dem Krystall, welche dies verursacht.

Reusch²⁾ vermochte durch schraubenförmiges Uebereinanderlagern von nicht cirkular-polarisirenden Glimmerplättchen ein optisch aktives System darzustellen. In ähnlicher Weise kann man sich auch die Cirkularpolarisation der Moleküle entstanden denken.

Asymmetrisches Kohlenstoffatom und optische Aktivität.

Die optische Aktivität tritt bei einer sehr grossen Zahl fast ausschliesslich zu den Kohlenstoffverbindungen gehöriger Körper auf, wenn dieselben im flüssigen oder gelösten Zustande sich befinden. Diese Art der optischen Aktivität ist bedingt durch den Aufbau der einzelnen Moleküle. Man bezeichnet sie daher auch als molekulare Drehung.

Nur solche Körper besitzen die Eigenschaft, die Polarisationssebene des Lichtes zu drehen, welche ein asymmetrisches Kohlenstoff-, Stickstoff-, Zinn- oder Schwefelatom enthalten, d. h. ein solches derartiges Atom dieser Elemente, an dem vier verschiedenartige Substituenten vorhanden sind (vgl. Bd. I, S. 29, 38, 41).

Hierbei hat man es je nach Umständen mit einer die Polarisationssebene des Lichtes rechtsdrehenden = d-Form (von dexteryr) oder einer dieselbe nach der entgegengesetzten Richtung drehenden Links = l-Form (von laevogyr) zu thun.

Hat man ein aus gleichen Theilen der d- und l-Form bestehendes Gemisch, so wird die Polarisationssebene des Lichtes nicht mehr gedreht,

1) H. Landolt, Sitzber. Berl. Akad. Wiss. 1896, 785.

2) Reusch, Pogg. Ann. **138**, 628.

indem sich die Wirkung der beiden aktiven Formen aufhebt. Man hat auf diese Weise eine inaktive, sogenannte racemische Form erhalten, wie sie z. B. in der Traubensäure vorliegt, welche aus gleichen Theilen d- und l-Weinsäure besteht. Aus einer derartigen racemischen Verbindung kann durch bestimmte Mittel, sei es durch Krystallauslese der enantiomorphen Formen, sei es durch die auswählende Wirkung der Enzyme oder durch Krystallisation von Salzen, die aus optisch aktiver Base und Säure bestehen, wieder die eine oder andere Form erhalten werden.

Ausserdem ist aber noch bei Verbindungen mit zwei oder einem vielfachen von zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen die Möglichkeit gegeben, dass bei gleichen Substituenten die des einen asymmetrischen Kohlenstoffatoms in entgegengesetzter Reihenfolge angeordnet sind, wie beim andern. Derartige Verbindungen sind aus gleichem Grunde wie die racemischen Körper optisch inaktiv und im Gegensatze zu der racemischen Form nicht in optisch aktive Formen zerlegbar. Ein Beispiel hierfür bildet die Mesoweinsäure.

Zu den Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom, also den optisch aktiven Körpern gehören nun hauptsächlich folgende,¹⁾ wobei $[\alpha]_D$ die spezifische Drehung für die Länge einer durchstrahlten Schicht von 1 dm bedeutet, unter Verwendung von Natriumlicht (Linie D), während α_D die direkt beobachtete Drehung ist. Die asymmetrischen Kohlenstoffatome sind durch schrägen Druck ausgezeichnet. c bedeutet die mitunter angegebene Koncentration. (b. J.) vor dem Namen bedeutet, dass beide Isomeren bekannt sind.

A. Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom.

Von den Kohlenwasserstoffen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom seien erwähnt: Aethylamyl, Propylamyl, Isobutylamyl, Diamyl, Phenylamyl.

Von Alkoholen sowie den entsprechenden Halogenderivaten sind folgende optisch aktiv:

- Butylalkohol, $\text{CH}_3\text{CHOHC}_2\text{H}_5$, $[\alpha]_D = -$,
 (b. J.) Amylalkohol, $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHCH}_2\text{OH}$, $[\alpha]_D = -5^\circ$,
 Amylalkohol, $\text{CH}_3\text{CHOHC}_3\text{H}_7$, $\alpha_D = -8,7^\circ$ für 22 cm,
 Amyljodid, $\text{CH}_3\text{CHJC}_3\text{H}_7$, $\alpha_D = +1,8^\circ$ für 22 cm,
 Amylchlorid, $\text{CH}_3\text{CHClC}_3\text{H}_7$, $\alpha_D = -0,5^\circ$ für 20 cm,
 Hexylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $[\alpha]_D = 8^\circ$,
 Hexylalkohol, $\text{CH}_3\text{CHOHC}_4\text{H}_9$, linksdrehend,

¹⁾ Vgl. C. A. Bischoff, Stereochemie, Frankfurt 1894, sowie J. H. van't Hoff, Lagerung der Atome im Raum, S. 10 etc., 2. Aufl. 1894, Braunschweig; H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen org. Substanzen, Braunschweig 1898.

Hexylalkohol, $C_2H_5CHOHC_3H_7$, linksdrehend,
 Hexylchlorid, $C_2H_5CHClC_3H_7$, linksdrehend,
 Hexyljodid, $C_2H_5CHJc_3H_7$, rechtsdrehend,
 Propylenglykol, $CH_3CHOHCH_2OH$, $\alpha_D = -5^\circ$ für 22 cm,
 Propylenoxyd, $CH_3CH - CH_2$, $\alpha_D = +1^\circ$ für 22 cm.



Von den Säuren und den entsprechenden Laktiden und Amidverbindungen sind folgende optisch aktiv:

(b. J.) Aethylidenmilchsäure, $CH_3CHOHCO_2H$, $[\alpha]_D = +3^\circ$ ($c = 7,38$),
 Laktid, $CH_3CH - CH$, $[\alpha]_D = -86^\circ$,



Cystein, $CH_3CSHNH_2CO_2H$, $[\alpha]_D = -8^\circ$,

(b. J.) Glycerinsäure, $CH_2OHCHOHCO_2H$, stark wechselnd mit Zeit und Konzentration,

Oxybuttersäure, $CH_3CHOHCH_2CO_2H$, $[\alpha]_D = -21^\circ$,

(b. J.) Aepfelsäure, $CO_2HCHOHCH_2CO_2H$, stark wechselnd mit der Konzentration $[\alpha]_D = -2,3^\circ$ ($c = 8,4$),

$[\alpha]_D = +3,34^\circ$ ($c = 70$),

(b. J.) Brombernsteinsäure, $CO_2HCHBrCH_2CO_2H$, $[\alpha]^{21}_D = +20^\circ$ ($c = 3,2$ bis 16),

(b. J.) Methoxybernsteinsäure, $CO_2HCH(OCH_3)CH_2CO_2H$, $[\alpha]^{18}_D = 33^\circ$ ($c = 5,5$ bis 10,8),

Aethoxybernsteinsäure, $CO_2HCH(OC_2H_5)CH_2CO_2H$, $[\alpha]^{18}_D = 33^\circ$ ($c = 5,6$ bis 11,2),

(b. J.) Asparaginsäure, $CO_2HCHNH_2CH_2CO_2H$, $[\alpha]_D = -4^\circ$ bis -5° (Wasser gel.),

Malamid, $CONH_2CHOHCH_2CONH_2$, —

(b. J.) Asparagin, $CO_2HCHNH_2CH_2CONH_2$, $[\alpha]_D = -8^\circ$ bis -5° ,

(b. J.) Uramidosuccinamid, $CO_2HCHNH(CONH_2)CH_2CONH_2$, —

(b. J.) Valeriansäure, $CH_3(C_2H_5)CHCO_2H$, $[\alpha]_D = +14^\circ$,

Oxyglutarsäure, $CO_2HCHOHC_2H_4CO_2H$, $[\alpha]_D = -2^\circ$ (Wasser gel.),

(b. J.) Glutaminsäure, $CO_2HCHNH_2C_2H_4CO_2H$, $[\alpha]_D = +35^\circ$ (verd. HNO_3),

Hexylsäure, $C_2H_5(CH_3)CHCH_2CO_2H$, $[\alpha]_D = +9^\circ$,

(b. J.) Leucin, $(CH_3)_2CHCH_2CHNH_2CO_2H$, $[\alpha]_D = +18^\circ$ (HCl-Lösung),

(b. J.) Mandelsäure, $C_6H_5CHOHCO_2H$, $[\alpha]_D = \pm 156^\circ$,

(b. J.) Tropasäure, $C_6H_5CH(CH_2OH)CO_2H$, $[\alpha]_D = 71^\circ$ (Wasser gel.),

Phenylcystin, $CH_3C(SC_6H_5)NH_2CO_2H$, $[\alpha]_D = -4^\circ$,

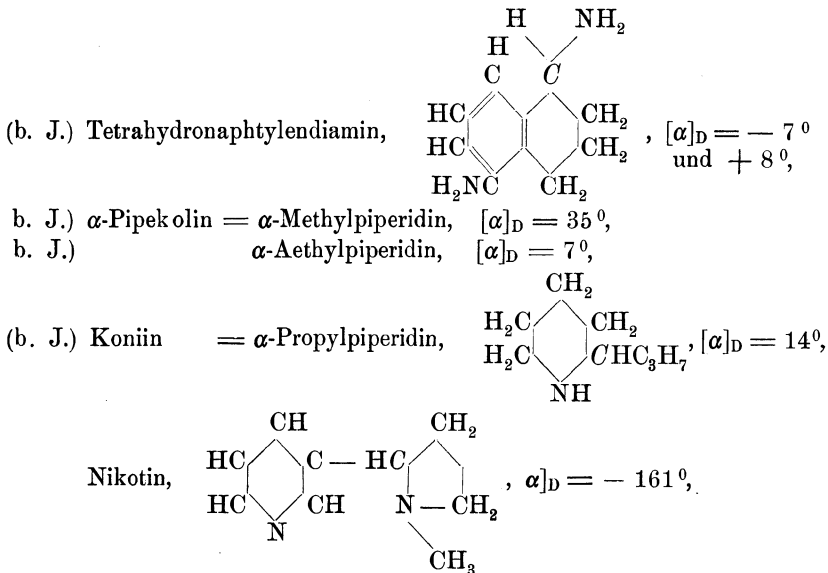
Bromphenylcystin, $CH_3C(SC_6H_4Br)NH_2CO_2H$, —

Phenylbrommercaptursäure, $CH_3C(SC_6H_4Br)NH(COCH_3)CO_2H$,

$[\alpha]_D = -7^\circ$,

- Phenylamidopropionsäure, $C_6H_5CH_2CHNH_2CO_2H$, —
 Tyrosin, $C_6H_4OHCH_2CHNH_2CO_2H$, $[\alpha]_D = -8^\circ$,
 (b. J.) Isopropylphenylglykolsäure, $C_3H_7C_6H_4CHOHCO_2H$, $[\alpha]_D = 135^\circ$,
 Leucinphthaloylsäure, $C_6H_4(CO_2H)CONHCHC_4H_9CO_2H$, —
 Phthalylamidokapronsäure, $C_6H_4(C_2O_2)NCHC_4H_9CO_2H$, —

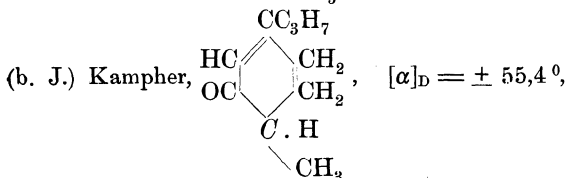
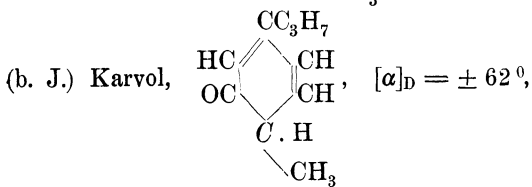
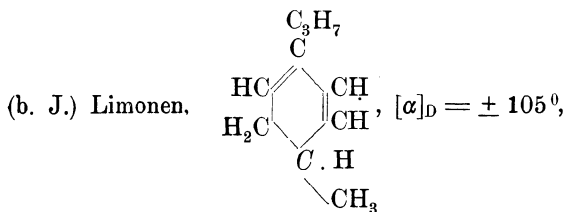
Von optisch aktiven Basen bzw. Alkaloiden, die zum Theil auch mehr als ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen, seien folgende erwähnt:



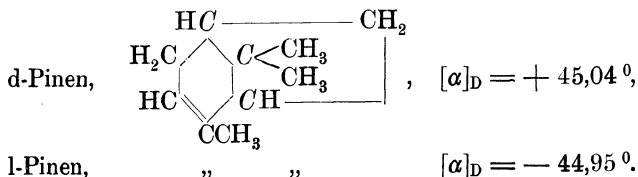
- Akonitin, $C_{33}H_{45}NO_{12}$, $[\alpha]^{23}_D = +11,01^\circ$ (p = 3,726),
 Akonin, $C_{26}H_{41}NO_{11}$, $[\alpha]^{15}_D = +23^\circ$ (p = 3,534),
 Argininchlorhydrat, $C_6H_{14}N_4O_2$, HCl, $[\alpha]^{19}_D = 33,1^\circ$ (c = 8),
 Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3$, $[\alpha]^{15}_D = -0,4^\circ$ (abs. Alkohol),
 Skopolamin, $C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O$, $[\alpha]^{15}_D = -13,7^\circ$ (abs. Alkohol),
 Hyoscyamin, $C_{17}H_{23}NO_3$, $[\alpha]^{20}_D = -21,60^\circ$ (abs. Alkohol),
 Hydrastin, $C_{21}H_{21}NO_6$, $[\alpha]^{17}_D = -67,8^\circ$ (c = 2,552) (Chloroform),
 Kuprein, $C_{19}H_{22}N_2O_2 + 2 H_2O$, $[\alpha]^{17}_D = -175,4$ (abs. Alkohol),
 Chinin, $C_{19}H_{21}N_2OOCH_3 + 3 H_2O$, $[\alpha]^{15}_D = -145,2 + 0,657 c$
 (97 Vol. $\%$ Alkohol),
 Apochinin, $C_{19}H_{22}N_2O_2 + 2 H_2O$, $[\alpha]^{15}_D = -178,1$ (97 Vol. $\%$ Alkohol),
 Konchinin, (Chinidin), $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $[\alpha]^{17}_D = +255,4$ (absol. Alkohol),
 Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, $[\alpha]^{17}_D = +223,3^\circ$ (abs. Alkohol),

d-Ekgonin, (Chlorhydrat), $C_9H_{15}NO_3$, HCl, $[\alpha]_D = + 18,2^\circ$ (Wasser),
 l-Ekgonin, (Chlorhydrat), $C_9H_{15}NO_3$, HCl, $[\alpha]_D = - 57^\circ$ (Wasser),
 Kodein, $C_{17}H_{17}(OCH_3)(OH)NO$, $[\alpha]^{20}_D = - 134,3^\circ$ (abs. Alkohol),
 Morphin, $C_{17}H_{17}(OH)_2NO$, $[\alpha]^{20}_D = - 140,5^\circ$ (abs. Alkohol),
 Strychnin, $C_{21}H_{12}N_2O_2$, $[\alpha]^{20}_D = - 114,7^\circ$ (c = 0,25) (Alkohol,
 d = 0,8543),
 Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4$, $[\alpha]^{20}_D = - 80,1$ (c = 2,129) (abs. Alkohol).

Von den optisch aktiven Terpenen und Kampher führe ich folgende an:



d-Kampher¹⁾, $C_{10}H_{16}O$,
 für Essigsäurelösung, $[\alpha]^{20}_D = 55,49 - 0,3172 q$,
 für Essigäther, $[\alpha]^{20}_D = 55,15 - 0,04383 q$,
 für Benzol, $[\alpha]^{20}_D = 55,21 - 0,1630 q$,
 für Methylalkohol, $[\alpha]^{20}_D = 56,15 - 0,1749 q + 0,0006617 q^2$,
 für Aethylalkohol, $[\alpha]^{20}_D = 54,38 - 0,1614 q + 0,000369 q^2$,



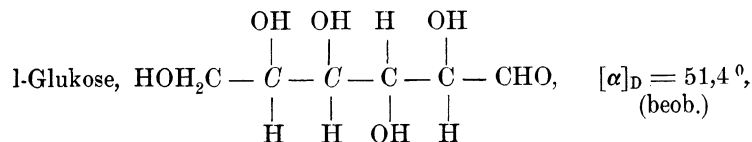
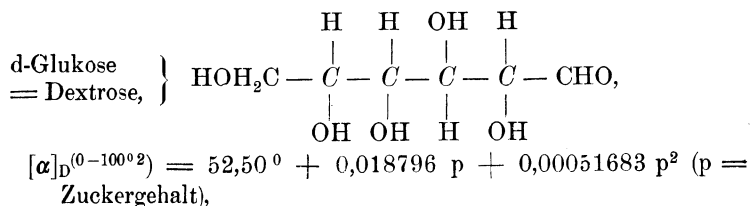
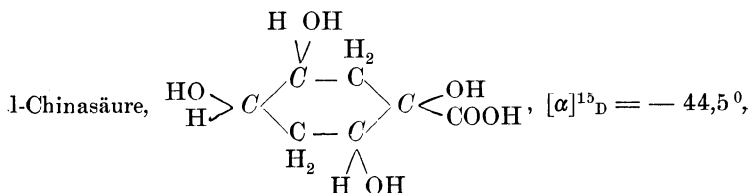
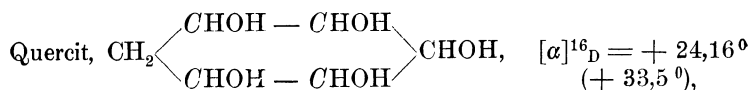
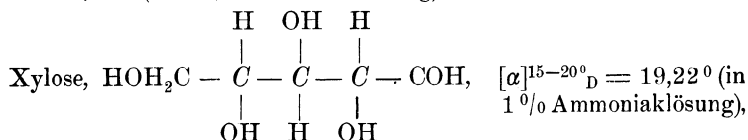
1) H. Landolt, Liebig's Ann. 189, 333.

B. Weitere Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen¹⁾.

Sehr complicirt liegen die Verhältnisse bei der Weinsäure, bei welcher Temperatur und Zusatz von andern Körpern einen sehr grossen Einfluss auf die Grösse der Drehung ausüben, wozu auch noch das Auftreten der Multirotation kommt.

(b. J.) Arabinose, $\text{COH}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$, $[\alpha]_D^{20} = \pm 104,55^{\circ(1)}$ (in 1 % Ammoniaklösung),

Rhamnose, (Isodulcit), $\text{CH}_3(\text{CHOH})_4\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$, $[\alpha]_D^{17} = 8,48$ bis $8,65^{\circ}$ (in 1 % Ammoniaklösung),

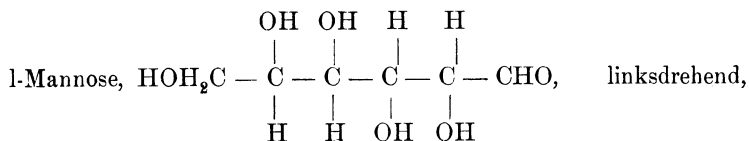
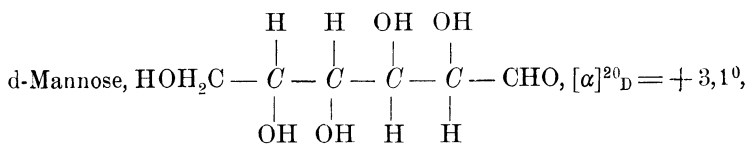


Glukuronsäure, $\text{COOH}(\text{CHOH})_4\text{COH}$, $[\alpha]_D^{13-20} = + 19,1^{\circ}$,

1) Die mit (1) bezeichneten Verbindungen zeigen Multirotation; jedoch ist nach Schulze u. Tollens (Liebig's Ann. **271**, 51, 1892) der Endwerth in 0,1 % Ammoniaklösung in wenigen Minuten erreicht.

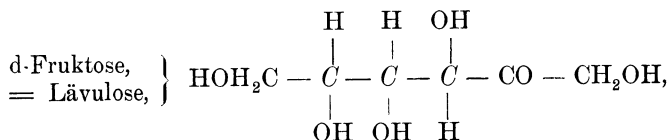
2) B. Tollens, Ber. **9**, 1531, 1876; **17**, 2234, 1884; E. v. Lippmann, Ber. **13**, 1815, 1880.

d-Mannit, $\text{HOH}_2\text{C}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$, in wässriger Lösung inaktiv
oder sehr schwach linksdrehend,

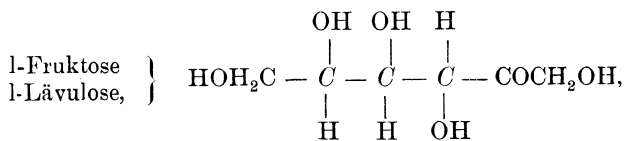


d-Galaktose, $\text{HOH}_2\text{C}(\text{CHOH})_4\text{CHO}$, $[\alpha]^{20}_{\text{D}} = + 78,5^{\circ}$
(0,1 % NH_3),

l-Galaktose, „ „ „ „ $[\alpha]_{\text{D}} = - 74,7$
bis $- 73,6^{\circ}$,



$[\alpha]^{20}_{\text{D}} = - 90,65$ (0,1 % NH_3) = $-(91,90 + 0,111 \text{ p})^1$

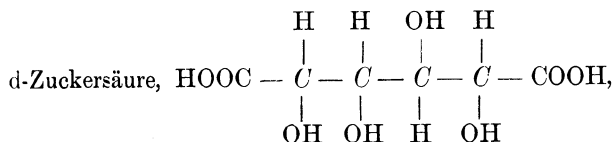


starke Rechtsdrehung,

Sorbose²⁾, $\text{HOH}_2\text{C}(\text{CHOH})_3\text{COCH}_2\text{OH}$, $[\alpha]^{20}_{\text{D}} = - (42,65 + 0,0047 \text{ p} + 0,00007 \text{ p}^2)^0$,

d-Sorbit, $\text{HOH}_2\text{C}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$, $[\alpha]_{\text{D}} = - 1,73^{\circ}$,

l-Sorbit, „ „ „ „ „

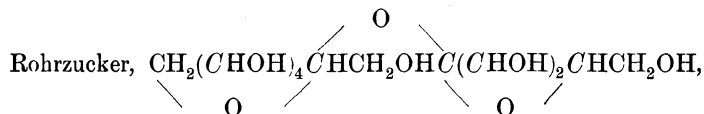
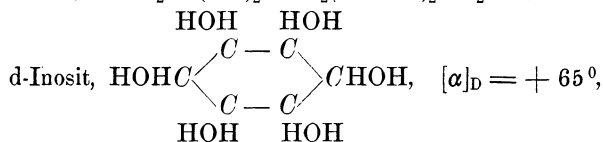


geht in wässriger Lösung allmählig (2 Monate) ins Laktone $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
über, $[\alpha]_{\text{D}} = + 22,5^{\circ}$,

1) H. Ost, Ber. **24**, 1636, 1891; A. Wohl, Ber. **23**, 2090, 1890.

2) B. Tollens, Ber. **10**, 1410, 1877; Ber. **17**, 1757, 1884.

Dulcit, $\text{HOH}_2\text{CC}(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_2(\text{CHOH})_2\text{CH}_2\text{OH}$, inaktiv,



$$[\alpha]^{20}_{\text{D}} = 66,3860 + 0,015035 p - 0,0003986 p^2 \quad (p = \% \text{ Zucker}^1)$$

$$,, = 63,9035 + 0,0646859 q - 0,0003986 q^2 \quad (q = \% \text{ Wasser})$$

$$,, = 66,386.$$

Invertzucker²⁾ = 1 Thl. Glukose + 1 Thl. Fruktose

$$[\alpha]_{\text{D}} = 27,190 - 0,004995 p + 0,003291 p^2$$

$$,, = 50,602 - 0,483385 q + 0,002391 q^2$$

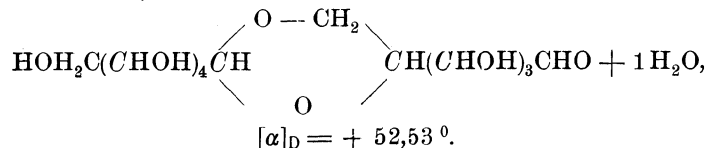
$$,, = 50,602.$$

Maltose, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O}$ (für Hydrat), $[\alpha]^{20}_{\text{D}} = + 130^{\circ}$,

Raffinose, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16} + 5 \text{H}_2\text{O}$, $[\alpha]^{20}_{\text{D}} = + 104,5^{\circ}$,

Glykogen, $6 (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5) + \text{H}_2\text{O}$, $[\alpha]^{20}_{\text{D}} = + 196,33^{\circ}$ (200,2⁰),

Milchzucker,



In den vorstehenden Angaben bedeutet

p Procente an gelöster Substanz,

q Procente an Lösungsmittel.

Wie schon erwähnt wurde, erhält man durch Mischen von gleichen Theilen der rechtsdrehenden und der linksdrehenden Form, eine der Traubensäure entsprechende inaktive Form, die sog. racemische Form³⁾.

Dieselbe lässt sich wieder in ihre Einzelbestandtheile zerlegen bzw. einer der Bestandtheile lässt sich aus der racemischen Form wiedergewinnen. Die hierzu verwendbaren Methoden sind:

a) Spaltung durch Vereinigung mit aktiven Verbindungen, wie die Bildung der Salze — der Traubensäure mit dem aktiven Cinchonin, der Milchsäure mit Strychnin, oder des Koniins, α -Pipekolins u. s. w. mit der d-Weinsäure.

1) R. H. Smith u. B. Tollens, Ber. **33**, 1285, 1900.

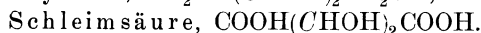
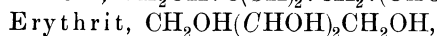
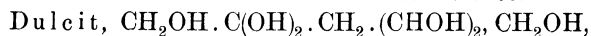
2) Burkhard, Chem. Ztg. **9**, 661, 1885.

3) H. Landolt, Liebig's Ann. **189**, 333.

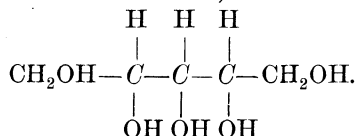
b) Spaltung durch Organismen, welche vielfach eine auswählende Kraft besitzen. So verzehrt *Penicillium* gl. d-Weinsäure, l-Amylalkohol und von der isomeren Form den d-Amylalkohol, die d-Milchsäure, d-Leucin etc.

c) Spaltung durch Erniedrigung der Temperatur bis auf den Umwandlungspunkt, bei welchem das Racemat in seine Komponenten zerlegt wird. Es entstehen bei gewöhnlicher Temperatur hauptsächlich beide Tartrate bei Natrium-Ammoniumsalzen, während bei höherer Temperatur das Racemat sich bildet. Bei der Bildung des Racemats findet eine Ausdehnung statt, wodurch der Eintritt des Phänomens genau festgestellt werden kann. Man wendet also die der Bildung der Tartrate günstige Temperatur an und trennt die Krystalle durch Auslesen der enantiomorphen Formen. Verwendbar für Traubensäure, Milchsäure, Asparagin und das Lakton der Gulonsäure.

Der der inaktiven Mesoweinsäure entsprechende Typus der nichtspaltbaren Form tritt ausserdem noch auf bei



Besonders bemerkenswerth ist das Verhalten der Trioxyglutarsäure¹⁾, $\text{COOH}(\text{CHOH})_3\text{COOH}$, bei der das mittlere Kohlenstoffatom nicht mehr als asymmetrisch angesehen werden kann. Ueben die beiden andern infolge der Anordnung der Substituenten den entgegengesetzten Einfluss aus, so hebt sich dies auf, und die betreffende Verbindung ist optisch inaktiv, wie dies in der That bei der Trioxyglutarsäure der Fall ist, sowie den entsprechenden Alkoholen, z. B. Aldonit,



Nach P. Walden²⁾ lassen sich die Hydroxylierungsmittel je nach ihrer Wirkung auf l-Chlor- und l-Brombernsteinsäure als normale oder anormale unterscheiden, je nachdem sie l-Aepfelsäure oder d-Aepfelsäure entstehen lassen.

Zu den normal wirkenden Hydroxylierungsmitteln gehören die basischen Oxyde und Hydroxyde des Lithiums, Natriums, Kaliums, Rubidiums, Ammoniums, Baryums, Kupfers, Kadmiums, Bleis, Zinns.

Zu den anormal wirkenden Hydroxylierungsmitteln gehören Wasser, Silberoxyd, Quecksilberoxyd und -oxydul, Thallium und Palladiumoxydulhydrat.

1) E. Fischer, Ber. **24**, 1839, 1891.

2) P. Walden, Ber. **26**, 213, 1893; **28**, 2189, 1895; **29**, 133, 1896; **30**, 3147, 1897; **32**, 1833, 1899, 1855.

Derartige verschiedene Wirkungsart zeigen auch die Cyanide, Nitrite, Cyanate, Sulfite des Kaliums gegenüber denen des Silbers; dann wirkt auch Silberoxyd in stereochemischer Hinsicht anders als Kalium- und Baryumhydroxyd¹⁾.

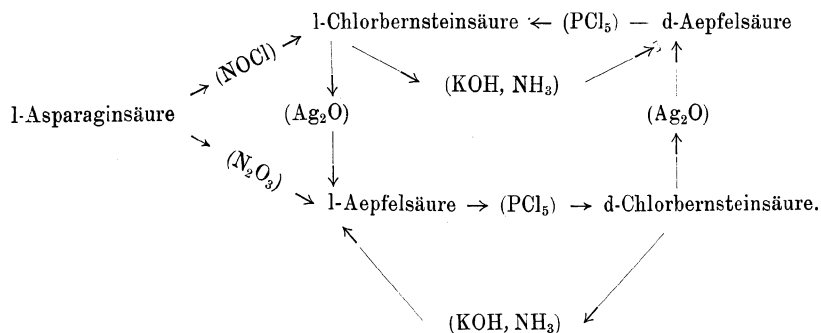
Walden hat dann auch zeigen können, dass die Wirkung derjenigen Basen, deren typischer Repräsentant das Kalihydrat ist, als Ionenreaktion anzusehen ist, also einfach verläuft, die der andern Gruppe dagegen als Resultat von Additions- und Umgruppierungsprocessen erscheint.

Gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden.

Ueber die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden hat P. Walden²⁾ verschiedene Arbeiten veröffentlicht. Es gelang ihm, aus ein und demselben aktiven Halogenderivat, durch den gleichen Substitutionsvorgang, nämlich direkten Ersatz des Halogens durch die Hydroxylgruppe, und durch ganz analog gebaute Agentien, nämlich Silberoxyd und -Karbonat sowie Kalihydrat, ohne die Bildung von Zwischenprodukten, sowohl das rechts- als auch das linksdrehende Hydroxylderivat zu gewinnen.

Während nun in chemischer Hinsicht die Wirkung des Silberoxyds (Silberkarbonats) identisch mit der des Kalihydrats ist, indem in beiden Fällen ein Ersatz des Halogens durch Hydroxyl stattfindet, ist diese Wirkung dagegen gerade entgegengesetzt in Bezug auf das nachherige polarimetrische Verhalten der resultirenden Aepfelsäure, indem bei der Einwirkung von Silberoxyd die Drehungsrichtung der Halogensäure durch Ersatz des Halogens durch Hydroxyl nicht geändert wird, dagegen aber durch Alkali.

Nachstehendes Schema giebt die betreffenden Umwandlungen wieder:



1) Albitzky, Journ. d. russ. physik. chem. Ges. **31**, 99.

2) P. Walden, Ber. **29**, 133, 1896; **30**, 2795 u. 3146, 1897.

Optisches Drehungsvermögen und chemische Zusammensetzung.

Ph. Guye¹⁾ suchte quantitative Beziehungen zwischen dem optischen Drehungsvermögen organischer Verbindungen und der Zusammensetzung der betreffenden asymmetrischen Moleküle aufzufinden. Er drückte den Asymmetriegrad des Moleküls durch eine besondere Massenfunktion aus, das sog. Asymmetrieprodukt und zeigte, dass das ihm zu der betreffenden Zeit zu Gebote stehende Beobachtungsmaterial eine ziemlich vollständige Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtungsmaterial ergab. Sogar die zuerst von Frankland und Mac Gregor²⁾ gemachte Beobachtung in betreff des Auftretens eines Maximums und des nachträglichen Sinkens des Drehungsvermögens in homologen Reihen konnte Guye erklären.

Auch Crum-Brown³⁾ hat zu gleicher Zeit wie Guye auf derartige Beziehungen aufmerksam gemacht.

Durch die Untersuchungen von Frankland und Mac Gregor, Purdie und Walker, Walden, Binz, Goldschmidt⁴⁾ u. s. w. wurde nachgewiesen, dass die Guye'sche Theorie nicht aufrecht erhalten werden kann, so dass ihr Begründer selbst zugiebt, seine Theorie sei nur für streng homologe Reihen als giltig zu betrachten.

Neuerdings machte L. Tschúgaeff⁵⁾ darauf aufmerksam, dass es viel mehr angebracht sein würde, anstatt Vergleiche mit dem spezifischen Drehungsvermögen anzustellen, die Molekularrotation als Vergleichsobjekt anzusehen. Seine Untersuchungen erstreckten sich auf Menthol- und Borneolester. Auch konnte er das von Guye und Chavanne⁶⁾ gebrachte Beobachtungsmaterial über die Ester des optisch aktiven Amylalkohols benutzen, sowie über die von Binz studirten Derivate des l-Menthylesters, die Ester der optisch aktiven Valeriansäure von Guye und Chavanne, die Ester der Weinsäure nach Pictet⁷⁾ und Freundler, die der Glycerinsäure nach Frankland und die gemischten Aether des optisch aktiven Amylalkohols nach Guye und Chavanne.

1) Ph. Guye, Arch. Sc. Phys. Akad. (3), **26**, 1891; Bull. Soc. Ch. (3), **15**.

2) Frankland u. Mac Gregor, Journ. Chem. Soc. **1893**, 511, 1410, 1419, **1894**, 750.

3) Crum-Brown, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **1890**, 181.

4) Purdie u. Walker, Journ. d. Soc. 957, 1895; Walden, Zeitschr. physik. Ch. **15**, 638, **17**, 245, 705; Binz, Inaug. Dissert. Göttingen 1893; Goldschmidt u. Freundt, Zeitschr. physik. Ch. **14**, 394; Frankland u. Wharton, Journ. Chem. Soc. 1309, 1896; Ph. Guye u. Guerghorine, Compt. rend. 1897; Freundler, Thèse, Paris 1894.

5) L. Tschúgaeff, Ber. **31**, 360, 1775, 2451, 1898.

6) Guye u. Chavanne, **116**, 1454, 1893; **119**, 906, 1894; **120**, 452, 1895.

7) A. Pictet, Diss. Genève 1881.

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, dass die Molekularrotation je nach der Natur des optisch aktiven Radikals in gewissen Punkten der homologen Reihen einen Grenzwert erreicht. Derselbe liegt für die Ester des Amylalkohols und des Menthols im Anfang der Molekularrotationskurven; für die Ester der Weinsäure und Glycerinsäure fällt er dagegen mit einem der letzten Glieder der entsprechenden Reihen zusammen. Bei andern liegt er ausserhalb des durchforschten Gebietes.

Es scheint diese Gesetzmässigkeit wenigstens annähernde Giltigkeit beanspruchen zu können. Nachstehend seien einige Beispiele gegeben:

I. Menthylester.

Substanz.	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$d^{20/4}$	Sdp. 15 mm (i. D).
Menthol,	— 50,0 ⁰	— 78,0	—	—
Ameisensäureester,	— 79,52	— 146,3	0,9359	98 ⁰
Essigsäureester,	— 79,42	— 157,3	0,9158	108
Propionsäureester,	— 75,51	— 160,2	0,9184	118
n-Buttersäureester,	— 69,52	— 156,9	0,9114	129
n-Valeriansäureester,	— 65,55	— 157,3	0,9074	141
n-Kaprinsäureester,	— 62,07	— 157,7	0,9033	153
n-Heptylsäureester,	— 58,85	— 157,7	0,9006	165
n-Kaprilsäureester,	— 55,25	— 155,8	0,8977	175
		— 157,8		

II. Ester des l-Amylalkohols.¹⁾

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
l-Amylalkohol,	— 4,5 ⁰	— 3,96
Ameisensäureester,	— 2,01	— 2,33
Essigsäureester,	— 2,53	— 3,29
Propionsäureester,	— 2,77	— 3,99
Buttersäureester,	— 2,69	— 4,25
Valeriansäureester,	— 2,52	— 4,33
Kaprinsäureester,	— 2,40	— 4,46
Heptylsäureester,	— 2,21	— 4,42
Kaprylsäureester,	— 2,10	— 4,49
Nonylsäureester,	— 1,95	— 4,45
Laurinsäureester,	— 1,56	— 4,21
Palmitinsäureester,	— 1,28	— 4,17
Stearinsäureester,	— 1,27	— 4,49
		— 4,33.

¹⁾ Der Arbeit von Guye u. Chavanne, Compt. rend. **119**, 906, 1894 entnommen.

Von weiteren Beispielen seien noch folgende erwähnt:

Ester der optisch aktiven Valeriansäure.

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Valeriansäure,	+ 13,64 ⁰	13,9
Methylester,	+ 16,83	19,5
Aethylester,	+ 13,44	17,8
Propylester,	+ 11,68	16,8
n-Butylester,	+ 10,60	16,7

Gemischte Aether des aktiven Amylalkohols.

Amylalkohol,	— 4,5 ⁰	— 3,96
Methyläther,	+ 0,39	—
—	—	—
Isobutyläther,	+ 0,96	+ 1,380
Isoamyläther,	+ 0,96	+ 1,106
Cetyläther	+ 0,31	+ 0,967

Derivate des l-Menthylamins.

Formylamin,	— 83,37 ⁰	— 152,27
Acetylamin,	— 81,81	— 160,84
Propionylamin	— 76,53	— 161,15
n-Butyrylamin	— 72,10	— 161,90

Ester der Diacetyl-glycerinsäure.

Methylester,	— 12,04 ⁰	— 24,56
Aethylester,	— 16,31	— 35,56
n-Propylester,	— 19,47	— 45,17
iso-Butylester,	— 20,48	— 50,38
n-Heptylester	— 16,63	— 47,89
n-Oktylester	— 16,63	— 47,92

Ester der Glycerinsäure.

Methylester,	— 4,80 ⁰	— 5,77
Aethylester,	— 9,18	— 12,30
n-Propylester,	— 12,94	— 19,15
n-Butylester,	— 13,19	— 21,37
m-Heptylester,	— 11,30	— 23,05
n-Oktylester,	— 10,22	— 22,28

Ester der Weinsäure.

Methylester,	+ 2,1 ⁰	+ 3,8
Aethylester,	+ 7,6	+ 15,7
n-Propylester,	+ 12,4	+ 29,0
n-Butylester,	+ 10,3	+ 27,0

Ester des l-Borneols.

l-Borneol,	— 39,0 ⁰	— 60,0	—	—
Ameisensäureester,	— 40,46	— 73,6	1,0058	97 ⁰
Essigsäureester,	— 44,40	— 87,0	} 0,9855	} 107
Propionsäureester,	— 42,06	— 88,2		
n-Buttersäureester,	— 39,15	— 87,8		
n-Valeriansäureester,	— 37,08	— 88,2		
n-Kaprylsäureester,	— 31,45	— 88,1		
	Mittel	— 87,9		

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte auch H. Crompton¹⁾.

Aus diesen Untersuchungen, sowie aus den von Binz²⁾ gemachten Angaben über die Derivate des l-Menthylamins, den von Guye und Chavanne³⁾ über die Ester der optisch aktiven Valeriansäure, den von Pictet⁴⁾ und Freundler⁵⁾ über die Ester der Weinsäure, den von Frankland⁶⁾ über die Ester der Glycerinsäure, sowie den von Guye und Chavanne⁷⁾ über die gemischten Aether des optisch aktiven Amylalkohols geht nun folgender Satz hervor:

Die Molekularrotation in einer homologen Reihe wird von einem bestimmten Gliede jeder Reihe an konstant und verändert sich dann kaum mehr innerhalb weiter Grenzen.

In Bezug auf die Phenylgruppe ergab sich, dass das Maass der steigernden Wirkung, welche der Eintritt der Phenylgruppe auf das Drehungsvermögen einer aktiven Verbindung ausübt, durch die Entfernung dieser Gruppe von dem aktiven Komplex in hohem Maasse bedingt wird. Ist der Benzolkern zu weit von dem aktiven Komplex entfernt, so kann er auch inaktiv werden. Es ergibt sich aus diesem und dem Verhalten anderer Gruppen weiterhin folgender Satz:

„Je näher ein inaktiver Substituent zu einem asymmetrischen Komplex sich befindet, desto bedeutender ist seine optische Wirkung. Mit allmäliger Entfernung wird dieselbe stufenweise abgeschwächt, um schliesslich ganz zu verschwinden.“

Diese beiden Sätze ergeben mit voller Uebereinstimmung hinsichtlich vieler anderen Verhältnisse auch hier den ausserordentlichen grossen Einfluss der räumlichen Lagerung.

1) H. Crompton, Journ. chem. soc. **71**, 976, 1898.

2) Binz, Inaug. Dissert. Göttingen 1883.

3) Guye u. Chavanne, Compt. rend. **116**, 1454, 1893.

4) A. Pictet, Dissert. Genf. 1881.

5) Freundler, Thèse Paris 1894.

6) P. Frankland u. Wharton bezw. Mac Gregor, Journ. chem. Soc. **1893**, 511, 1410, 1419, **1894**, 750, **1896**, 1309.

7) Guye u. Chavanne, Compt. rend. **120**, 452, 1895.

Crum Brown¹⁾ wollte für jede an asymmetrischen Kohlenstoffatomen gebundene Gruppe eine Konstante K bestimmen, die in gewisser Abhängigkeit von der Temperatur sein würde. Hierbei wird jedoch die gegenseitige Beeinflussung der Gruppen ganz ausser Acht gelassen.

Guye²⁾ ging von der Anschauung aus, dass sich der Asymmetriegrad durch folgende Gleichung wiedergeben liesse

$$P = d_1 d_2 d_3 d_4 d_5 d_6.$$

Die Werthe d_1, d_2 u. s. w. liessen sich ersetzen durch folgende:

$$P = (g_1 - g_2)(g_1 - g_3)(g_1 - g_4)(g_2 - g_3)(g_2 - g_4)(g_3 - g_4),$$

worin also die wechselseitigen Beeinflussungen durch die Differenzen $(g_1 - g_2)(g_1 - g_3)$ u. s. w. wiedergegeben sind.

Nimmt man $g_4 > g_3 > g_2 > g_1$, so müssten bei dem allmäligen Ersatz von g_4 durch immer kleinere Gruppen gewisse Veränderungen eintreten. Dieselben liessen sich bei dem aktiven Amylalkohol durch Ersatz verschiedener Gruppen zahlenmässig verfolgen.

Von Oudemans und Landolt wurde beobachtet, dass die Molekularrotation für Salze aktiver Säuren oder aktiver Basen unabhängig von dem zweiten, nicht aktiven Bestandtheil des Salzes ist. Folgende Beobachtungen beweisen dies:

	mit Li.	Na.	K.	NH ₄ .	Mg.	
Weinsäure,	+ 38,6 ⁰	39,9 ⁰	43,0 ⁰	42,0 ⁰	41,2 ⁰	
Aepfelsäure,	— 13,9	13,1	11,5	11,2	—	
Glycerinsäure,	— 22,0	19,0	22,0	21,0	22,0	
	mit HCl.	HNO ₃ .	C ₂ H ₄ O ₂ .	H ₂ SO ₄ .	C ₂ H ₂ O ₄ .	H ₃ PO ₄ .
Chinin,	— 279,0 ⁰	284,0 ⁰	279,0 ⁰	279,0 ⁰	272,0 ⁰	280,0 ⁰
Strychnin,	— 34,7	34,4	34,0	35,0	34,4	34,4
Morphin,	— 128,0	128,0	129,0	128,0	128,0	128,0

Stellungsisomerie und Ringbildung³⁾ beeinflussen die optische Aktivität stark. So hat die Arabonsäure ein Drehungsvermögen von — 8,5⁰, während ihr Laktonein solches von — 73,9⁰ zeigt.

Konstanz des Drehungsvermögens.

Biot⁴⁾ hatte 1835 auf Grund seiner Versuche über das Drehungsvermögen der wässrigen Lösungen von Rohrzucker sowie ätherischer Lösungen von Terpentinöl folgenden Satz aufgestellt:

„Der Drehungswinkel einer Lösung eines aktiven Körpers in einer inaktiven Flüssigkeit, die keine chemische

1) Crum-Brown, Proc. Roy. Soc. Edinb. **17**, 181.

2) Ph. Guye, Thèses Paris. 1891.

3) Vgl. Goldschmidt u. Freund, Zeitschr. physik. Ch. **14**, 394.

4) Biot, Mém. de l'Acad. **13**, 39, 1835.

Wirkung auf ihn ausübt, ist proportional der Gewichtsmenge an aktiver Substanz in der Volumeinheit Lösung. Somit ist die spezifische Drehung eine konstante Grösse.“

Das Biot'sche Gesetz ist jedoch, wie die Untersuchung ergeben hat, nur von beschränkter Giltigkeit. Vielfach nimmt die spezifische Drehung mit zunehmender Verdünnung zu, so bei Rohrzucker, der Maltose und der Weinsäure in Wasser. Bei andern zeigen sich gewisse kleine Schwankungen, die wohl auf Versuchsfehler zurückzuführen sind, so dass hier thatsächlich Konstanz vorhanden ist, wie z. B. bei krystallwasserhaltigem Milchzucker in Wasser; Rhamnose ebenso, Parasantonid in Chloroform, Kokaïn in Chloroform. Dagegen giebt es auch Körper, bei denen die spezifische Drehung mit zunehmender Verdünnung abnimmt. Dies gilt z. B. für die Kamphersäure, die Dextrose, die Laevulose, die Xylose und die Rhamnose in Wasser, für das Koniin in Alkohol und Benzol etc.

Man hat die Ursache der Aenderung der specifischen Drehung bei wechselnder Konzentration auf verschiedene Umstände zu beziehen versucht, so bei Elektrolyten auf die Zunahme der elektrolytischen Dissociation, bei andern auf die der hydrolytischen Dissociation, auf Bildung von Molekülassociationen, auf Hydratbildung u. s. w. Jedenfalls sind für verschiedene aktive Substanzen auch verschiedene Umstände verantwortlich zu machen, ohne dass es möglich ist, dieselben auf eine einzige Ursache zurückzuführen.

Vielfach lässt sich die Zu- oder Abnahme der specifischen Drehung, also die wahre specifische Rotation, mit wechselnder Konzentration durch eine gerade Linie wiedergeben. Alsdann kann man $[\alpha]$ durch die Gleichung:

$$\text{I. } [\alpha] = A + Bq$$

ausdrücken, deren Konstanten aus den Versuchen zu berechnen sind, und wobei q die Procentmengen an inaktivem Lösungsmittel bedeutet. Bei andern wiederum lässt sich die Abhängigkeit der specifischen Drehung von q durch eine Kurve wiedergeben, die ein Stück einer Parabel oder Hyperbel bilden. Man kann alsdann die Gleichungen

$$\text{II. } [\alpha] = A + Bq + Cq^2 \text{ oder } [\alpha] = A + \frac{Bq}{C+q}$$

oder eine andere Gleichung mit mehreren Konstanten verwenden.

Hierbei ist A die specifische Rotation der reinen Substanz und die Werthe für B (Formel I) oder B und C (Formel II) stellen die Zu- oder Abnahme dar, welche A durch die Einwirkung von 1% inaktiven Lösungsmittels erleidet. Ist $q=0$, so hat man die specifische Drehung der reinen Substanz.

Die Konstanz der specifischen Drehung wird auch häufig in grösserem oder geringerem Grade durch Zusatz von sonst auf die Drehung der Ebene

des polarisirten Lichtes nicht wirkenden Stoffen beeinflusst. So wird das Drehungsvermögen des Weinstein's erhöht durch Zusatz von neutralen Kalium- und Ammoniumsalsen, dagegen vermindert durch Natrumsalze. Eine weitere kurze Besprechung dieser Erscheinung findet später statt.

Ausserdem ist noch eine Erscheinung von ausserordentlicher Wichtigkeit für die Bestimmung der optischen Aktivität und dementsprechend der Gehaltsbestimmung einer Lösung; es ist dies das Auftreten der *Biro-rotation* oder besser *Multiro-rotation*, da sich nur bei Traubenzucker die anfängliche Drehung als doppelt so gross erweist wie nachher nach dem Eintreten der Enddrehung. Die *Multiro-rotation* beruht also darauf, dass bei gewissen Substanzen der Drehungswinkel frisch hergestellter Lösungen sich allmählig vermindert oder auch vermehrt und schliesslich einen konstant bleibenden Werth annimmt. Die Dauer der Zeit, bis zu welcher eine konstante Enddrehung erreicht ist, ist verschieden; meist sind es bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Stunden. Die Umwandlung kann durch Temperaturerhöhung, sowie häufig auch durch Zusatz von etwas Ammoniak, wie Urech¹⁾ und nachher Tollens²⁾ und seine Schüler beobachtet haben, beschleunigt werden. Ersteres ist der Fall bei verschiedenen Zuckerarten, sowie gewissen Oxysäuren und deren Laktonen.

Von den Zuckerarten ist für die d-Glukose, d-Galaktose, Rhamnose und Milchzucker nachgewiesen worden, dass die Erscheinung der *Multiro-rotation* durch das Vorhandensein einer oder mehrerer labilen Modifikationen (α , β , γ) bedingt ist, die allmählig in die stabile Form β übergehen. Bei anderen existirt nur die α - und β -Form wie bei Arabinose, Xylose, Fruktose u. s. w.

Die umstehende Tabelle³⁾, welche ich der Zusammenstellung von E. Landolt in Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie, Abtheilg. III entnehme, enthält die für eine Anzahl von Zuckern beobachteten spezifischen Drehungen der verschiedenen Modifikationen und zwar bezogen auf die krystallwasserfreien Verbindungen. Unter C ist die Konzentration in 100 ccm der angewandten Lösungen verzeichnet.

„Die Drehungsgrösse der labilen Modifikationen α und γ lässt sich nicht mit Sicherheit bestimmen, da vom Momente des Auflörens der Substanz bis zur Prüfung im Polarisationsapparate immer einige Zeit verstreicht, in welcher die Umwandlung schon zum Theil vorangeschritten ist. Es müssen daher die Werthe für die mehr drehenden α -Formen zu klein und die für die weniger drehenden γ -Formen zu gross erhalten werden. Nur bei den stabilen β -Modifikationen ist eine genaue Feststellung möglich.“

1) Urech, Ber. **15**, 2132, 1882; **17**, 1545, 1884.

2) Tollens u. Schulze, Liebig's Ann. **271**, 49.

3) Tanret, Compt. rend. **120**, 1060.

Zuckerart.	C.	Modifikation			
		$\alpha \rightarrow$; Anfangs- drehung $[\alpha]_D^{20}$	β Enddrehung $[\alpha]_D^{20}$	$\leftarrow \gamma$ Anfangs- drehung $[\alpha]_D^{20}$	
$C_5H_{10}O_5$ {	l-Arabinose	9,7	+ 157°	+ 104,6°	—
	l-Xylose	10	+ 86°	+ 19,0°	—
$C_6H_{12}O_6$ {	d-Glukose	9	+ 105°	+ 52,5°	+ 22,5°
	l- "	4,2	— 95°	— 51,4°	—
	d-Galactose	10	+ 135°	+ 81,6°	+ 52°
	d-Fructose	10	— 104°	— 92,3°	—
$C_6H_{12}O_5$ {	Fukose	6,9	— 112°	— 77°	—
	Rhamnose	10	— 5°	+ 9,2°	+ 23°
$C_7H_{14}O_6$; Rhamnose	10	— 83°	— 61,4°	—	
$C_7H_{14}O_7$ {	α -Glukoheptose	10	— 25°	— 19,7°	—
	d-Mannoheptose	10	+ 85°	— 68,6°	—
$C_8H_{16}O_8$; α -Glukooktose	6,6	— 62°	— 43,9°	—	
$C_{12}H_{22}O_{11}$ {	Milchzucker	7	+ 88°	+ 55,3°	+ 36°
	Maltose	10	—	+ 137,0°	+ 124°

„Bezüglich der Gewinnung der drei bezw. zwei Modifikationen der obigen Zuckerarten sei noch bemerkt, dass die gewöhnlichen, aus Wasser krystallisirten Präparate die α -Formen bilden. Die β -Modifikationen lassen sich im allgemeinen erhalten, indem man Lösungen der α - oder γ -Körper auf dem Wasserbade zur Trockniss eindampft oder die konzentrirten Lösungen mit Alkohol versetzt, wobei krystallinische Abscheidungen erfolgen. Die γ -Modifikationen von Glukose, Rhamnose und Milchzucker sind durch rasches Eindampfen der gelösten α -Körper und Erhitzen des Rückstandes auf 90—110° erhalten worden. β - und γ -Modifikationen geben beim Umkrystallisiren aus Wasser wieder die α -Formen.“

Die Umwandlung der labilen Modifikationen α und γ in die stabile erfolgt, wie Urech¹⁾ gefunden hat, nach der von Wilhelmy für die Reaktionen ersten Grades gegebenen Formel. Salze beschleunigen dieselbe; durch Zusatz von Ammoniak wird bei Glukose und Milchzucker die Umsetzung in wenigen Minuten beendet.

H. Frey²⁾ glaubt die Frage, ob die Bi- bezw. Multirotation des Traubenzuckers durch Hydratbildung veranlasst werde, bestimmt und zwar im negativen Sinne beantworten zu können. Hierfür spricht der Umstand, dass gesteigerter Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung eine Be-

1) Urech, Ber. **16**, 2270, 1883; **17**, 1547, 1884; **18**, 3059, 1885.

2) H. Frey, Zeitschr. physik. Ch. **18**, 193, 1895.

schleunigung des Vorganges herbeiführt, dass die Lösungen in absolutem Methyl- und Aethylalkohol gleichfalls Multirotation zeigen, dass die Drehungsverminderung sowie deren Geschwindigkeit sowohl vom Lösungsmittel, als auch von der Gegenwart anderer Substanzen beeinflusst wird, und endlich, dass das Hydrat der Glukose in wässrigen und alkoholischen Lösungen sich ganz so verhält wie das Anhydrid. Beiden kommt die Eigenschaft der Multirotation zu, die also nicht auf einem Uebergang des Anhydrids in das Hydrat beruhen kann. Es scheint vielmehr die Multirotation durch eine innerhalb der Molekeln sich vollziehende Konfigurationsänderung bedingt zu sein.

Ueber die Birotation der d-Glukose hat Y. Ōsaka¹⁾ eine ausführliche Arbeit veröffentlicht und kommt zu dem Schlusse, dass man d-Glukose als eine schwache Säure ansehen muss. Die Geschwindigkeit des Rückganges des Drehungsvermögens der d-Glukose ist der Konzentration der Hydroxylionen annähernd proportional. Sie ist auch der Quadratwurzel der Konzentration der Wasserstoffionen annähernd proportional. Die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen ist viel kleiner als die der Hydroxylionen. Bei der Wirkung der letzteren scheinen Neutralsalze einen beschleunigenden Einfluss auszuüben, bei den Wasserstoffionen ist ein solcher Einfluss, wenn überhaupt vorhanden, sehr gering.

Die Multirotation einiger Oxy Säuren und deren Laktone ist zuerst von Wislicenus bei der Milchsäure, $C_2H_4OH \cdot COOH$, und später von Tollens

bei Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$,	Glukonsäure, $C_6H_{12}O_7$,
Galaktensäure, $C_6H_{12}O_7$,	Arabonsäure, $C_5H_{10}O_6$,
Xylonsäure, $C_5H_{10}O_6$,	Rhamnonsäure, $C_6H_{12}O_6$,

u. a. beobachtet worden. Die Ursache liegt wohl darin, dass Säure und Lakton in wässriger Lösung wahrscheinlich eine gegenseitige Umwandlung erleiden, bis ein Gleichgewichtszustand eingetreten ist.

Ueber den Einfluss der Temperatur auf das spezifische Drehungsvermögen einer grösseren Anzahl optisch aktiver Körper haben P. A. Guye und E. Aston¹⁾ eingehende Versuche angestellt. Bei sämtlichen Versuchen konnte eine Abnahme des spezifischen Drehungsvermögens $[\alpha]_D$ mit steigender Temperatur beobachtet werden.

Ueber den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem spezifischen Drehungsvermögen optisch aktiver Verbindungen haben R. Pribram und C. Glücksmann²⁾ Versuche angestellt und diese zunächst auf Nikotinlösungen und Rubidiumtartratlösungen aus-

1) Y. Ōsaka, Zeitschr. physik. Ch. **35**, 661, 1900; vgl. auch G. Cohen, *ibid.* **17**, 69, 1901.

2) P. A. Guye u. E. Aston, *Compt. rend.* **124**, 194.

3) P. Pribram u. C. Glücksmann, *Monatsh. f. Ch.* **18**, 303 u. 510.

gedehnt. Sie haben konstatiert, dass zwischen Volumänderung und polarimetrischem Verhalten ein gewisser Parallelismus besteht, und dass eine Aenderung der Lage der Polarisationskurve mit dem Maximum der Kontraktion zusammenfällt. Diese Knicke der Drehungslinie lassen die Bildung anderer chemischen Individuen vermuthen, wenn man diese verdünnt etc. Beim Nikotin in Wasser könnte es sich z. B. um Molekülaggregate oder Hydrate handeln.

Eine Drehungssteigerung bei hydroxylhaltigen Verbindungen, wie Aepfelsäure, Weinsäure, Chinasäure, Mandelsäure verursachendes Mittel ist nach P. Walden¹⁾ das Uranylnitrat und kann dasselbe zur Diagnose von kleinen Mengen derartiger Verbindungen dienen. Andere Körper, die keine Hydroxylgruppe enthalten, wie die Chlorbernstensäure, l-Brombernstensäure und d-Amylessigsäure zeigen dieses Verhalten nicht.

Untersuchungen über das Drehvermögen einiger Amylderivate im flüssigen und dampfförmigen Zustande sind von Ph. A. Guye und A. P. do Armal²⁾ angeführt worden. Mit Ausnahme des Valeraldehyds, der wahrscheinlich durch die Erhitzung eine Zustandsänderung erfährt, zeigen alle Stoffe wesentlich gleiche spezifische Drehung in beiden Zuständen. Kein erheblicher Unterschied zeigt sich zwischen associirendem und nicht associirendem Stoff, ausser dass beim associirenden Amylalkohol die Drehung des Dampfes grösser ist, als die der Flüssigkeit. Es werden also hier im allgemeinen die Beobachtungen von Gerney (1861) bestätigt.

Optische Superposition.

Bei Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen wird der optische Effekt jeder einzelnen, wie schon van't Hoff³⁾ vorausgesetzt hatte, nicht geändert. Vielmehr addiren oder subtrahiren sich die Wirkungen der einzelnen Glieder je nach ihrem Vorzeichen. Versuche von Guye⁴⁾ sowie von Walden⁵⁾ haben den Beweis für diese Annahme geliefert. Sie stellten isomere flüssige Amylester theils aus aktiven, theils aus inaktiven Materialien in drei Kombinationen her; die erste aus aktiver Säure und inaktivem Alkohol, die zweite aus inaktiver Säure und aktivem Alkohol und die dritte aus aktiver Säure und aktivem Alkohol.

Die Untersuchungen derartiger Systeme zeigten, dass sich bei der dritten Kombination aus beiderseitig aktivem

1) P. Walden, Ber. **30**, 2889, 1897.

2) Ph. A. Guye u. A. P. do Armal, Arch. sc. phys. nat. **33**, 409, 513, 1895.

3) J. H. van't Hoff, Lagerung der Atome im Raum. II. Aufl. S. 120.

4) Guye u. Gondet, Compt. rend. **122**, 932, 1896; **110**, 714, 1890.

5) F. Walden, Zeitschr. physik. Ch. **15**, 638, 1894.

Material die Wirkung der beiden optisch aktiven Bestandtheile summirt, sei es mit positivem oder negativem Vorzeichen.

Etwas anders liegen die Verhältnisse, wenn keine Bindung sondern nur eine Mischung vorliegt. Hier können sehr wohl störende Einflüsse auftreten, wie weiter unten näher erläutert wird.

Abhängigkeit des Drehungsvermögens und Berechnung.

Die grundlegenden Versuche von Biot haben ergeben, dass die Grösse des Drehungswinkels, den eine aktive Substanz im Polarisationsapparat zeigt, von verschiedenen Umständen bedingt ist.

a) Von der Länge der durchstrahlten Schicht, welcher die Grösse des Drehungswinkels genau proportional ist. Als Einheit der Länge wird 1 dm genommen.

b) Von der Wellenlänge des angewandten Lichtstrahls, welche bewirkt, dass die Drehung des polarisirten Strahles mit abnehmender Wellenlänge zunimmt. Für die Bestimmung nimmt man meist die gelbe Natriumlinie.

c) Von der Temperatur, indem mit steigender Temperatur der Drehungswinkel meist abnimmt.

Hierbei muss selbstverständlich auf die Längenzunahme der Röhre, sowie die Abnahme der Dichte mit Erhöhung der Temperatur Rücksicht genommen werden, wodurch die Anzahl aktiver Theilchen in der durchstrahlten Schicht geringer wird. Alsdann müssten jedoch, falls sonst keine Veränderung stattfindet, die Quotienten aus Drehungswinkel und spezifischem Gewicht, beide bei der betreffenden Temperatur gemessen, gleich bleiben. Dies ist jedoch bei keiner Substanz vollständig der Fall; es finden sich vielmehr Abweichungen nach beiden Seiten.

Von besonderem Interesse ist noch, dass die Drehung durch Temperaturerhöhung in die umgekehrte Richtung umschlagen kann. Eine Invertzuckerlösung mit 17,21 g in 100 cc, die bei gewöhnlicher Temperatur linksdrehend ist, wird bei 87° inaktiv und darüber hinaus rechtsdrehend.

Man giebt bei der spezifischen Temperatur noch die Lichtart und die Temperatur an. So besagt z. B.

$$\text{Nikotin } [\alpha]_D^{20} = -162,8,$$

dass die Beobachtung der optischen Aktivitätskonstante des Nikotins bei 20° und für die D-Linie ausgeführt worden ist.

Weiterhin ist natürlich auch die Art des Lösungsmittels von Bedeutung und muss dieselbe da, wo verschiedene Flüssigkeiten in Frage kommen können, angeführt werden.

Häufig und besonders für theoretische Betrachtungen bezieht man die Rotation auf das Molekulargewicht. Um nicht zu grosse Zahlen zu erhalten, wird der hunderste Theil der betreffenden Werthe eingesetzt. Die Molekularrotation $[M]$ ist demgemäss $= \frac{M[\alpha]}{100}$. Hierbei ist also $[M]$ gleich dem Drehungswinkel gesetzt, der auftreten müsste, wenn in 1 cc 1 g Mol. der aktiven Substanz enthalten ist und die Dicke der durchstrahlten Schicht 1 mm beträgt.

Landolt¹⁾ macht darauf aufmerksam, dass man eigentlich von bestimmter Drehung beliebiger Lösungen aktiver Körper nicht mehr sprechen kann, dass man vielmehr auf die wasserfreie Substanz zurückgreifen muss, indem man die Kurven oder die Formeln ermittelt, welche sich aus verschiedenen Beobachtungen ergeben, und indem man dann $[\alpha]_D$ für $P = 100$ oder die trockene Substanz berechnet. Landolt hebt weiterhin hervor, dass bei nicht sehr leicht löslichen Körpern dies seine Schwierigkeit hat, indem der Extrapolation jenseits der gemachten Beobachtungen dann zu grosser Spielraum gegeben wird.

Demgegenüber macht B. Tollens²⁾ geltend, dass beim Zucker, von welchem 2 Theile in 1 Theil Wasser löslich sind, eine solche Berechnung zulässig sein mag, bei vielen andern Stoffen aber, welche höchstens in 10—15 0/0ige Lösung gebracht werden können, ist dies jedoch unzulässig, und es wäre gut, um das zur Charakterisirung und Identificirung von so manchen Stoffen so wichtige, ja unentbehrliche Kennzeichen der spec. Drehung nicht zu verlieren, wenn sich die Chemiker in der Annahme einer gewissermassen konventionellen specifischen Drehung d. h. in 10 procentiger Lösung einigten und diese etwa mit $[\alpha]_{10^D}$ bezeichneten, denn eine 10 procentige Lösung lässt sich von sehr vielen optisch aktiven Körpern herstellen, und wenn dies einmal nicht möglich ist, so operirt man mit 5- oder 2 procentiger Lösung und den Symbolen $[\alpha]_{5^D}$ oder $[\alpha]_{2^D}$.

Die Berechnung der specifischen Drehung $[\alpha]$ und umgekehrt der Konzentration der Lösung einer optisch aktiven Substanz geschieht nach folgender, auf den vorher angegebenen Gesetzmässigkeiten beruhenden Formel:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{lc}; \quad c = \frac{\alpha}{C[\alpha]}$$

Hierin ist: α der beobachtete Drehungswinkel,

l die Länge der Schicht,

c die Anzahl Gramme aktiver Substanz in 1 ccm Flüssigkeit.

1) H. Landolt, Ber. 9, 903, 1876.

2) B. Tollens, Ber. 10, 1412, 1877.

Für 100 cc ergibt sich also

$$c = \frac{100 \alpha}{l [\alpha]}$$

Beispiele:

a) Traubenzucker: $[\alpha]_D^{20} = 52,8^\circ$

Ist $l = 2$ dm so ergibt sich

$$c = \frac{100 \alpha}{2 \cdot 52,8} = 0,947 \alpha.$$

Verwendet man hierbei Röhren von 189,4 bzw. 94,7 mm Länge, wie bei den meisten der für die Bestimmung von Harnzucker eingerichteten Apparate, so ergibt sich

$$c = \alpha \text{ oder } c = 2 \alpha.$$

b) Rohrzucker. $[\alpha]_D^{20} = 66,5,$

$$c = \frac{100 \alpha}{66,5 l} = 1,504 \frac{\alpha}{l}$$

Für $l = 2$ dm ist dann

$$c = 0,752 \alpha.$$

Hat man p Gramme Rohrzucker zu 100 ccm gelöst, so ergibt sich der Procentgehalt nach folgender Berechnung:

$$p : c = 100 : x.$$

$$x = \frac{100 c}{p} = \frac{100 \cdot 0,752 \alpha}{p} = \frac{75,2 \alpha}{p}.$$

Es sei noch darauf hingewiesen, dass bei den eigentlichen Saccharimetern sich bei der Lösung von 26,048 g (in Luft mit Messinggewichten abgewogen) zu 100 Mohr'schen ccm aufgefüllt der Procentgehalt der Lösung direkt aus der Ablesung ergibt, indem bei Anwendung einer direkt aus 100 procentigem Zucker hergestellten Lösung der betreffende Werth der Drehung = 100 gesetzt ist.

Apparatur.

Nachstehend abgebildeter (Fig. 62), von H. Landolt konstruirter Polarisationsapparat ist von der bekannten Firma Schmidt und Haensch zu beziehen. Er besitzt den grossen Vorzug, dass nicht nur Beobachtungsröhren, sondern auch beliebig gestaltete Beobachtungsgefässe eingeschaltet werden können.

„Eine horizontale starke eiserne Schiene B trägt an einem Ende den dreitheiligen Lippich'schen Polarisator P. An dem andren Ende der Schiene ist die drehbare Analysatorvorrichtung befestigt, welche im wesentlichen aus dem Theilkreise R und dem Fernrohre F besteht. Der ganze Apparat kann an der Säule eines starken Stativs verschoben und fest-

geklemmt werden. Die Führungshülse ist am unteren Ende mit Gewinde und mit einer Schraubenmutter *q* versehen; letztere dient dazu, eine horizontale Schiene, an welcher die beiden prismatischen Träger *cc* sitzen, zu heben und zu senken; zwei dünne Sagen, welche durch den hinteren Theil der Hauptschiene *B* gehen, vermitteln die genaue Vertikalführung. Auf die beiden Träger *cc* kann 1. die zum Einlegen von Flüssigkeitsröhren dienende Rinne *D* gesetzt und horizontal verschoben werden,

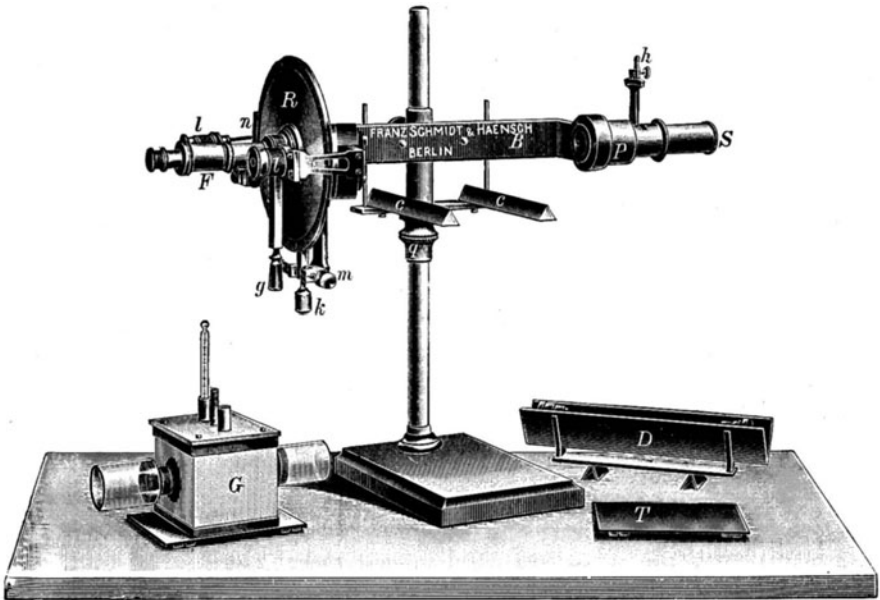


Fig. 62.

bis die Röhre in der optischen Axe liegt; die nöthige Vertikaleinstellung bewirkt man mit der Schraube *q*, 2. lässt sich eine ebene, unten mit Führungsleisten versehene Messingplatte *T* auflegen, die als Unterlage für Glaströge dient. Um auch Substanzen in stärker erhitztem bezw. geschmolzenem Zustande untersuchen zu können, lässt sich 3. die Vorrichtung *G* einschalten, ein mit Asbest bekleideter Kasten aus Messingblech, durch welchen eine inwendig vergoldete Messingröhre geht, deren herausragende Enden sich durch gläserne Deckplatten verschliessen lassen. Ein an die Röhre angelöthetes senkrechtes Röhrcchen, welches durch den abnehmbaren Deckel des Kastens hindurchgeht, erlaubt die Ausdehnung oder Zusammenziehung der eingefüllten aktiven Substanz. Ausserdem besitzt der Deckel zwei Oeffnungen für Thermometer und Röhren. Füllt

man den Kasten mit einer als Bad geeigneten Flüssigkeit und erhitzt mittels untergestellter Lampe, so lässt sich das Drehungsvermögen der Substanz bis zu ziemlich hohen Temperaturen untersuchen. Werden behufs Beobachtung bei niederen Temperaturen Kältemischungen in den Kasten gebracht, so müssen, um den Wasserbeschlag auf der Aussenseite der Deckgläser zu verhindern, Glaszylinder angesteckt werden, welche am Ende mit Platten verschlossen und mit etwas Chlorcalcium gefüllt sind.“

10. Chemische Reaktionen mit Lichterscheinung.

Es giebt eine grosse Reihe von chemischen Reaktionen, die unter Lichterscheinung vor sich gehen. Eine der bekanntesten ist die Verbrennung des Phosphors; geht sie langsam vor sich, so giebt sie Anlass zu den sog. Phosphoreszenzerscheinungen. Bei lebhafter Oxydation dagegen ist auch die Lichterscheinung eine äusserst glänzende.

Magnesium und Aluminium verbrennen ebenfalls unter starker Lichtentwicklung. Dasselbe gilt von der Kohle. Bei der Bestimmung des Brennwerths einer Kohle in der kalorischen Bombe können, da dieselbe ja undurchsichtig ist, keine Aetherwellen nach aussen gelangen. Anders liegt der Fall beim Verbrennen der Kohle da, wo sie als Heizquelle dient. Da geht immer ein gewisser, wenn auch wohl kleiner Theil des Energieinhaltes verloren dadurch, dass Licht nach aussen gelangen kann.

Von chemischen Reaktionen mit besonders auffälligen Lichterscheinungen seien noch folgende erwähnt:

Leuchten und Lichterzeugung.

Das Leuchten rührt daher, dass geeignete Theilchen infolge der Erwärmung oder sonstiger Einflüsse in Schwingungen gerathen, die es ihnen ermöglichen, Licht auszusenden. Haben wir es nur mit einzelnen gasförmigen Atomen zu thun, die diese Erscheinung zeigen, so erhalten wir die sog. Emissionsspektren, die, wie schon erwähnt, in dem Auftreten bestimmter Linien bestehen. Dagegen strahlen feste Partikelchen meist weisses Licht aus.

Ueber die Art der Lichterzeugung durch die glühenden festen Partikelchen sind die verschiedensten Theorien aufgestellt worden, von denen nachstehend einige besprochen werden.

Man hat zur praktisch verwendbaren Lichterzeugung die verschiedensten Methoden. Es sind das die durch Verbrennung erzeugten Flammen des Petroleum- u. s. w. Lichtes, des gewöhnlichen Gaslichtes, des Auerlichtes, dann die durch den elektrischen Strom ins Glühen versetzten Kohlefäden des elektrischen Glühlichtes, die durch den elektrischen Strom ins

Glühen versetzten Oxyde der alkalischen Erdmetalle bei der Nernstlampe, sowie das elektrische Bogenlicht.

Hier sei noch eine Tabelle beigelegt über die Entwicklung der Flammenbeleuchtung und die betreffenden Kosten, wie dieselbe von H. Bunte¹⁾ gegeben wurde. In einigen Daten hinsichtlich des elektrischen Lichtes ist dieselbe noch ergänzt worden.

Art der Beleuchtung.	Leuchtkraft in H. K. pro 1 cbm Stundenverbrauch	Ver- brauch pro H. K. Stunden.	20 H. K. kosten pro Stunde.	Preis der Leuchtstoffe.
Leuchtgas:				
Schnitt- und Argandbrenner	133	7,5 L.	2,4 Pf.	} 1 cbm = 16 Pf.
Siemens'-Regenerativlampe	227	4,4 L.	1,4 "	
Gasglühlicht, alte Strumpfform	500	2,0 L.	0,64 "	
" neue "	600	1,67 L.	0,53 "	
Pressgas	1000	1,0 L.	0,32 "	} 1 cbm = 16 Pf. 1 kg 125 Pf.
Acetylen	1543	0,65 L.	1,63 "	
Petroleum	333 pro 1 kg Stunden- verbrauch	3,0 G.	1,5 "	1 kg 125 Pf.
Spiritusglühlicht	333 pro 1 kg Stunden- verbrauch	3,0 G.	1,8 "	1 kg 30 Pf.
Elektrische Glühlampe	—	4 Watt	4,56 "	1 kg Wattst. = ca. 57 Pf.
Auer'sche Osmium Glühlampe	—	—	3,00 "	do.
Nernstlampe ²⁾	—	1,2 Watt	1,37 "	do.
Glühlampe ohne Glocke	—	1 Watt	1,14 "	do.
" mit Glocke	—	1,7 Watt	1,94 "	do.

Versuche von F. J. Rogers³⁾ haben ergeben, dass von der Energie des verbrennenden Magnesiums 13,5% als Licht entwickelt werden, während im Gaslicht nur 1,3—2,4% erscheinen. Die Temperatur der Magnesiumflamme ist etwa 1340°, der Charakter des Spektrums entspricht einer Temperatur von etwa 5000° des gewöhnlichen Glühens.

Eigenartige Lichterscheinungen sind von D. Tommasi⁴⁾ bei der Einwirkung einiger Ammoniaksalze auf geschmolzenes Kaliumnitrit beobachtet worden. Ein Salmiakkrystall dreht sich beim Auflegen auf geschmolzenes Nitrit zunächst als klare glänzende Kugel, die glühend wird, sich entzündet und mit einer schwachen Detonation

1) H. Bunte, Ber. **31**, 23, 1898.

2) W. Nernst u. W. Wild, Zeitsch. f. Elektroch. **7**, 373, 1900; W. Nernst, ibid. **6**, 41, 1899.

3) F. J. Rogers Amer. Journ. of Sc. **43**, 301, 1892; Ref. Zeitschr. physik. Ch **9**, 762, 1892.

4) D. Tommasi, Compt. rend. **128**, 1107, 1899.

verpufft. Ammoniumnitrat erzeugt als Pulver eine Reihe phosphorescirender Punkte, als Krystall angewendet bildet sich eine glühende Kugel, die von einem sich sehr schnell drehenden phosphorescirenden Ring umgeben ist, der nach einigen Sekunden unter Erzeugung einer violetten Flamme platzt.

Leuchten von Kohlenstoff enthaltenden Flammen.

Von Wichtigkeit für die Theorie des Leuchtens dürften noch die Versuche von Lewes¹⁾ sein. „Früher nahm man allgemein an, dass in unseren Flammen das Aethylen in Grubengas unter Ausscheidung fein vertheilter Kohle zerlegt würde ($C_2H_4 = CH_4 + C$), dass der ausgeschiedene Kohlenstoff in der Flamme zur Weissgluth erhitzt würde und so das Leuchten bedingt. Lewes hat angenommen, dass die strahlende Wärme das Aethylen in Acetylen und Grubengas verwandelt: $3C_2H_4 = 2C_2H_2 + 2CH_4$; und er zeigt dann ferner, dass alle schweren Kohlenwasserstoffe sich zwischen den heissen Flammenwänden bis zu 80 % zu Acetylen umsetzen. Aus dieser Thatsache schloss Lewes, dass dem Acetylen eine Hauptrolle beim Leuchten zukomme. Die Beschränkung der negativen Bildungswärme auf den ausgeschiedenen Kohlenstoff erklärt auch die verhältnissmässig niedrige Temperatur der Acetylenflamme. Lewes hat mit Hilfe des Thermoelementes und des Elektrometers die Temperatur verschiedener Flammen gemessen:

Flammenzone.	Acetylen.	Aethylen.	Leuchtgas.
Nicht leuchtende Zone,	459°	952°	1023°
Anfang der leuchtenden Zone,	1411	1340	1658
Fast am Ende der leuchtenden Zone,	1517	1865	2116.

„Die Acetylenflamme ist somit die kälteste, weil in ihr ein grosser Theil der Wärme unmittelbar in Licht verwandelt wird. Die Flamme mit den höchsten Temperaturen strahlt hier am wenigsten Licht aus, während die verhältnissmässig kalte Acetylenflamme die höchste Leuchtkraft besitzt.“

„Wie Lewes ferner fand, zersetzt sich unter Ausscheidung von leuchtendem Kohlenstoff reines Acetylen bei 780°, eine Mischung von 90 % C_2H_2 und 10 % H bei 896°, eine Mischung von 80 % C_2H_2 und 20 % H bei 1000°. Aus diesen Versuchen folgt, dass für je 10 % zugesetzten Wasserstoff die Zersetzungstemperatur um rund 100° steigt; hiermit im Zusammenhange steht die Abnahme der Leuchtkraft des Acetylen, wenn es durch andere Gase verdünnt wird. Die Messungen ergaben folgendes Resultat:

¹⁾ A. Polès, Zeitschr. f. Ingen. 1895, 1337; vgl. auch Fischer, Jahresbericht 1895, 58.

Mischung.	im 00-Bray-Brenner.
9,5 0/0 C ₂ H ₂ 90,5 0/0 H.	0,0 Kerzen.
18,5 „ „ 81,5 „ „	1,8 „
34,5 „ „ 65,5 „ „	14,0 „
56,5 „ „ 43,5 „ „	87,0 „

„Wenn es richtig ist, dass die negative Bildungswärme des Acetylens die Hauptrolle bei dem Leuchten spielt, so ist es doch sehr auffallend, dass ein ebenfalls brennbares Gas mit noch grösserem Energievorrath mit nicht leuchtender Flamme verbrennt. Dieses Gas ist das Cyan mit einer Bildungswärme von $-65,7$ cal. Im Mittelpunkte der inneren Zone der Cyanflamme fand Lewes eine Temperatur von 1377° , an der Spitze dieser Zone 2085° und nahe am Ende der äusseren Zone 1645° . Diese Zahlen beweisen, dass die Cyanflamme bedeutend heisser als die Acetylen- und die Aethylenflamme ist, und doch leuchtet sie nicht, weil man die Temperatur für die Spaltung des Cyans in Kohlenstoff und Stickstoff nicht erreicht, ehe das Gas als solches verbrennt.“

Aus den Untersuchungen von Lewes folgte also, dass es die Bewegungen zweier dreifach gebundenen Kohlenstoffatome, wie sie im Acetylen vorliegen, sind, die das Leuchten hervorrufen. Die wahrscheinlichsten Bewegungen derselben sind nun die um eine Kante, so dass wir es also mit hin- und hergehenden Pendelschwingungen der Tetraäderspitzen zu thun haben. Wie etwa ein Stab, den wir im Wasser hin und her führen nach verschiedenen Seiten Wellenbewegungen hervorrufen, so vermögen das Gleiche auch die Tetraäderspitzen der Kohlenstoffatome im Aethermeer. Die betreffende Bewegung ist eine ungleichmässig beschleunigte, denn beim Beginn, bei der Trennung der Tetraäderspitzen, ist die Geschwindigkeit gering, sie wird aber um so schneller, je mehr sich die nun zur Berührung kommenden Tetraäderspitzen einander nähern. Bei der rückläufigen Bewegung findet wieder das Umgekehrte statt. Hierdurch werden aber im Aether Wellen der verschiedensten Schwingungsdauer erzeugt; wir erhalten ein weisses Licht.

Beim Cyan sind derartige Pendelbewegungen nicht möglich. Wie schon früher erwähnt wurde, vermag das Kohlenstoffatom zwischen den beiden Spitzen des Stickstoffatoms hindurchzuschwingen; es führt also gleichmässige Rotationsbewegungen aus, wodurch aber nur Wellenbewegungen von wenig verschiedener Schwingungsdauer hervorgerufen werden können.

Gegen die Lewes'sche Theorie über die Natur der leuchtenden Kohlenwasserstoffflammen sind von A. Smittells¹⁾ Einwände erhoben worden, die sich auf die von Lewes ausgeführten Temperaturmessungen

1) A. Smittells, Journ. Chem. Soc. **67**, 1049, 1895.

der leuchtenden Flamme beziehen, die aber schliesslich auch nicht als beweiskräftig anzusehen sind.

Ueber den Einfluss der Luftveränderung auf die Leuchtkraft der Flammen berichtet H. Bunte¹⁾. Hierbei zeigte sich, dass Wasserdampf nicht merklich wirkt, wohl aber Kohlendioxyd. So giebt 1 0/0 Kohlendioxyd schon mehr als 6 0/0 Lichtverlust. Ebenso bewirkt eine Verminderung des Sauerstoffs gleichfalls eine deutliche Abnahme. 0,4 0/0 vom Gesamtvolum der Luft, also 2 0/0 des Sauerstoffgehaltes gaben 5 0/0 Lichtverlust. Die Verdünnung durch Kohlensäure zeigt sich schädlicher als die durch Stickstoff.

Die Verbrennungserscheinungen in verdünnter Luft sind bereits von verschiedenen Forschern untersucht worden. Davy behauptete in seiner klassischen Untersuchung über die Flamme, dass in verdünnter Luft zwar die Wärme der Flamme nicht verändert werde, dagegen aber die Leuchtkraft sich mit der Verdünnung vermindere. Triger fand, dass in komprimirter Luft Kerzen schneller verbrennen, dass aber die Verbrennung eine unvollständige sei. Von Frankland und Tyndall wurde beobachtet, dass in Chamounix die Kerzen stündlich nur unbedeutend mehr Stearin beim Verbrennen verzehrten als auf dem Montblanc, und dass dieser Unterschied durch die Temperaturverschiedenheit veranlasst sei. A. Benedicenti²⁾ fand, dass auf Bergen von 6000 m Höhe die Intensität der Verbrennungsprocesse vermindert ist, aber die Verbrennung ist dort noch eine vollständige; wenn die Menge der gebildeten Kohlensäure eine geringere ist, so liegt dies daran, dass die Menge des verbrauchten Verbrennungsmittels kleiner ist.

Leuchten der Auer-Glühkörper.

H. Bunte³⁾ kommt auf Grund von Versuchen von Eitner zu dem Resultate, dass das Lichtemissionsvermögen der gewöhnlich verwendeten Körper nicht wesentlich höher sei als das anderer Körper, z. B. Kohle, Magnesium u. s. w. Eitner führte seine Versuche in der Weise aus, dass er die Helligkeit der verschiedenen Materialien verglich, indem er sie im elektrischen Kurzschlusssofen einer Temperatur von weit über 2000⁰ aussetzte.

Chas. E. St. John⁴⁾ verglich nun das Lichtemissionsvermögen der Erden des Zirkons, Lanthans, Magnesiums, Erbiums (Eisen und Zink) mit dem des metallischen Platins; Thor und Cer untersuchte er nicht. Bei

1) H. Bunte, Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1891, 11.

2) A. Benedicenti, Atti della Reale Accademia dei Lincei (5), 5, 404, 1896; Naturw. Rundsch. 11, 421, 1896.

3) H. Bunte, Ber. 31, 10, 1898.

4) Chas. E. St. John, Wied. Ann. 56, 431, 1895.

den Versuchen ergab sich, dass eine sichtbare Differenz in der Helligkeit der leuchtenden Flächen nicht wahrgenommen werden konnte, sobald durch die Versuchsanordnung die Möglichkeit gegeben war, dass mit dem von den Untersuchungskörpern emittirten Lichte das von den glühenden Wandungen ausgesandte, an der Leuchtfläche reflektirte Licht in das Auge gelangte. John bezieht sich hierbei auf den Satz von Kirchhoff, dass das Platinblech um so viel mehr Licht reflektirt, als es weniger aussendet im Vergleich zu der leuchtenden Fläche der betreffenden Erde. Als die Möglichkeit einer Reflexion durch Einschieben eines nicht glühenden Rohres herabgesetzt wurde, konnte eine wesentliche Helligkeitsdifferenz beobachtet werden. Für $\lambda = 0,515$ wurde alsdann das Emissionsvermögen der angewandten Erden 2,3—4 mal so gross als das des Platins gefunden. Jedoch bleibt die Höhe der angewandten Temperatur (1000°) so sehr hinter der Temperatur der Bunsen-Flamme zurück, dass man für das Leuchten der Auer-Glühkörper kaum Schlüsse hieraus ziehen kann.

H. Thiele¹⁾ benutzte den Wehnelt-Unterbrecher und fand, dass die hierbei auftretenden Erscheinungen denen des Davy-Bogens nicht unähnlich sind. Dieser Lichtbogen lässt sich längere Zeit zwischen Platindrähten halten, wenn auch die Kathode leicht der Abschmelzung unterliegt. Der Auer-Glühkörper leuchtet im Wehnelt-Bogen in demselben charakteristischen Lichte, das er in einer Bunsen-Flamme ausstrahlt. Ein Vergleich mit einem Magnesiastumpfe zeigte, dass im Wehnelt-Bogen ein Unterschied nicht bemerkbar ist, wohl aber in der Bunsen-Flamme, bei der die von der Magnesia entwickelte Leuchtkraft wesentlich geringer ist als die des Cer-Thor-Stumpfes. Weiterhin untersuchte dann Thiele verschiedene Gemische und fand, dass die in der Bunsen-Flamme die grösste Leuchtkraft entwickelnde Mischung von 1—2% Ceroxyd mit 99—98% Thoroxyd sich in dem Wehnelt-Bogen nicht wesentlich unterscheidet. Brachte man dagegen die Mischung in die über dem eigentlichen Bogen befindliche Flamme, so zeigten die Cer-Thor-Mischungen in der That ein Maximum der Leuchtkraft bei etwa demselben Cer-Gehalte, der auch für die Gebrauchsglühkörper als der günstigste erachtet wird.

C. Killing²⁾ kommt zu folgenden aus seinen Versuchen sich ergebenden Resultaten. Das Lichtemissionsvermögen der reinen Thorerde oder irgend einer andern Edelerde ist danach so gering, dass dieselben sehr wahrscheinlich für sich wie in Mischung — vorausgesetzt, dass nicht Cer absichtlich oder unabsichtlich dabei betheiligt ist — überhaupt kein anderes als das der herrschenden Temperatur entsprechende Leucht-

1) H. Thiele, Ber. **33**, 183, 1900.

2) C. Killing, Schilling's Journ. f. Gasbel. **39**, 697, 1898; vgl. auch F. Westphal, *ibid.* **38**, 363, 1897.

vermögen haben. Ihre starke Lichtwirkung kommt allein durch die als Zusätze angewandten Stoffe, insbesondere durch Cer zu stande, welche die chemischen Reaktionen auf katalytischem Wege auslösen und beschleunigen und auch auf die Umwandlung der Wärme- in Lichtstrahlen eine bestimmte Wirkung ausüben. Die Bedeutung des Thors aber beruht wesentlich auf zwei Eigenschaften, welche es besonders befähigen, als Träger jener Stoffe zu dienen. Es ist dies einmal die enorme Oberflächenentwicklung, welche die äusserst poröse, schaumartige Asche der mit Thorsalzen imprägnirten Baumwollstrümpfe aufweist. Dazu kommt zweitens seine geringe specifische Wärme, welche es als das Element mit fast dem höchsten Atomgewicht nach dem Gesetz von Dulong und Petit haben muss.

Alle Körper, welche eine Erhöhung der Leuchtkraft des Thoroxyds erzeugen, haben die gemeinsame Eigenschaft, in mehr als einer Oxydationsstufe aufzutreten. Diese Fähigkeit macht sie aber dazu tauglich, als Katalyten, d. h. als Sauerstoffüberträger zu dienen. Auch die Wirkung der Platinmetalle dürfte auf dem gleichen Vorgange beruhen. Damit ist auch die Bedeutung des Cers erklärt, da dieses zum Unterschiede von den andern Edelerden ebenfalls die Fähigkeit besitzt, mehrere Oxydationsstufen zu bilden, welche sich durch grosse Feuerbeständigkeit auszeichnen.

Den Nachweis, dass beim Gasglühlicht ein Theil der Wärme in Licht übergeführt wird, führte Killing durch Erwärmen von Wasser. Die Erwärmung des Wassers betrug unter genau gleichen Bedingungen mit der gewöhnlichen Gasflamme 21,9°, mit einem Thorkörper 19,7°, mit einem Thor-Cerkörper 16,2°. Die Oxydation ist in allen drei Fällen eine vollständige. Es wird also ein Theil der erzeugten Wärme beim Aufsetzen des Glühkörpers in Licht umgewandelt.

Leuchten des elektrischen Glühlichts und der Nernstlampe.

Das Leuchten der elektrischen Glühlampe beruht auf dem Erhitzen eines Kohlenfadens in einem nahezu luftleeren Raum bis zum Glühen und unterscheidet sich dadurch principiell von dem Nernstlicht, dass bei letzterem infolge der Anwendung von Metalloxyden eine elektrolytische Leitung stattfindet. An der Kathode scheidet sich das betreffende Metallgemisch ab, wird aber durch Luftsauerstoff immer wieder rasch oxydirt. Bei dem gewöhnlichen elektrischen Glühlicht haben wir es also mit einem Leiter erster Klasse, bei der Nernstlampe mit einem Leiter zweiter Klasse zu thun. Bei dem ersteren nimmt die Leitfähigkeit mit Erhöhung der Temperatur ab, bei letzterem entsprechend dem Verhalten dieser Art Leiter zweiter Klasse ist die Leitfähigkeit bei gewöhnlicher Temperatur sehr gering und wird erst grösser mit Zunahme der Temperatur. In der Praxis muss demgemäss bei der Nernstlampe immer erst ein Anwärmen des leitenden Oxyds

stattfinden, ehe ein zur Lichtentwicklung genügender elektrischer Strom hindurchgeht.

11. Photochemische Reaktionen.

Allgemeines. Der schöne Schmuck, den gefärbte Körper unserem Auge darbieten durch das Vorhandensein der Farbe, ist mitunter ein Danaergeschenk. Zugleich mit der Erzeugung der Farbe wirkt das Licht auf sehr viele Farbstoffe langsam, aber sicher zerstörend. Der Fortgang dieser Umgestaltung ist je nach der Natur des Farbstoffes ein sehr verschiedenartiger, doch, wie selbstverständlich ist, ist der Grad der Lichteuchtigkeit für die Brauchbarkeit eines Farbstoffs sehr oft entscheidend.

In gleicher Weise wie auf die Farbstoffe wirken aber auch die Aetherwellen des Lichts häufig umsetzend oder bewirken den Beginn einer Reaktion. Wir wissen z. B., dass die Lichtwirkung auf die Haloidsalze des Silbers eine gewisse Veränderung hervorruft, die es uns erlaubt, das Bild der Einwirkung festzuhalten. Weiterhin sei erinnert an das Beispiel des Chlorknallgases, eines Gemisches von Chlor- und Wasserstoffgas, das unter dem Einflusse des Lichtes in mehr oder weniger lebhafter Weise sich zu Chlorwasserstoffsäure vereinigt.

M. Roloff¹⁾ glaubt bei den photochemischen Processen zwei Hauptgattungen unterscheiden zu können:

1. Reaktionen, bei denen ein Metall aus einer höherwerthigen in eine niedrigere Verbindungssstufe übergeht.

Hierher gehören die zahlreichen sogenannten Reduktionserscheinungen, deren wohl beinahe vollständige Aufzählung man bei Eder (Handbuch der Photographie) findet, und die theilweise bei den Lichtpausverfahren benützt werden, wie z. B.:

Eisenoxydsalze, besonders Ferrinitrat, Ferrioxalat, Ferritartrat, Ferricyankalium, auch Ferrichlorid in alkoholischer und ätherischer Lösung gehen bei Belichtung in die entsprechenden Oxydulverbindungen über.

Quecksilberoxydsalze (Mercurichlorid, -oxalat, -nitrat, -benzoat, -tartrat etc.), desgleichen in die Oxydulverbindungen.

Kupferchlorid in alkoholischer und ätherischer Lösung zu Kupferchlorür, auch Fehling'sche Lösung wird zersetzt.

Silbersalze (-chlorid, -oxyd, -karbonat, -oxalat, -tartrat, -nitrat, -citrat, -benzoat etc.) bilden Subchloride, Suboxyde etc.

Goldchlorid, Goldacetat etc. werden reducirt.

Chromate werden zu Chromoxydsalzen reducirt.

Molybdänsäure wird blau unter Bildung niederer Oxyde.

Uransalze (-oxalat, -sulfat, -tartrat, -chlorid) werden reducirt, Wisnuthsalze desgleichen.

1) M. Roloff, Zeitschr. physik. Ch. **13**, 327, 1894.

Hierher gehört auch die Zersetzung des Jodwasserstoffs durch Lichtwirkung ¹⁾.

2. Reaktionen, bei denen ein Metalloid (besonders Sauerstoff, Halogene) aus dem molekularen (elektrisch neutralen) Zustand in den eines elektrisch geladenen Ions übergeht (das entweder frei bleiben oder sich mit einem positiven Ion zu einem neutralen Molekül zusammensetzen kann.)

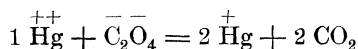
Chlor und Wasserstoff vereinigen sich zu Salzsäure.

Halogene wirken zersetzend auf Wasser und viele organische Substanzen (Methan, Aethylen, Essigsäure, Alkohol, Oxalsäure, Benzol, Naphthalin etc.).

Die Vereinigung des atmosphärischen Sauerstoffs mit Kohlenstoff und Wasserstoff der organischen Verbindungen wird befördert (z. B. des Benzols, der Aether, Aldehyde, Oele etc.).

Besonders zu erwähnen sind auch noch die Untersuchungen von Chastaing²⁾ über Oxydation von Eisenhydroxyd, Manganhydroxyd, Arsenioxyd, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von atmosphärischem Sauerstoff.

Von Eder³⁾ wurde das Quecksilberchlorid-Ammonoxalatgemisch zu photometrischen Zwecken benutzt, indem er unter Benutzung einer Korrektionsabelle die Lichtwirkung dem ausgeschiedenen Kalomel proportional setzte. Die sog. Eder'sche Lösung besteht aus 80 g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 50 \text{ g HgCl}_2$, die in drei Liter Wasser gelöst sind. Nach M. Roloff wäre die Reaktion hierbei aufzufassen als die Reduktion des Mercuri-Oxalates in dissociirtem Zustande:



Das gebildete $\overset{+}{\text{Hg}}$ -ion fällt dann aus unter Vereinigung mit einem Cl-ion zu unlöslichen $\overset{++}{\text{HgCl}}$. Also werden von zwei Hg-ionen je ein Quantum + Elektrizität zu einem C_2O_4 -Ion transportirt und geben dort zwei neutrale CO_2 -Moleküle, und dieser Elektrizitätsaustausch wird durch Belichtung befördert.

Auch die weiteren Untersuchungen Roloffs sprechen dafür, dass die lichtempfindliche Reaktion in einem Uebergange der elektrischen Ionenladung besteht, und dass die Wirkung des Lichtes eine Förderung derselben bewirkt. Dabei ist noch zu bemerken, dass, wie schon Chastaing beobachtet hat, verschiedene Lichtgattungen verschieden starke Effekte hervorbringen können.

1) Lemoine, Ann. chim. phys. (5), **12**, 145, 1877; M. Bodenstein, Zeitschr. physik. Ch. **13**, 56, 1894; **22**, 23, 1897.

2) Chastaing, Ann. chim. phys. **1877**, 145.

3) Eder, Wien. Akad. Ber. (2), 1879.

Als physikalische Erscheinungen der Lichtwirkung bezeichnet M. Roloff¹⁾:

a) Umlagerungen der Atome im Molekül.

Hierzu gehören folgende Vorgänge:

Allozimmtsäure¹⁾ (Schmp. 68°) geht in Zimmtsäure (Schmp. 133°) über unter Abgabe von 35,4 cal.

Allofurfurakrylsäure²⁾ (Schmp. 103°) geht in Furfurakrylsäure (Schmp. 141°) über unter Abgabe von 4,3 cal.

Allocinnamylidenessigsäure²⁾ (Schm. 138°) geht über in eine Säure vom Schmp. 165°.

Maleïnsäure³⁾ (Schmp. 130°) geht in Fumarsäure über (bei 200° sublimierend) unter Abgabe von 70,2 cal.⁴⁾

Angelikasäure³⁾ (Schmp. 45°, Siedp. 185°) geht in Tiglinsäure über (Schmp. 64°, Siedp. 198°) unter Abgabe von 84,3 cal.

Hieraus können folgende Regelmässigkeiten abgeleitet werden:

a) Die Umwandlung im Lichte ist stets ein Uebergang aus einer maleïnoiden in die entsprechende fumaroïde Form, indem die zwei durch eine Doppelbindung verknüpften Hälften der Moleküle sich gegeneinander um 180° drehen.

b) Die ursprüngliche Form ist — soweit Messungen darüber vorliegen — stets die leichter lösliche, niedriger schmelzende und siedende. Der Uebergang geschieht unter Freiwerden von Wärme; man darf also mit einiger Berechtigung von der Bildung stabilerer Formen reden.

b) Photopolymerisationen.

Die polymeren Verbindungen haben durchweg eine geringere Dampfspannung als die Monomeren. Deshalb wird der Siedepunkt sowohl wie der Schmelzpunkt der polymeren Modifikation höher liegen, und ihre Löslichkeit wird unter sonst gleichen Umständen geringer sein. Dies bestätigt sich für Cyan, Chlorcyan, Cyanursäure, Persulfocycansäure, Styrol, Paraldehyd, Formaldehyd u. s. w. Der Polymerisationsvorgang verläuft ebenfalls exothermisch. Von speciellen Fällen seien von den Angaben Roloffs folgende erwähnt.

Phosphor: Die gelbe A-Modifikation hat den Schmelzpunkt 44,4° und die spezifische Wärme 0,1887. Sie ist in CS₂ u. s. w. löslich und geht bei Belichtung unter Freiwerden von 273 cal. (Favre und Silber-

1) M. Roloff, Zeitschr. physik. Ch. **26**, 337, 1898.

2) C. Liebermann, Ber. **28**, 1443, 1896.

3) Wislicenus, Sächs. Ber. **1895**, 489.

4) Luginin, Ann. chim. phys. (6), **33**, 179.

mann) in die rothe Form über. Diese letztere schmilzt nicht bei Rothgluth, hat die spezifische Wärme 0,1698 und ist in CS_2 u. s. w. unlöslich. Nach einer Angabe von Pedler¹⁾ soll sie nicht wirklich amorph sein, sondern aus roth durchscheinenden mikroskopischen Platten bestehen und auf polarisirtes Licht einwirken.

Schwefel. Der monokline Schwefel (Form A) schmilzt bei 120^0 und ist in CS_2 löslich. Er geht beim Belichten unter Freiwerden von 23 cal. in die amorphe B-form über. Diese ist unlöslich, unschmelzbar und wird beim Erhitzen in die A-form zurückverwandelt.

Selen. Die amorphe rothe Form A schmilzt bei $125\text{--}130^0$, hat die spezifische Wärme 0,0953 und geht beim Belichten unter Freiwerden von 53 cal. (C. Fabre²⁾ oder nach Petersen³⁾ von 14 cal.) in die krystallinische Form B über. Aus Lösungen wird rothes Selen gefällt, was andeutet, dass in der Lösung die Form A und nicht B vorhanden ist. Die Form B schmilzt bei 217^0 und hat die spezifische Wärme 0,0840. Beim Erhitzen geht sie in die Form A zurück.

Quecksilberjodid. Die gelbe A-Form wird bei Druck und Belichtung roth unter Wärmeabgabe⁴⁾. Die rothe B-form wird beim Erhitzen wieder gelb. Aus Lösungen wird die gelbe Modifikation gefällt. Die specifischen Wärmen sind nach W. Schwarz⁵⁾: A 0,0422, B 0,0413.

Quecksilbersulfid. Das rothe Sulfid wird im Lichte schwarz, doch ist es durch Erwärmen nicht zurückzuverwandeln, im Gegentheil wird die Schwärzung dadurch befördert. Es spricht dies dafür, dass hier nicht, wie Berzelius annimmt, eine Polymerisation vorliegt, sondern chemische Zersetzung. Als weiteres, sehr erhebliches Moment hierfür ist anzuführen, dass die Umwandlung von einer Spur Feuchtigkeit abhängt, und dass dieselbe unter Säuregas nicht, unter Alkalien aber schneller erfolgt als unter Wasser⁶⁾.

Von organischen, durch das Licht polymerisirebaren Körpern seien erwähnt Rohrucker, Aldehyde, Alkohole, ungesättigte (nicht aber gesättigte) Kohlenwasserstoffe, einige Oele wie Terpentinöl, Leinöl.

Aus diesen Erscheinungen schliesst Roloff, dass die Wirkung des Lichtes eine andere sein muss als eine rein mechanische Erschütterung; denn die Wirkung der Erwärmung, die in einer solchen besteht, macht ja die physikalischen Lichtreaktionen grösstentheils wieder rückgängig; vielmehr muss ein Theil des Moleküls eine gewisse elektrische Polarität be-

1) Pedler, Chem. Soc. Journ. **1890**, 599.

2) Fabre, Ann. chim. phys. (6), **10**, 472.

3) Petersen, Zeitschr. physik. Ch. **8**, 612.

4) Weber, Pogg. Ann. **10**, 127.

5) W. Schwarz, Preisarbeit Göttingen 1892.

6) Heumann, Ber. **7**, 750, 1874.

sitzen, eine Vorstellung, die im wesentlichen der von Helmholtz¹⁾ geäusserten analog ist. Sind die Moleküle elektrisch polar, so müsste eine Erschütterung derselben zu elektrisch-magnetischen Wellen, also eventuell zu Lichtwellen Anlass geben. Diese Annahme ist schon mehrfach gemacht worden, um die Leuchterscheinungen zu erklären²⁾. Richarz³⁾ berechnete aus dieser Vorstellung für die Wasserstoffmoleküle die Entsendung ultravioletter Wellen, und Wiedemann fand bei der Berechnung der Strahlung von glühendem Natrium und Platin, dass die Emission nicht in reinen Aetherschwingungen besteht, sondern an die Periode der schwingenden Materie geknüpft ist.

Photographisch verwendbare chemische Reaktionen.

Für die Photographie kommen alle die Reaktionen in Frage, bei denen Stoffe so durch Licht verändert werden, dass sie infolge der Lichtwirkung ein Bild zu erzeugen vermögen. Dasselbe kann wie z. B. bei Chlorsilber-Eiweiss oder -Celloid direkt entstehen, oder muss z. B. bei den Bromsilber-Gelatine-Emulsionen erst entwickelt werden, d. h. es wird um das gebildete Subchlorid etc. unter Umwandlung desselben in Silber durch die Einwirkung des Entwicklers noch weiteres Silber ausgeschieden. Das Bild wird dadurch dem blossen Auge sichtbar, und zwar zeigt sich an den Stellen der stärksten Belichtung grössere Einwirkung und umgekehrt. Als Entwickler werden meist leicht oxydirbare organische Körper verwendet wie Pyrogallol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Amidophenole u. a. m.

Ueber den bei der Belichtung der Halogensilberverbindungen stattfindenden Vorgang ist man noch nicht vollständig im Klaren.

Nach A. Richardson⁴⁾ entwickelt Chlorsilber unter Wasser ozonhaltigen Sauerstoff neben Chlor, und zwar umsomehr Chlor, je weniger Wasser vorhanden war. Durch Chlorwasserstoff wird das Chlorsilber beständiger. Das von Licht geschwärzte Chlorsilber enthielt nach dem Trocknen keinen Sauerstoff, es ist also ein Subchlorid. H. B. Baker's⁵⁾ Versuche ergaben indes das Gegentheil, nämlich dass ein Oxychlorid vorliegt.

Ueber Veränderungen des Jodsilbers im Licht hat H. Scholl⁶⁾ bei der Untersuchung des Daguerre'schen Processes, bei welchem belichtetes Jodsilber durch Quecksilberdämpfe, die sich auf ihm anlegen, entwickelt wird, Beobachtungen angestellt. Reines Jodsilber erfährt im Lichte

1) Helmholtz, Wied. Ann. **48**, 389.

2) Wiedemann u. Schmidt, Wied. Ann. **56**, 201, 1895.

3) F. Richarz, Münchener Akad. Ber. **25**, 1, 1894.

4) A. Richardson, Chem. News. **63**, 244, 1891.

5) H. B. Baker, Journ. Chem. Soc. 728, 1892.

6) H. Scholl, Wied. Ann. **68**, 145, 1899.

eine Trübung. Dieselbe wird begünstigt durch die Anwesenheit des Luft-sauerstoffs. Es konnte aber nachgewiesen werden, dass kein Sauerstoff bei der Trübung gebunden wird, sondern dieser anscheinend nur als Kontaksubstanz wirkt, indem er abwechselnd Zersetzung und Neubildung des Jodsilbers hervorruft. Auch kann der Sauerstoff mit gleichem Erfolge durch Joddampf ersetzt werden. Befindet sich nun das Jodsilber auf einer Silberschicht, so geht der Process in der Weise vor sich, dass das Jod zu dem darunter liegenden Silber wandert und obenauf eine Silberschicht entsteht. Es kann also der Process aufgefasst werden als ein Wandern des Jods in der Fortpflanzungsrichtung des Lichtes.

Hierdurch sind auch die Wiener'schen Streifen erklärt, indem die Bäuche der stehenden Lichtwellen da sehr kräftig wirken, wo sie mit der Oberfläche der Jodsilberschicht zusammenfallen. „So erklärt sich, dass in der Tiefe der Jodsilberschicht keine Schwärzung eintritt. Im Innern der Schicht ist die Entwicklungsfähigkeit bedingt nicht durch die lokalen Werthe der Lichtintensität, sondern durch an der Oberfläche vorhandene.“

Im Gegensatze zu Scholl's Beobachtungen stehen die von Neuhauss¹⁾, nach dessen Versuchen die stehenden Lichtwellen in einem Eiweisskollodiumhäutchen sich thatsächlich durch Schwärzung in der Tiefe der Schicht bemerkbar machen.

In betreff der Theorien über die Lichtwirkung auf die photographische Platte seien folgende Arbeiten erwähnt:

- J. Precht: Neuere Untersuchungen über die Giltigkeit des Bunsen-Roscoe'schen Gesetzes bei Bromsilbergelatine. Arch. wiss. Phot. **1**, 11, 57, 189, 1899.
 B. A begg: Die Silberkeimtheorie des latenten Bildes. Ibid. **1**, 15, 1899. Eine Theorie der photographischen Entwicklung, **1**, 109, 1899.
 A. und L. Lumière u. A. Seyewitz: Ueber die Additionsprodukte, welche die Gruppen mit entwickelnden Eigenschaften mit Aminin und Phenolen bilden. Ibid. **1**, 64, 1899.
 R. Schaum: Ueber die Silberkeimwirkung beim Entwicklungsvorgang. Ibid. **1**, 64, 1899.
 V. Schumann: Zur Theorie des latenten Bildes. Ibid. **1**, 153, 1899.
 E. Englisch: Ueber die Wirkung intermittirender Beleuchtungen auf Bromsilbergelatine. Ibid. **1**, 117, 1899.

Unter Berücksichtigung der von Becquerel bereits 1839 nachgewiesenen elektrischen Ströme, die beim Belichten von Silberhalogenen auftreten, spricht sich H. Luggin²⁾ für die chemische Theorie des photographischen Processes aus.

Bei der Siedetemperatur der Luft bedürfen nach L. Lumière³⁾ Bromsilbergelatineplatten eine 350 bis 400 mal längere Belichtung als bei

1) Vgl. Neuhauss, Naturw. Rundsch. **14**, 495, 1899.

2) H. Luggin, Zeitschr. physik. Ch. **23**, 577, 1897.

3) L. Lumière, Compt. rend. **128**, 359, 549, 1899.

gewöhnlicher Temperatur. Die zu den Positivprocessen verwendeten Reaktionen des Lichtes auf Silbercitrat, Chromatgelatine und Ferrisalze bleiben bei der tieferen Temperatur in messbarer Zeit durch Licht aus. Die Erdalkalisulfide phosphoresciren bei tiefer Temperatur nicht. Dagegen werden sie durch Licht bei der tiefen Temperatur doch so erregt, dass sie beim späteren Erwärmen im Dunkeln leuchten.

Ueber die Lichtempfindlichkeit von Diazoverbindungen, besonders von Diazokarbazol haben O. Ruff und V. Stein¹⁾ gearbeitet.

Das Diazokarbazol aus 3-Amidokarbazol liefert mit Phenolen und Aminen gekuppelt, substantive, zum Theil sehr lichtechte Farbstoffe, die sich ihrer gedrückten, meist braunen oder violetten Nuancen halber zwar wenig zur praktischen Verwerthung in der Farbstofftechnik eignen, die aber besonders bei der Verwendung von Naphtolen, Kopien photographischer Bilder mit sehr hübschen Tönen geben. Setzt man nämlich Papier, welches mit einer Lösung von Diazokarbazol oberflächlich getränkt wurde, unter einem Diapositiv der Wirkung des Lichtes aus, so wurde das Diazokarbazol an den lichtdurchlässigen Stellen so zersetzt, dass es nicht mehr im stande ist, mit Phenolen oder Aminen zu kuppeln. An den von Licht nicht oder weniger berührten Punkten behält es aber diese Fähigkeit, und das Bild kann, nachdem es hinreichend kopirt ist, durch Einlegen in alkalische Naphtollösung in der gewünschten Nuance entwickelt und fixirt werden.

Der Gedanke, Diazoverbindungen zur Herstellung photographischer Papiere zu verwenden, kommt bereits in der Patentlitteratur im Jahre 1889 vor. Nach einer Beobachtung von A. Feer D.R.P. 53455 (1889) reagiren nämlich diazosulfonsaure Salze ($\text{RN}:\text{NSO}_3\text{Na}$) mit Phenolalkali oder freien aromatischen Aminen unter dem Einfluss von Sonnen- oder elektrischem Licht ganz allgemein so, dass der betreffende Azofarbstoff gebildet wird. Zur Erzeugung photographischer Bilder wird also das Papier mit einer gemischten Lösung aus diazosulfonsaurem Salz und Phenolalkali resp. einem Amin imprägnirt, im Dunkeln getrocknet und dann vom Negativ bedeckt, dem Lichte ausgesetzt; dadurch wird an den vom Lichte getroffenen Stellen ein unlöslicher Azofarbstoff gebildet; die löslichen Antheile können mit Wasser oder verdünnter Salzsäure ausgewaschen werden, wodurch das Bild dann fixirt wird. Dies Verfahren liefert im Gegensatz zu den vorher erwähnten negative Bilder.

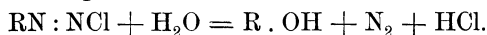
Green, Cross und Bevan²⁾ haben sich im Jahre 1890 ein Verfahren patentiren lassen, welches darauf beruht, dass die Diazoverbind-

1) O. Ruff u. V. Stein, Ber. **34**, 1658, 1901.

2) Green, Cross u. Bevan, Chem. News. **62**, 280, 1890.

ungen des Primulins resp. der Thioamidbasen, durch Licht derart zersetzt werden, dass sie nicht mehr zu kuppeln vermögen.

Andresen (Photograph. Korrespondenz 1895) hat für den gleichen Zweck die beiden Naphtylamine empfohlen, und zugleich gelang ihm der Nachweis, dass die Wirkung des Lichtes auf Diazverbindungen in ihrem chemischen Effekt derjenigen der Wärme entspricht und sich also durch die folgende Gleichung ausdrücken lässt



Die Versuche von Ruff und Stein ergaben, dass der Einfluss von Substituenten auf die Lichtempfindlichkeit des Diazobenzolchlorids durch negative Substituenten erhöht wird. Das Chlor verhält sich hierbei wie ein positiver Substituent — eine Beobachtung, die bei aromatischen Derivaten häufig gemacht wird¹⁾. Die negative Nitrogruppe wirkt von der o-Stellung aus am meisten die Empfindlichkeit verstärkend, weniger in der p-Stellung und weitaus am geringsten in der m-Stellung. Die positive Methylgruppe wirkt entsprechend schwächend am meisten in o- und p-Stellung, während die m-Verbindung am raschesten zersetzt wird. Weiterhin wächst die Lichtempfindlichkeit mit der Zahl der in den Kernen enthaltenen Atome.

Die Untersuchungen von E. Vogel²⁾ ergaben, dass die Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe im allgemeinen mit der Zahl der eingetretenen Halogenatome zunimmt und zwar im Verhältniss der Reihenfolge Cl, Br, J. Bezüglich der sensibilirenden Wirkung der Farbstoffe ergab sich, indem dieselben mit überschüssiger ammoniakalischer Silberlösung zum Baden empfindlicher Platten benutzt wurden, dass die Farbstoffe besser sensibiliren, welche weniger fluoresciren; auch wirken die lichtempfindlichen besser als die beständigen. Die Jodderivate wirken am besten. Die Arbeiten Vogel's haben zur Einführung von sog. orthochromatischen Platten geführt, d. h. solcher, die durch Zusatz von Farbstoffen, wie z. B. Eosin, Erythrosin auch für gelbe und grüne Strahlen und durch Zusatz von Cyanin und Chinolinroth auch für rothe Strahlen empfindlich gemacht werden.

Wie A. Garbasso³⁾ gefunden hat, zeigt das Nachtblau der Bad. Anilin- und Sodafabrik in merklichem Grade die Eigenschaften des Wiener'schen farbenempfindlichen Stoffes bei Belichtung unter verschiedenfarbigen Gläsern die Nuance des Glases wiederzugeben, eine Erscheinung, die sich auch bei belichteten Chlorsilber theilweise zeigt, wie schon von Seebeck festgestellt wurde.

1) F. Kehrman, Ber. **33**, 3066, 1900.

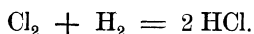
2) E. Vogel, Wied. Ann. **43**, 449, 1871.

3) A. Garbasso, Nuov. Cim. (4), **8**, 263, 1898.

Erwähnt sei noch, dass die Empfindlichkeit der Halogensilberplatten früher mit Hilfe des Warnerke-Sensitometers jetzt aber mit Scheiner's Sensitometer bestimmt wird. Bei letzterem wird die Platte unter einer rotirenden Scheibe mit 20 verschieden grossen Ausschnitten belichtet. Der kleinste Ausschnitt, von dem noch ein entwickelungsfähiges Bild entsteht, giebt den Grad Scheiner an.

Andere chemische Umsetzungen.

Es ist bereits das Chlorknallgas¹⁾ erwähnt worden, dessen Umsetzung durch die Einwirkung des Lichtes nach folgender Gleichung verläuft:



Ueber die Wirkung des Lichtes auf die Verbindung des Wasserstoffs mit Brom bei hohen Temperaturen haben H. G. Kastle und W. A. Beathy²⁾ Versuche angestellt und gefunden, dass bei 196° das Licht die Reaktion veranlasse, und dass die Grösse der Aenderung der Zeit der Lichtwirkung proportional ist.

Nach den Untersuchungen von Duclaux hatte sich bezüglich der Einwirkung der Sonnenstrahlen auf Oxalsäurelösungen ergeben, dass die Wärme hierbei eine zu vernachlässigende Rolle spielt; die zersetzende Wirkung ist hauptsächlich dem Einfluss der Lichtstrahlen zuzuschreiben. Ein von ihm konstruirtes Aktinometer, in dem die aus der Oxalsäure entwickelte Kohlensäuremenge gemessen wurde, diente zu diesen Untersuchungen, die ausserdem noch das Ergebniss zeigten, dass die aktinische Zerlegung nach einer Latenzzeit beim Beginn der Exposition nicht der Zeit proportional ist, sondern beschleunigt stattfindet.

Weitere Versuche sind von J. und Gabrielle Vallot³⁾ angestellt worden hinsichtlich des Einflusses verschiedener Temperaturen. Es zeigte sich hierbei noch, dass die Wärme, welche allein nur eine geringe zerlegende Wirkung besitzt, im Licht eine sehr bedeutende Kraft erlangt. So wurden in einer einfach der Sonne ausgesetzten Lösung nur 10% Oxalsäure zerlegt, während eine gleichzeitig exponirte Lösung, die aber künstlich auf einer 12° höheren Temperatur erhalten wurde, eine Zerlegung von 50% ergab.

Ueber die chemische Wirkung des Lichtes bei der gegenseitigen Zersetzung der Oxalsäure und des Eisenchlorids hat G. Lemoine⁴⁾ Untersuchungen angestellt. Eine Mischung dieser beiden zersetzt

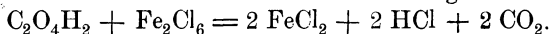
1) Vgl. hierzu: J. W. Meller u. E. J. Russel, Journ. Chem. Soc. London, **81**, 1272—1301, 1902.

2) H. G. Kastle u. W. A. Beatty, Amer. Chem. Soc. **20**, 159, 1898.

3) J. u. Gabrielle Vallot, Compt. rend. **125**, 857, 1897.

4) G. Lemoine, Ann. Chim. Phys. (7), **6**, 433, 1895.

sich sowohl im Lichte wie in der Wärme vollständig nach der Gleichung:



In einer engen Glasröhre, dem Sonnenlicht exponirt, giebt das Gemisch eine lebhaft Gasentwicklung. Im elektrischen Lichte wird die Reaktion bedeutend langsamer, so dass quantitative Messungen fast ausgeschlossen sind, und man für diese sich stets des Sonnenlichtes bedienen musste. Dass es sich hierbei nur um Lichtwirkungen und nicht um Wirkungen der Wärme handelt, wurde durch die Temperatur der reagirenden Gemische nachgewiesen. Dieselben wurden niemals über 51° warm, aber bei 51° wird im Dunkeln bei derselben Zeit Gas entwickelt. Die Zersetzung der Oxalsäure durch Eisenchlorid geht mit einer Wärmeentwicklung einher, die aber die Temperatur des Gemisches nur wenig steigert.

Folgende Beobachtungen wurden von G. Ciamician und P. Silber¹⁾ gemacht:

Aus Chinon und Alkohol bildet sich durch Einwirkung des Lichtes und nur des Lichtes allein, Hydrochinon und Aldehyd.

Mehrwerthige Alkohole lieferten zuckerartige Körper.

Die Lösungen wurden in Röhren oder zugeschmolzenen Flaschen der Lichtwirkung ausgesetzt. Vergleiche zwischen den Wirkungen verschiedener Lichtquellen und Strahlen wurden noch nicht ausgeführt.

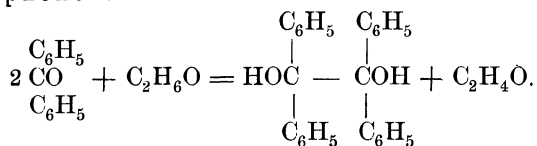
Glukose giebt mit Chinon Glykosan, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{COCHO}$.

Thymochinon und Alkohol geben Hydrothymochinon und Aldehyd.

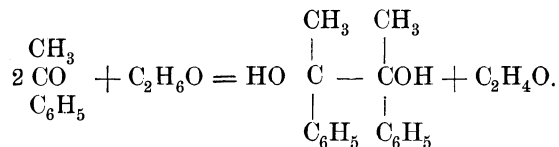
Phenanthrenchinon und Mannit wirken nur äusserst langsam auf einander ein.

Ketone und Aldehyde geben mit gewöhnlichem Alkohol Aldehyd- und Pinakonverbindungen, so bei:

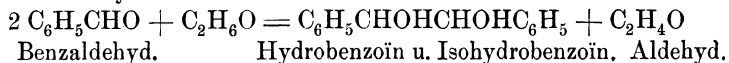
Benzophenon:



Acetophenon:



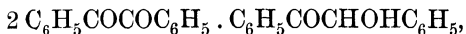
Benzaldehyd:



¹⁾ G. Ciamician u. P. Silber, Ber. **34**, 1530, 1901; **34**, 2040, 1901.

Benzoïn giebt ebenfalls Hydrobenzoïn und Aldehyd, neben sehr viel Harz.

Benzil giebt Benzil-Benzoïn:



was schon von Klinger¹⁾ beobachtet wurde.

Weiterhin untersuchten Ciamician und Silber²⁾ das Verhalten von alkoholischen Lösungen von Chinon, Benzophenon, Benzil, Vanillin und Nitrobenzaldehyd gegen mehr oder minder einfarbiges Licht, sowie das von o-Nitrosobenzoësäure in Paraldehyd.

E. P. Kohler³⁾ arbeitete über die Einwirkung des Lichtes auf die Cinnamylidenmalonsäure.

Erwähnt sei noch die Arbeit von O. Gros⁴⁾ über die Lichtempfindlichkeit des Fluoresceïns, seiner substituirten Derivate u. s. w., worin der Nachweis geführt wird, dass das Licht eine Beschleunigung bei der Oxydation der Leukobasen sowie bei der zersetzenden Oxydation der Farbstoffe selbst ausübt.

Einwirkung des Lichtes auf elektrisches Verhalten.

Die Wirkung des Lichtes beruht häufig in einer Umwandlung einer Modifikation in eine solche von grösserer elektrischen Leitfähigkeit⁵⁾. Bekanntlich zeigt Selen bei Belichtung eine grössere elektrische Leitfähigkeit als in nicht belichtetem Zustande. Aehnlich verhält sich gewöhnlicher krystallinischer Schwefel, wenn auch in viel geringerem Maasse. Dann weiterhin machen die ultravioletten und auch die Röntgenstrahlen, sowie die Becquerelstrahlen die Luft leitfähig.

Neben diesen vorübergehenden Umwandlungen giebt es aber auch dauernde. So verwandelt sich der gelbe Phosphor unter dem Einflusse des Lichtes in die rothe Modifikation, welche eine deutlich grössere Leitfähigkeit besitzt. Ebenso wird hierdurch das rothe amorphe, nicht leitende Selen krystallinisch und leitfähig, und das rothe, krystallinische, nicht leitende Quecksilbersulfid wird, schwarz amorph, aber auch dabei leitfähig.

Weiter weist Gibson auf das von Arrhenius erfundene Aktinometer hin, bei dem die elektrische Leitfähigkeit einer Silberhaloidschicht unter dem Einflusse des Lichtes erhöht wird. Goldoxyd und Silberoxyd entwickeln, dem Licht ausgesetzt, Sauerstoff, und es hinterbleiben die im

1) Klinger, Ber. **19**, 1864, 1886.

2) G. Ciamician u. P. Silber, Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5), **11**, II, 145, 1902.

3) E. P. Kohler, Amer. Chem. Soc. **28**, 233, 1902.

4) O. Gros, Zeitschr. physik. Ch. **37**, 157, 1900.

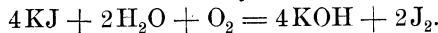
5) Vgl. hierzu J. Gibson, Zeitschr. physik. Ch. **23**, 349, 1897.

hohen Grade leitfähigen Metalle. Ebenso geht Hg_2O durch die Einwirkung des Lichts in Hg und HgO über, HgCl_2 in Hg und HgCl_2 .

PbO absorbiert unter dem Einflusse des Lichts Sauerstoff und bildet Mennige und Bleisuperoxyd, die die Elektrizität verhältnissmässig gut leiten. Ebenso ist MnO_2 ein Leiter der Elektrizität.

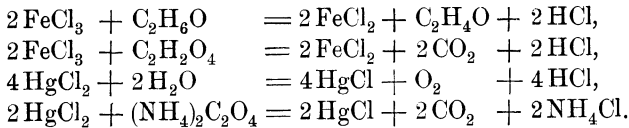
Chlorwasser, ein schlechter Leiter der Elektrizität, wird unter der Einwirkung von Salzen zu Salzsäure, einem in wässriger Lösung sehr gut leitenden Körper. Schweflige Säure giebt in wässriger Lösung ohne Luftsauerstoff durch Lichtwirkung Schwefelsäure und freien Schwefel.

Wohl nicht ganz so beweisend sind die Erscheinungen, dass Jodwasserstoffgas vollständig unverändert bleibt, so lange man es im Dunkeln aufbewahrt, aber im Sonnenlichte nach und nach vollständig zersetzt wird. Bei Ausschliessung von freiem Sauerstoff werden wässrige Lösungen von Jodwasserstoffsäure durch Sonnenlicht nicht zersetzt. Trockenes Jodkalium ist licht- und luftbeständig, feuchtes dagegen wird an der Luft und unter dem Einfluss des Lichts oxydirt:



Ebenso ist die Zersetzung der Salpetersäure kein überzeugendes Beispiel.

Von weiteren Reaktionen seien folgende Gleichungen gegeben:



Im allgemeinen kann man also abgesehen von einigen zweifelhaften Fällen mit Gibson übereinstimmen, dass die Wirkung des Lichtes dahin geht, möglichst gute Leiter für elektrische Ströme zu bilden.

Unter Benutzung der von H. Höfker¹⁾ ausgeführten Untersuchung über die Wärmeleitung der Dämpfe von Aminbasen stellte G. Bredig²⁾ gewisse Beziehungen zwischen der Wärmeleitung und der Ionenbewegung fest. Setzt man

$$\left. \begin{aligned} k &= \text{Wärmeleitungs-konstante (Luft} = 100) \\ L &= \text{mittlere Weglänge (Luft} = 100) \end{aligned} \right\} \text{nach Höfker,}$$

a = Kationenbeweglichkeit (Quecksilbereinheiten) nach Bredig,

so ergeben sich folgende Werthe:

	a.	L.	k.
Aethylamin,	46,8	46,9	58,4
Dimethylamin,	50,1	49,4	61,6
Propylamin,	40,1	36,8	52,6

1) H. Höfker, Diss. Jena 1892.

2) G. Bredig, Zeitschr. physik. Ch. **19**, 228, 1895; **23**, 545, 1897.

	a.	L.	k.
Trimethylamin,	47,0	40,0	57,1
Butylamin,	36,4	32,8	52,5
Diäthylamin,	36,1	33,1	52,6
Dipropylamin,	30,4	24,0	44,8
Triäthylamin,	32,6	25,0	46,8

Es lässt sich dabei folgende Gleichung aufstellen:

$$k = 23,4 + 0,747 a.$$

Weiterhin deht Bredig seine Untersuchungen auf die Wärmeleitung von Salzlösungen unter Benutzung der von G. Jäger¹⁾ gegebenen Daten aus.

Ist k' das Wärmeleitungsvermögen des Wassers,
 k das Wärmeleitungsvermögen der Lösung,
 p der Procentgehalt der Lösung an Salz,
 a eine für das Salz spezifische Konstante,

so ergibt sich nach Jäger

$$k = k' (1 - ap).$$

Setzt man $k' = 100$ und $p = 100$, so wird

$$k_{100} = 100 - a \cdot 10^4.$$

Ist m das Aequivalentgewicht des Salzes, so sei die „äquivalente Leitfähigkeit“ ν des gelösten Salzes defnirt durch den Ausdruck:

$$\nu = mk_{100} = (100 - a10^4) \cdot m.$$

Aus den Jäger'schen Daten ergibt sich nun folgende Tabelle:

	$a10^5$.	k_{100} .	m .	$\nu10^{-2}$.
KCl,	400	60,0	74,5	44,7
KNO ₃ ,	347	65,3	101	66,0
NaCl,	248	75,2	58,5	44,0
NaNO ₃ ,	235	76,5	85	65,0
$\frac{1}{2}$ SrCl ₂ ,	216	78,4	79,3	62,2
$\frac{1}{2}$ Sr(NO ₃) ₂ ,	214	78,6	105,8	83,1
$\frac{1}{2}$ MgCl ₂ ,	488	51,2	47,5	24,3
$\frac{1}{2}$ MgSO ₄ ,	144	85,6	60,0	51,4
$\frac{1}{2}$ ZnCl ₂ ,	473	52,7	68,0	35,9
$\frac{1}{2}$ ZnSO ₄ ,	275	72,5	80,5	58,4
$\frac{1}{2}$ CuSO ₄ ,	272	72,8	79,8	58,0
$(\frac{1}{2} H_2O,$	—	100,0	9,0	9,0)

Ordnet man die Werthe von ν nach Anionen und Kationen, so ergibt sich für die untersuchten Salze der an sich schon wahrscheinliche Satz:

„Die äquivalente Wärmeleitung ν ist eine additive Eigenschaft, wie die äquivalente elektrische Leitfähigkeit.“²⁾

1) G. Jäger, Ber. Wien. Akad. **99**, 1890.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **55**, 287.

Dieser Satz ergibt sich aus folgender Tabelle:

	ν für Chlorid.	ν für Chlorid.	Differenz $\text{NO}_3 - \text{Cl}$.
des Kaliums,	44,7	66,0	21,3
„ Natriums,	44,0	65,0	21,0
„ Strontiums,	62,2	83,1	20,9
	Chlorid.	Sulfat.	$\frac{1}{2}\text{SO}_4 - \text{Cl}$
des Magnesiums,	24,3	51,4	27,1
„ Zinks,	35,9	58,4	22,5.

Die letzte Kolonne zeigt genügende Uebereinstimmung.

Auffallend ist ferner, dass die Salze CuSO_4 und ZnSO_4 mit annähernd gleichen Aequivalentgewichten, elektrischen Ueberführungszahlen n und inneren Reibungskonstanten A_{II} ¹⁾ auch gleiche Wärmeleitung zeigen:

	ν .	n .	A_{II} .
ZnSO_4 ,	58,4	0,76	1,349
CuSO_4 ,	58,0	0,73	1,355

Zum Schlusse weist Bredig noch auf die Analogie, welche zwischen den Ueberführungserscheinungen bei elektrischen Potentialgefällen und dem Soret'schen Princip der Konzentrationsverschiebung bei Temperaturgefällen besteht.

Mit dem Namen Zeit- oder Lichthydrolyse bezeichnet F. Kohlrausch²⁾ die bei den Verbindungen $\text{H}_2\text{PtCl}_4\text{O}$, H_2PtCl_6 , $\text{H}_2\text{AuCl}_3\text{O}$, HAuCl_4 , sowie bei wässrigen Lösungen von SnCl_4 auftretende Erscheinung, dass deren Leitfähigkeit durch Belichtung entsprechend zunimmt, also die elektrolitische Dissociation eine grössere wird. So wuchs die Leitfähigkeit einer $\frac{n}{1000}$ $\text{H}_2\text{PtCl}_4\text{O}$ -Lösung in folgenden Werthen Δk

Lichtart	$10^7 \nu$	$10^7 \Delta k$
	1616	
weiss,		+ 159
	1775	
weiss,		+ 120
	1897	
gelb,		+ 30
	1927	
blau,		+ 66
	1993	
gelb,		+ 24
	2017	

1) J. Wagner, Zeitschr. physik. Ch. 5, 31, 1890.

2) F. Kohlrausch, Zeitschr. physik. Ch. 33, 257, 1900; vgl. auch J. Wagner, Zeitschr. physik. Ch. 28, 66, 1899.

Lichtart	$10^7\kappa$	$10^7\Delta\kappa$
roth,		+ 16
	2033	
blau,		+ 57
	2090	
roth,		+ 13
	2103	
gelb,		+ 16
	2119	
weiss,		+ 90
	2209	
ohne Glas,		+ 103
	2312	

Die Versuche wurden mit einer offenen elektrischen Bogenlampe in einem Abstände von etwa 30 cm ausgeführt. Die Belichtung dauerte eine Minute unter Einschiebung einer weissen, gelben, rothen Kupferoxydul- oder blauen Kobaltglasplatte. Der durch diese Platten nicht absorbirte Theil des Spektrums umfasste etwa die Wellenlänge: rothes Glas 600 bis 670, gelbes Glas 500 bis 650, blaues Glas 410—570 $\cdot 10^{-6}$ mm; dabei war letzteres Spektrum in bekannter Weise von minder hellen Theilen durchsetzt.

Die Lichthydrolyse nimmt also in der Reihenfolge weiss, blau, gelb, roth ab. Unter Berücksichtigung der durch die Wirkung des Tageslichts nothwendigen Korrekturen kommt von einer Belichtung durchschnittlich ein Zuwachs $\Delta\kappa$ des Leitvermögens:

$$10^7\Delta\kappa = \begin{array}{cccc} \text{weiss} & \text{blau} & \text{gelb} & \text{roth} \\ + 100 & + 56 & + 18 & + 11 \end{array}$$

Die Farbe der Lösung geht mit dem Steigen des Leitvermögens aus dem ursprünglichen hellen, eher ins Grünliche spiegelnden Gelb allmählig in ein lebhaftes Orange über. Ausserdem zeigten sich Fluorescenzerscheinungen oder vielmehr wolkenartige Bildungen entsprechend dem von Tyndall beschriebenen Auftreten in Gasgemischen.

Erwähnt sei, dass sich auch häufiger ein die Hydrolyse steigender Einfluss der Elektroden zeigte. Auch sei darauf hingewiesen, dass der Temperaturkoeffizient speciell von $\text{H}_2\text{PtCl}_4\text{O}$ nicht, wie es sonst bei den Säuren gegenüber den Salzen der Fall ist, verzögernd ansteigt, sondern sich entgegengesetzt also wie bei den Säuren verhält.

H. Buisson¹⁾ beobachtete durch Licht hervorgerufene Veränderungen der Oberflächen von Metallen. Eine Platte aus Zink oder aus Aluminium oder aus amalgamirtem Zink, die frisch gereinigt

2) H. Buisson, Compt. rend. **80**, 1298, 1900; Naturw. Rundsch. **15**, 427, 1900.

war, verliert vom Sonnenlicht beschienen ihre negative Elektrizität und zwar unmittelbar nach dem Abreiben sehr schnell, dann immer langsamer, bis die Wirkung ganz aufhört. Die Schnelligkeit der Abnahme hängt vom Gehalt des Lichts an ultravioletten Strahlen ab. Diese Aenderung der Lichtempfindlichkeit ist nicht die Wirkung einer Oxydation der Metalloberfläche, sondern eine Lichtwirkung, denn wenn man das gereinigte Metall mehrere Stunden in der Dunkelheit aufbewahrt, verhält es sich im Licht wie eine frische Platte. Andererseits verschwindet die durch das Licht hervorgerufene Vernichtung der Empfindlichkeit beim Aufenthalt in der Dunkelheit, nach welchem die Platte sich so verhält, als wäre sie niemals belichtet worden.

Auch die Potentialdifferenz zwischen zwei Metallen wird durch das Licht geändert. Verweilt eine Metallplatte eine längere Zeit im Dunkeln, so giebt sie mit einer andern Platte eine bestimmte Potentialdifferenz; belichtet man die Platte, so giebt sie eine andere Potentialdifferenz mit der andern Platte. Dieser neue Werth ändert sich anfangs schnell, dann langsam und geht schliesslich in den Werth vor der Belichtung über. Die meisten Metalle Al, Zn, Cu, Sn, Pb, Sb, Bi, Messing, amalgamirtes Zink sind nach der Belichtung elektronegativer, Platin hingegen wird positiver, bei Gold, Silber und Eisen lässt sich die Wirkung nur schlecht bestimmen.

Verschiedenheiten treten auf bei Bogenlicht gegenüber dem Sonnenlicht und hinsichtlich der nichtultravioletten Strahlen.

1) J. H. van't Hoff, *ibid.* **1**, 487, 1887; Sv. Arrhenius, *koninkl. Vetensk. Akadem. Vörhandl.* **1894**, 61.

VI.

Die Elektrizität in ihrem Verhältniss zu Zustandsänderungen und Reaktionen.

Allgemeines.

Wenn wir die Fortpflanzung des elektrischen Stromes in den Leitern erster Klasse als eine Fortbewegung der Elektronen anzusehen haben, so ist es schwer, diese Erscheinung des Wanderns der Elektronen als blosse Zustandsänderung anzusehen. Die Elektronen gehören zum Bestande der betreffenden Atome oder Moleküle, und eine Lostrennung ist wohl in demselben Sinne als eine chemische Reaktion anzusehen, wie etwa die Zerlegung von PCl_5 in PCl_3 und Cl_2 , oder von NH_4Cl in NH_3 und HCl .

Beim Aufhören der wirkenden Ursache kehren alle diese Reaktionen wieder zum Anfangszustande zurück, aber es ist nicht gerade derselbe Rest Cl_2 mit dem vorher mit ihm verbundenen PCl_3 in Reaktion getreten, sondern wahrscheinlich mit einem andern. Das Gleiche gilt für das Verhältniss zwischen Elektronen und Metallatomen, und dieselbe Erscheinung zeigt sich wohl bei allen Zustandsänderungen.

Wir sehen also auch bei diesem Vorgange wieder, wie schwer eigentlich eine Trennung von Zustandsänderungen und chemischen Reaktionen ist, dass es thatsächlich eine scharfe Grenze nicht giebt.

Diese Ausführungen zeigen, dass man den Stoff nicht eigentlich in Zustandsänderungen und chemische Reaktionen zergliedern kann und demgemäss ist auch vorher und nachstehend verfahren worden.

1. Unitarische und dualistische Hypothese über das Wesen der Elektrizität.

Dualistische Hypothese.

Nach der zuerst von Symmer im Jahre 1750 aufgestellten dualistischen Hypothese sind in jedem Körper im unelektrischen Zu-

stande die positive und die negative Elektrizität in gleicher Menge und in gleicher Vertheilung vorhanden und zwar zur „Nullelektrizität“ vereinigt. Durch besondere Einwirkungen, wie durch Reibung zweier Körper wird dann eine Trennung der beiden Elektrizitäten bewirkt, derart, dass der eine Körper die positive, der andere die negative Elektrizität aufnimmt.

Bei den leitenden Körpern würden sich die frei gewordenen Elektrizitäten über die ganze Oberfläche vertheilen, bei den Nichtleitern dagegen an einzelnen Theilen haften und erst allmählig zu den andern Molekülen, die vorher nicht elektrisirt worden waren, übergehen.

In den geschlossenen Leitern der Elektrizität fliesst dann ein positiver und ein negativer Strom in entgegengesetzter Richtung, die sich bei ihrem Zusammentreffen neutralisiren und Wärme liefern oder sonstige Arbeit verrichten können.

Unitarische Hypothese.

Diesen den Erfahrungen angepassten Anschauungen der dualistischen Hypothese gegenüber hat die zuerst von Franklin im Jahre 1747 vertretene unitarische Hypothese keinen leichten Stand; trotzdem scheint sie mir die einzig richtige zu sein, wenn auch nicht ganz in der Form, wie sie ursprünglich vertreten wurde.

Nach den bisher vertretenen Anschauungen dachte man sich jedes Körpermolekül als mit einer gewissen Menge Elektrizität versehen, die zu seinem natürlichen Bestand gehörte. Wurde dieselbe vermehrt, so war der betreffende Körper positiv geladen, und wurde dieselbe vermindert, so war er negativ geladen.

Es würde zu weit führen, alle die Ansichten hier vorzuführen, welche im Laufe der Zeit geäußert worden sind. Ich muss in dieser Hinsicht auf das Schlusskapitel des vierten Bandes der „Lehre von der Elektrizität“ von E. Wiedemann verweisen, wo alle diesbezüglichen Arbeiten ausführlich erörtert sind bis zum Jahre 1898 sowie auf die neueste Litteratur.

Meiner Ansicht nach besteht folgender Satz zu Recht:

Die Fortpflanzung des elektrischen Stromes besteht in dem Wandern von Elektronen von der Kathode nach der Anode.

Beweise hierfür sind folgende Thatsachen:

a) Nach den bisherigen Beobachtungen werden Elektronen nur von der Kathode aus fortgeschleudert, nicht aber von der Anode, entgegen der Annahme von W. Weber, dass der Strom von der Anode zur Kathode fliesst¹⁾.

¹⁾ Vgl. hierzu Bd. I, S. 14 u. f.

b) Bei entsprechender Anordnung der Versuche gelangt Wasser zuerst an der negativen Elektrode zum Sieden und dann erst in der positiven.

Nach einem Versuche von Bartoli¹⁾ kann man einen starken Platindraht als Anode und einen bis fast ans Ende mit Glas umgebenen dünnen Platindraht in eine fast zum Sieden erhitzte Schwefelsäure tauchen und beobachtet dann an dem dünnen Draht den Eintritt des Siedens. Am positiven Pol zeigt sich das Sieden erst bei stärkeren Strömen. Ein Strom, der an beiden Platinelektroden schon das Sieden hervorbringt, erzeugt dasselbe bei Austausch durch Eisenelektroden nur an der negativen.

Dies beweist also wiederum, dass die Wirkung an der Kathode eine zeitlich vorausgehende gegenüber der an der Anode ist. Da ein Theil der Bewegungsenergie der Elektronen bereits an der Kathode verbraucht wird, ist die Intensität der Bewegungsenergie der an der Anode eintretenden geringer und demgemäss ihre Wirkung schwächer.

c) Als ein weiterer Beweis kann die an die Erscheinungen der elektrischen Ueberführung der Flüssigkeiten sich anschliessende Bewegung von Theilchen gelten, welche in der Flüssigkeit vertheilt sind.

Derartige Beobachtungen sind speciell von Reuss, Faraday, Du Bois Reymond, Jürgensen und besonders auch von Quincke gemacht worden²⁾. Letzterer fand eine doppelte Bewegung der suspendirten Theilchen. In die Flüssigkeit eines horizontal liegenden Glasrohrs wurden einige Stärkekörnchen gebracht und dieselben durch Durchblasen von Luft durch das Glasrohr von etwa 0,4 mm Durchmesser aufgerührt. „Nachdem die Flüssigkeit das Rohr ganz erfüllt hatte, wurde es an seinem Ende durch Wachs geschlossen und durch Verbindung der eingeschmolzenen Platindrähte mit Konduktor und Reibzeug einer Elektrisirmaschine ein Strom durch das Wasser hindurch geleitet. Durch ein Mikroskop mit 30 facher Vergrößerung wurde bei langsamem Drehen der Scheibe der Maschine eine Bewegung der Stärkekörnchen an der Röhrenwand im Sinne des positiven, in der Mitte der Röhre im Sinne des negativen elektrischen Stromes beobachtet. Bei schnellerem Drehen, also stärkerer Intensität des elektrischen Stromes, bewegten sich die mittleren Theile schneller in letzterem Sinne, und mit ihnen bewegten sich im gleichen Sinne auch die grösseren Theilchen an der Wand, während die kleineren noch in der Richtung des positiven Stromes fortschritten. Endlich bei noch schnellerem Drehen wanderten alle Stärketheilchen im Sinne

1) Bartoli, Wied. Ann. Beibl. 1, 423, 1877; E. Wiedemann, Lehre von der Electricität. Bd. 2, 678, 1885.

2) Vgl. hierzu E. Wiedemann, Die Lehre von der Electricität. Bd. I, 1007 u. f. 1893.

des negativen elektrischen Stromes fort. Analog wirken auch einseitig gerichtete Induktionsströme und konstante galvanischen Ströme. Beim Durchleiten der Batterientladung durch die Röhre schreiten die Stärketheilchen erst ein wenig im Sinne des positiven Stromes fort, kehren dann plötzlich um und fließen schnell in der entgegengesetzten Richtung weiter.“

„Bei weiteren Röhren sind stärkere Stromintensitäten erforderlich, um alle Theilchen in demselben Sinne fortzutreiben; bei engeren Röhren tritt dies schon bei sehr schwachen Strömen ein.“

Es ergiebt sich also, dass in wässerigen Lösungen bei stärkeren Strömen die Wirkung der nach der positiven Elektrode wandernden Elektronen die des nach der negativen Elektrode fließenden Wassers überwiegt.

Die entgegengesetzt gerichtete Bewegung des Wassers findet später ihre Erklärung. Dagegen muss erwähnt werden, dass im Terpentinöl Schwefel wie im Wasser im Sinne des negativen Stromes wandert, alle andern untersuchten Stoffe, die sich im Wasser in der gleichen Richtung bewegen, wandern dagegen in Terpentinöl in der entgegengesetzten. Diesen Ausnahmen stehen dagegen wieder folgende Erscheinungen gegenüber: Terpentinöltröpfchen, Gasbläschen u. s. f. in gewöhnlichem Alkohol bewegen sich im Sinne des negativen Stromes, während wiederum bei Schwefelkohlenstoff Quarztheilchen oder Luftbläschen im Sinne des positiven Stromes in der Mitte und an der Wand in einer Glasröhre fortgeführt werden, in welcher sich der Schwefelkohlenstoff selbst in derselben Richtung fortbewegt.

d) Die Erscheinung der elektrischen Endosmose oder kataphorischen Wirkung des Stromes, nach welcher die durch eine poröse Wand getrennte Flüssigkeit nach der Kathode zu ansteigt, spricht ebenfalls für diese Ansicht.

Diese Verhältnisse wurden zuerst von Reuss in Moskau im Jahre 1807 entdeckt und später von Porret¹⁾ bestätigt. Die Erscheinungen waren folgende: „Gießt man in ein U-förmiges Rohr, dessen Biegung mit Thon, Watte, feinem Sand erfüllt ist, Wasser und senkt in beide Schenkel Elektroden von Platinblech, die mit den Polen einer starken Säule verbunden sind, so zersetzt sich das Wasser. Zugleich steigt es in dem Schenkel, welcher die negative Elektrode enthält, und sinkt in dem Schenkel, welcher die positive Elektrode enthält. Statt des Urohres kann man ein in zwei Hälften zerschnittenes Glas anwenden, welches nach Zwischenlegen einer Blase wieder zusammengekittet ist. — Mit besser leitenden Flüssigkeiten als Wasser, wie z. B. verdünnter Schwefelsäure, zeigt sich das Phänomen sehr viel schwächer, so dass man es früher nicht beobachten konnte.“

1) Vgl. G. Wiedemann, Die Lehre von der Electricität Bd. I, 993 f. 1893.

Enthält die poröse Wand lockere Theile, z. B. Thontheilchen, so werden sie mit dem Wasser in der Richtung des positiven Stromes fortgeführt. Diese Fortführung des Stromes ist zuerst von Becquerel beobachtet worden. Er senkte in ein Gefäss voll Wasser zwei Glasröhren, welche unten durch Korke mit feinen Oeffnungen geschlossen waren. In beide Röhren wurde fein vertheilter und befeuchteter Thon gethan und die Röhren mit Wasser gefüllt. Wurde mittelst Platinelektroden der Strom durch die Röhren und das Gefäss geleitet, so sank der Thon von der die positive Elektrode enthaltenden Röhre in das Gefäss nieder. Wurde das Wasser besser leitend gemacht, z. B. durch Zusatz von Säure, so trat die Erscheinung nicht ein.

Diese Erscheinungen wurden noch ausführlicher von G. Wiedemann¹⁾, von H. Hittorf²⁾, von Freund³⁾, H. Munck⁴⁾, Gore⁵⁾ Quincke⁶⁾, Engelmann⁷⁾ u. s. w. untersucht, indem genauere Beobachtungen über Stromintensität und Masse des bewegten Wassers angestellt wurden. Auch wurden von Quincke an Stelle der porösen Masse Kapillaren angewendet.

Aus den betreffenden Versuchen ergibt sich:

α) „Die Menge der in gleichen Zeiten durch die Thonwand übergeführten Flüssigkeit ist der Intensität des Stromes direkt proportional und unter sonst gleichen Bedingungen von der Oberfläche und Dicke der Thonwand unabhängig.“

β) „Im Vergleiche mit der durch den Strom gleichzeitig zersetzten Wassermenge ist die durch denselben Strom durch eine Wand von porösem Thon fortgeführte Menge Wasser sehr bedeutend. Letztere beträgt wohl das 500 bis 600fache der ersteren.“

γ) „Für Flüssigkeiten von verschiedener Leitfähigkeit ergibt sich kein so einfaches Gesetz, indes ist nach den Versuchen von G. Wiedemann bei verschiedenen konzentrirten Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd die Menge der übergeführten Flüssigkeit wenigstens nahe dem Salzgehalte umgekehrt proportional bezw. ihren spezifischen Widerständen direkt proportional.“

1) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **87**, 321, 1852.

2) H. Hittorf, Pogg. Ann. **98**, 8, 1856.

3) Freund, Wied. Ann. **7**, 59, 1879.

4) H. Munck, Du Bois u. Reicherts Archiv **1873**, Heft 3 u. 4; *ibid.* **1866**, 369.

5) Gore, Proc. Roy. Soc. **31**, 253, 1880; Beibl. **5**, 455.

6) F. Quincke, Pogg. Ann. **113**, 513, 1861.

7) Th. W. Engelmann, Arch. Nécol. **9**, 332, 1874.

δ) „Die Druckhöhen, bis zu welchen die Flüssigkeiten durch den galvanischen Strom ansteigen, sind der Intensität des Stromes direkt, der freien Oberfläche des Thoncylinders umgekehrt proportional.“

ε) „Die Druckhöhe ist der Dicke der Thonwände direkt proportional.“

Die drei letzten Sätze entsprechen den für die Kapillarität geltigen „Da man eine poröse Wand als ein System von Kapillarröhren betrachten kann, so muss, um gleiche Flüssigkeitsmengen hindurchzuführen, der hydrostatische Druck ihrer Oberfläche d. h. der Anzahl der Kapillarröhren umgekehrt, ihrer Dicke d. h. der Länge der Kapillarröhren direkt proportional sein.“ Endlich ist der zur Fortführung gleicher Flüssigkeitsmengen durch eine poröse Wand erforderliche hydrostatische Druck ihrer Zähigkeitskonstante proportional. Soll also der Druck der Kraft der elektrischen Ueberführung das Gleichgewicht halten, welche dem specifischen Widerstand der Lösungen nahezu entspricht, so müsste der letztere der Zähigkeit der Lösungen ebenfalls annähernd proportional sein. Da dieser Widerstand innerhalb enger Grenzen dem Salzgehalte der Lösungen umgekehrt proportional ist, ebenso wie die Zähigkeit der Lösungen, so ist also die Menge der elektrisch übergeführten Flüssigkeitsmengen bei Kupfervitriollösungen innerhalb enger Grenzen dem Salzgehalte umgekehrt proportional.“

Aus den bereits vorher ausführlicher berücksichtigten Untersuchungen von F. Quincke ergibt sich also folgendes:

„Es scheint hiernach das Wasser an der Röhrenwand in der Richtung der positiven Elektrizität fortgeführt zu werden und sodann durch die Mitte der Röhre zurückzuströmen; die in demselben suspendirten Theilchen (Stärke) scheinen aber überall einen Antrieb in der Richtung des negativen Stromes der Elektrizität zu erhalten. Bei schwachen Strömen reisst das Wasser die im entgegengesetzten Sinne angetriebenen Theilchen an den Wänden des Rohres mit sich fort; in der Mitte desselben ist die Bewegung des Wassers der der Theilchen gleichgerichtet und beide addiren sich. So zeigt sich ein Doppelstrom der Theilchen. Bei stärkeren Strömen wächst infolge der Reibung an den Wänden die Geschwindigkeit des Wassers nicht verhältnissmässig, wohl aber die der suspendirten Theilchen, so dass sie sich daselbst schneller im Sinne des negativen Stromes bewegen, als das Wasser im entgegengesetzten Sinne. Die Bewegungsrichtung der Theilchen ist deshalb an allen Stellen der Röhre die gleiche, im Sinne des negativen Stromes nur ist sie an den Wänden langsamer. Da grössere Theilchen im Verhältniss zu ihrer Masse eine kleinere Reibung am Wasser besitzen als kleinere, so schreiten bei gewissen Stromintensitäten erstere schon gegen die Richtung des Wasserstromes vor, während letztere noch von demselben mitgerissen werden. Bei Anwendung von

verschiedenen fein vertheilten Substanzen in Terpentinöl ist alles ungeändert bis auf die Bewegungsrichtungen.“

Es sei noch erwähnt, dass H. v. Helmholtz¹⁾ über die elektrische Endosmose Betrachtungen angestellt hat, die sich aber auf andere Voraussetzungen beziehen. Hierbei wird die positive Ladung zu Grunde gelegt, welche die Wandschicht der Flüssigkeit durch Kontakt mit der Wand erfährt. Als Endergebniss erhielt er die Gleichungen für Röhren, die dem Poiseuille'schen Gesetze folgen.

$$U = \frac{wJ(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi k^2}, \quad V = \frac{wP(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi k^2}$$

und hieraus

$$\frac{U}{J} = \frac{V}{P}$$

Hierin bedeuten:

U die durch ein cylindrisches Kapillarrohr von einem Strome J fortgeführte Menge einer inkompressibelen Flüssigkeit.

V die Potentialdifferenz, die beim Durchgiessen der Flüssigkeit durch die Röhre durch einen Druck P erzeugt wird.

$\varphi_i - \varphi_a$ ist als das elektrische Moment der Doppelschicht anzusehen. w ist der spezifische Widerstand der Flüssigkeit.

Die Richtigkeit der obigen Gleichung ist durch die Versuche von Saxén²⁾ bestätigt worden, die er mit Lösungen von Zinksulfat-, Kupfer- und Kadmiumsulfat angestellt hat. Doch muss bemerkt werden, dass dies keinen Beweis für die Voraussetzungen bildet, unter denen dieselbe abgeleitet ist; vielmehr wird man unter andern Voraussetzungen zu derselben Abhängigkeit der betreffenden Grössen gelangen.

e) Die Beobachtung von Volta bezw. Ritter, dass das in einer U-Röhre befindliche Quecksilber, über welches man auf beiden Seiten eine leitende Flüssigkeit schichtet, und in die man Elektroden eintaucht, beim Stromschluss nach der Seite der Kathode stark ansteigt.

Diese Beobachtung, welche auch bei Dewar's Kapillarelektrometer eine Verwendung gefunden hat, lässt sich dadurch erklären, dass an der der Kathode zugewandten Quecksilberoberfläche eine Anode entsteht, die sich mit Quecksilberoxyd bedeckt. Die von der Kathode ausgehenden Elektronen gehen entsprechend der nachher bei der Besprechung der Leitung in Elektrolyten zu entwickelnden Anschauung nach dem Quecksilber, vereinigen sich dort mit den ihrer Elektronen beraubten Quecksilberatomen, bezw. verdrängen noch vorhandene in Folge ihrer lebendigen Kraft. Die Elektronen bewegen sich nun im Quecksilber rascher fort als

1) H. v. Helmholtz, Wied. Ann. 7, 351, 1879.

2) Saxén, Wied. Ann. 47, 46, 1892.

in den Elektrolyten. Es werden also immer einzelne da sein, welche frei von Elektronen sind, und auf diese üben die neu ankommenden Elektronen eine Anziehung aus, daher bewegt sich das Quecksilber nach der Kathode zu, d. h. es sucht seine durch die Ausscheidung von Quecksilberoxyd verkleinerte Oberfläche zu vergrössern und damit den Elektronen noch eine Gelegenheit zu geben, an die freien Quecksilberatome heranzukommen, eine Erscheinung, die wir auch beim Kapillarelektrometer beobachten.

Dass thatsächlich von Elektronen befreite Hg-Atome vorhanden sind, beweist ihre Oxydation; denn dieselbe würde nicht stattfinden, so lange das Quecksilberatom mit den Elektronen verbunden ist. Erst nach Abstossung desselben auf das nächste Quecksilberatom wird die Vereinigung mit Sauerstoff möglich.

Der Unterschied zwischen dem vom Strom durchflossenen und dem vom Strom nicht durchflossenen Quecksilber ist der, dass ersteres geladen ist, wenn auch nur vorübergehend, letzteres aber nicht, d. h. bei dem vom Strom durchflossenen wandern die in den Valenzecken angehäuften Aethertheilchen, die Elektronen, in dem andern dagegen sind dieselben überhaupt nicht in Erregung oder nur in gewissem Grade. Bei elektrisch erregten Quecksilberatomen findet ein fortwährender Bindungswechsel, Anlagerung und Trennung, statt. In der That müssen wir ja für den flüssigen Zustand des Quecksilbers eine theilweise vorhandene Doppelatomigkeit des Moleküls annehmen.

f) Wie die Erfahrung lehrt, werden bei dem elektrischen Lichtbogen Kohlentheilchen von dem negativen Pole weggerissen und theilweise nach dem positiven Pole übergeführt.

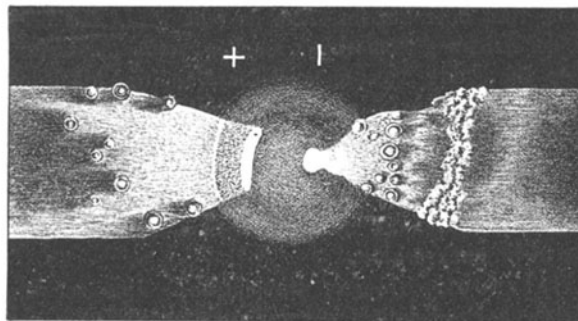


Fig. 63.

Vorstehende Fig. 63 gibt diese Erscheinung wieder. Dieselbe ist mit Erlaubniss der Verlagsfirma aus „Elementare Vorlesungen über Elektri-

cität und Magnetismus“ von S. P. Thompson, übersetzt von B. Himstedt, Laupp'sche Buchhandlung, Tübingen, 1887, entnommen. Auch diese Erscheinung scheint für das Bestreben der Anodentheilchen zu sprechen, dem negativen Strom, d. h. also den ankommenden Elektronen eine möglichst grosse Oberfläche darzubieten.

Bei der Betrachtung der von O. Lehmann in seinem Buche über Elektrizität und Licht mitgetheilten Lichterscheinungen, die an verschiedenen gestalteten Elektroden beobachtet wurden, könnte man ebenfalls versucht sein, ein solches Bestreben für die Anodenoberfläche anzunehmen.

g) Weiterhin sprechen für die Ansicht der unitarischen negativen Stromleitung die an der Kathode stattfindenden Metallzerstäubungen, bezw. die an vom Strom durchflossenen Drähten vorkommenden. Das Gleiche gilt für die Beobachtung von Lecoq de Boisbaudran¹⁾, wonach bei Funkenbildung in Lösungen ebenso wie von festen Substanzen diese die negative Elektrode bilden müssen. Eine noch unerklärliche Ausnahme machen die Aluminiumsalze.

Meines Erachtens stehen diese Beobachtungen nicht den an den Kohlelektroden gemachten entgegen. Auch hier handelt es sich um möglichste Oberflächenvergrößerung. Es ist dasselbe Bild wie bei der später folgenden Abbildung bei Besprechung des Kapillarelektrometers. Die rasch von der Kathode fortgeschleuderten Elektronen suchen einen gangbaren Weg.

Erwähnt sei, dass folgende von A. Foeppl²⁾ angestellten und von E. L. Nichols und W. S. Franklin³⁾ wiederholten Versuche gegen die unitarische Leitung des elektrischen Stromes sprechen sollen. Es wurde der Versuch gemacht, ob ein galvanischer Strom, der durch eine Spule geht, auf eine Magnethadel verschieden wirkt, je nachdem die Spule ruht oder um ihre Axe gedreht wird. Hierbei müsste sich ein Einfluss der Drehung bemerkbar machen, wenn der elektrische Strom eine einseitige Bewegung von unendlicher Geschwindigkeit sei. Obwohl die Drehungen auf 380 in der Sekunde gesteigert wurden, konnte ein Einfluss nicht beobachtet werden. Ist also der elektrische Strom eine einseitige Bewegung, so muss er eine Geschwindigkeit besitzen, die grösser ist als 90×10^9 cm.

Weiterhin ist noch nach der unitarischen Theorie der Galvanotropismus nicht ganz erklärt.

Unter Galvanotropismus versteht man eine zuerst von Verworn beschriebene Erscheinung, die auf der Ueberführung von Infusorien

¹⁾ Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **76**, 1163, 1873; H. Kayser, *Handbuch der Spektroskopie*. Bd. I, 220, 1900, Leipzig Hirzel.

²⁾ A. Foeppl, Wied. Ann. **27**, 410, 1887.

³⁾ E. L. Nichols u. W. S. Franklin, Amer. Journ. of Sc. (3), **37**, 103, 1889.

nach der Kathode beruht, wenn man einen schwachen elektrischen Strom durch die Flüssigkeit hindurchschickt. Diese Erscheinung konnte entweder durch eine direkte Wirkung des Stromes oder eine durch die Zersetzungsprodukte chemotaktische sein. Durch eine besondere Versuchsanordnung entschied H. Mouton¹⁾ die Frage dahin, dass eine direkte Stromwirkung vorliegt. Er stellte sich einen 30 cm langen und 3 mm breiten Trog aus zusammengekitteten Glasstreifen her, umgab einen Theil desselben mit Stanniolpapier, welches die eine Elektrode a B a (Fig. 64) bildete, während die andere A gleichfalls aus Stanniol bestand.

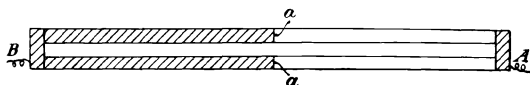


Fig. 64.

„In den Trog wurde paramecienhaltiges Wasser gebracht und zunächst dadurch, dass man A als Kathode nahm, alle Infusorien hier angesammelt. Wurde dann der Strom umgekehrt, so stürzten sich die Paramecien nach B; sowie sie aber die Punkte a überschritten hatten und in den durch den Metallstreifen geschützten Raum kamen, hörte die gerichtete Bewegung auf, und sie wanderten nach allen Richtungen. Aus der Mündung bei a konnten sie nicht heraus, da sie sofort wieder in den geschützten Raum schwammen, dort sich ansammelten und gleichmässig vertheilten. Bei Umkehrung des Stromes wurden die innerhalb des Metallstreifens befindlichen Infusorien nicht beeinflusst, aber die in der Nähe von a wurden gerichtet und schwammen nach A.“

Erwähnt sei hier noch die Beobachtung, dass ein Fisch nach Durchgang des Stromes durch Wasser sich mit dem Kopfe nach dem negativen Pol richtet, so dass also der Strom am Kopfe eintreten kann und am Schwanze austritt.

2. Elektronen.

Die Elektronen können als die in den Aushöhlungen der Valenzecken vorhandenen, kondensirten oder nicht kondensirten Aethertheilchen angesehen werden, die für jede in Frage kommende Valenz die gleiche Grösse besitzen. Sie sind vielleicht nur an den freien Hauptvalenzen der bei der Elektrolyse an der Kathode auszuscheidenden Kationen, nicht aber bei den Anionen als vorhanden anzusehen.

1) H. Mouton, Naturw. Rundsch. **14**, 427, 1809.

Beweise hierfür sind folgende Thatsachen:

a) Nach dem Faraday'schen Gesetze werden durch gleich grosse Elektrizitätsmengen gleiche Aequivalente der verschiedenen Stoffe ausgeschieden.

Wie schon H. v. Helmholtz¹⁾ ausführte, ergibt sich hieraus, „dass jede Valenzstelle jedes Elementes immer mit einem ganzen Aequivalent, sei es positiver, sei es negativer Elektrizität geladen sei, und dass die Grösse dieser elektrischen Aequivalente ebenso unabhängig von dem Stoffe ist, mit dem sie sich verbinden, wie die Atomgewichte der einzelnen chemischen Elemente unabhängig sind von den Verbindungen, die sie eingehen, gerade so, als wäre die Elektrizität selbst in Atome getheilt.“

Indem wir für jede Valenzecke, die hier in Frage kommt, das Vorhandensein einer gleich grossen Aushöhlung annehmen, die mit Aether erfüllt ist und deren Konstanz durch die gleiche Grösse des zugestandenen Raumes bedingt ist, haben wir schon von vornherein dieser aus dem Faraday'schen Gesetze abgeleiteten Forderung genügt.

b) Ein indirekter Beweis dafür, dass nur die freien Hauptvalenzen der Kationen hinsichtlich des Vorhandenseins von Elektronen in Frage kommen, nicht aber die der Anionen ergibt sich daraus, dass zunächst sonst kein unterscheidendes Merkmal für Anion und Kation vorhanden sein würde, zweitens daraus, dass nur von der Kathode aus die Elektronen wandern, nicht aber von der Anode.

Die elektrolytische Dissociation besteht also, wie schon früher ausgeführt wurde, in einer Trennung der Ionen in Bezug auf ihre Gravitoaffinität, nicht aber hinsichtlich ihrer Elektroaffinität. Es ist mithin eine kleine räumliche Trennung vorhanden, die durch die Bewegungseinflüsse des Lösungsmittels bewirkt wird. Dagegen sind Kation, Elektron und Anion in einem Spannungsverhältnisse, das den Zusammenhalt bedingt²⁾.

In wie weit der Elektronenäther als condensirt oder in seiner Form nur durch die Form der Valenzaushöhlung des Kations bzw. auch die Abrundung der Valenzecke des Anions bedingt ist, muss vorerst dahingestellt bleiben. Weitere Fortschritte in der Erkenntniss durch Ableitung aus den Ergebnissen der Experimente müssen und dürfen jedoch von der Zukunft erhofft werden.

Ich für meinen Theil möchte, obgleich das Verständniss durch diese Hypothese erschwert wird, vorerst von einer Annahme condensirten Aethers für die Elektronen absehen; die Idee der Kondensation widerspricht meines Erachtens den Vorstellungen, die wir uns vom Aether machen müssen. Es ist vielleicht vorzuziehen, die Elektronen als bestimmte

1) H. v. Helmholtz, Wissenschaftliche Abhandlungen Bd. 3, S. 97, 1895.

2) Vgl. Bd. I, S. 125—127.

Aethermengen anzusehen, die in inniger Beziehung zu den Valenzen stehen infolge der diesbezüglichen Formen der Valenzen sowie infolge der entsprechenden Atom- und Molekularbewegungen.

Mit dieser Theorie habe ich mich nicht allzuweit von der Anschauung Faraday's entfernt, der ebenfalls annahm, dass die elektrischen Zustände durch besonders geartete Veränderungen der Moleküle oder durch solche des sie umgebenden Aethers veranlasst sind. Die von mir gegebenen Ausführungen sind nur den heutigen Anschauungen entsprechend modificirt und präcisirt. In den folgenden Kapiteln soll der Versuch gemacht werden, sie auf möglichst viele elektrische Erscheinungen zu übertragen, und wird dies der Prüfstein sein, ob die Theorie den Erwartungen gerecht wird.

3. Stromstärke, Widerstand und elektromotorische Kraft.

Ohm'sches Gesetz.

Das Ohm'sche Gesetz besagt, dass die Stromstärke J gleich ist dem Quotienten aus der Potentialdifferenz E durch den Widerstand R .

$$J = \frac{E}{R}; \text{ Ampère} = \frac{\text{Volt}}{\text{Ohm}}.$$

Dieses Verhältniss der drei Grössen Stromstärke, Potentialdifferenz oder elektromotorische Kraft und Widerstand bildet die Grundlage der gesammten Elektrizitätslehre. Trotz der einfachen Beziehungen, die in der obigen Gleichung ihren Ausdruck finden, ist das Ohm'sche Gesetz durchaus nicht so leicht begreifbar, als es auf den ersten Anblick erscheinen möchte. Eine ausführliche Betrachtung hierüber ist von J. Stark¹⁾ angestellt worden, welche nachstehend wiedergegeben werden soll, um zu zeigen, dass es zum richtigen Verständniss des Gesetzes erst einer eingehenden Betrachtung bedarf. Die Untersuchungen Stark's fussen auf der dualistischen Theorie, doch ist dies für die Gesamtauffassung von keiner wesentlichen Bedeutung.

Grundgedanke des Gesetzes.

„Aus dem Ohm'schen Gesetz in seiner gewöhnlichen Form ist ein Grundgedanke nicht ohne weiteres ersichtlich. Das Gesetz lässt sich indes ohne Schwierigkeit aus dem Gedanken herleiten, dass die Geschwindigkeit der Ionen im elektrischen Strome proportional der sie treibenden Kraft sei. Umgekehrt lässt sich dieser Gedanke aus dem Gesetze in seiner gewöhnlichen Form durch mathematische Umformung gewinnen. Wir sind darum berechtigt, folgenden Satz als Grundgedanken

1) J. Stark, Drude's Ann. (4), 5, 89, 793, 1901; Naturw. Rundsch. 16, 497, 1901.

des Ohm'schen Gesetzes zu bezeichnen: Die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen im elektrischen Strome sind proportional der örtlichen Kraft. Die Geschwindigkeit der Ionen in einem Punkte ist lediglich bestimmt durch die an diesem Punkte herrschende Kraft, nicht durch die Kraft an vorausgehenden Punkten oder durch den bereits zurückgelegten Weg, wie bei der in der Luft fallenden Kugel. Aus der Proportionalität zwischen Ionengeschwindigkeit und Kraft ist zu schliessen, dass die Ionen auf ihrer Bewegung in festen und flüssigen Leitern grosse Reibung oder grossen Widerstand erfahren.“

Ableitung der verschiedenen Formen des Gesetzes.

„Es sei V_p bzw. V_n die Geschwindigkeit der positiven bzw. negativen Ionen, X sei die sie treibende Kraft. Nach dem Grundgedanken des Ohm'schen Gesetzes gilt dann:

$$V_p = v_p \cdot X \text{ und } V_n = v_n \cdot X.$$

v_p und v_n sind Proportionalitätskonstanten, es sind die Geschwindigkeiten unter der Kraft Eins; sie sollen darum spezifische Ionengeschwindigkeiten (Beweglichkeiten) heissen. Ihr Werth bestimmt sich nach der Art des Ions und des Mediums, in dem sich dieses bewegt.“

„Es sei I_p die Stromstärke der positiven, I_n der negativen Ionen, $I_g = I_p + I_n$ die Gesamtstromstärke in einem linearen Leiter von der Richtung x und dem Querschnitt Eins; n_p sei die positive Ionisation, die Zahl der positiven Ionen in der Volumeinheit, n_n die negative Ionisation, E die Ladung des Ions. Es gilt dann:

$$\begin{aligned} I_p &= n_p E \cdot V_p = n_p E v_p X, \\ I_n &= n_n E \cdot V_n = n_n E v_n X, \\ I_g &= E (n_p \cdot v_p + n_n v_n) X. \end{aligned}$$

„Die Kraft X , welche die positiven und die negativen Ionen in entgegengesetzter Richtung in Bewegung setzt, heisse elektrische Triebkraft, unterschieden von der weiter unten definirten elektromotorischen Kraft. Sie wurde zerlegt in zwei Theile, einen Theil, der herrührt von der Vertheilung elektrischer Spannung (V), und einen Theil, der in dem betrachteten Leiterquerschnitt auf Grund besonderer Verhältnisse unabhängig von einer ausser ihm liegenden Stromquelle sitzt, wie z. B. in der Grenzfläche eines Metalles und eines Elektrolyten. Der erste Theil ist gleich $-\frac{dV}{dx}$, der zweite sei mit e_i bezeichnet; beide stellen eine Kraft dar auf die Einheit der elektrischen Ladung. $-\frac{dV}{dx}$ ist für die positiven Ionen ebenso gross wie für die negativen; das Gleiche wurde für e_i angenommen. Bei Einführung dieser Bezeichnungen nimmt das Ohm'sche Gesetz folgende Form an:

$$I_g = -E (n_p v_p + n_n v_n) \left[\frac{dV}{dx} - e_i \right].$$

Diese heisse das Ohm'sche Differentialgesetz. Es gilt für den einzelnen Querschnitt des durchströmten Leiters. Aus ihm lässt sich für ein Leiterstück und für den ganzen Stromkreis das Ohm'sche Gesetz in seiner gewöhnlichen Form ableiten. Wir setzen $\lambda = E (n_p v_p + n_n v_n)$, nennen λ die spezifische Leitfähigkeit, multipliciren beide Seiten des Ohm'schen Differentialgesetzes mit dx und integriren über das Leiterstück zwischen den Querschnitten x_1 und x_2 . Wir erhalten dann:

$$I_g \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\lambda} = (V_1 - V_2) - \int_{x_1}^{x_2} e_i dx.$$

„Wir setzen $\int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{\lambda} = r$, wo r den Widerstand zwischen x_1 und x_2

bedeutet, setzen das Integral $\int_{x_1}^{x_2} e_i dx = E_i$ und nennen diese Grösse innere elektromotorische Kraft. Wir erhalten dann:

$$I_g = \frac{(V_1 - V_2) - E_i}{r}.$$

Diese Form heisse das Ohm'sche Integralgesetz. Dies ist die gewöhnliche Form des Ohm'schen Gesetzes. Enthält das Leiterstück (x_1, x_2) keine innere elektromotorische Kraft, so ist noch einfacher

$$I_g = \frac{V_1 - V_2}{r}.$$

Durch Integration über den ganzen Stromkreis erhält man das Ohm'sche Integralgesetz für diesen in folgender Form:

$$I_g = \frac{\sum E_i}{\sum r}.$$

Hierin bedeutet $\sum E_i$ die Summe aller inneren elektromotorischen Kräfte, $\sum r$ die Summe aller Widerstände des Stromkreises.“

Widerstand und elektromotorische Kraft.

„Die Stromstärke stellt die Summe aus der positiven und negativen Elektrizitätsmenge dar, welche in der Zeiteinheit durch einen Querschnitt des Stromkreises fliesst. Diese Definition ist verständlich und allgemein bekannt.“

„Der elektrische Widerstand wird gewöhnlich als etwas leicht Begreifliches angesehen. In Wirklichkeit ist er eine verwickelte Grösse und

entbehrt der Anschaulichkeit. Es wurde oben gesetzt $r = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\lambda}$; ist der Querschnitt nicht Eins, wie angenommen wurde, sondern q , so gilt $r = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\lambda q}$. Sind q und λ räumlich konstant, so gilt $r = \frac{(x_2 - x_1)}{\lambda q}$, oder, wenn die Länge des Leiterstückes $(x_2 - x_1) = l$ gesetzt wird,

$$r = \frac{l}{\lambda q}.$$

„Anschaulicher als der Widerstand ist die spezifische Leitfähigkeit λ . Es wurde gesetzt $\lambda = \varepsilon (n_p v_p + n_n v_n)$; sind in dem betrachteten Leiter-element gleich viele positive und negative Ionen vorhanden ($n_p = n_n = n$), was in der Regel zutrifft, so gilt:

$$\lambda = n \varepsilon (v_p + v_n)$$

„Demgemäss ist die spezifische Leitfähigkeit proportional der Ionisation, der Ionenladung und der Summe der spezifischen Ionengeschwindigkeiten.“

„Die meiste Unklarheit herrscht in der Regel über den Begriff der elektromotorischen Kraft. Verführt durch den unglücklich gewählten Namen hält man sie häufig für eine Kraft, welche Elektrizität in Bewegung setzt. In Wirklichkeit aber ist sie gar keine Kraft, sondern eine Energiedifferenz.

„Die Grösse e_i wurde immer elektrische Triebkraft genannt. Sie stellt in der That eine Kraft dar und zwar eine Kraft auf die Einheit der elektrischen Ladung. Das Produkt $e_i dx$ ist darum eine Arbeit oder Energie und ebenso das Integral $\int e_i dx$. Die elektromotorische Kraft E_i wurde gleich dem bestimmten Integral gesetzt; sie ist dann eine Energie, eine Arbeit zu leisten an der Einheit der elektrischen Ladung. Sie ist enthalten in dem betrachteten Leiterstück; sie ist nicht gerechnet von einem absoluten Nullpunkt, sondern sie ist eine Differenz zweier absoluten Werthe.“

„Die inneren elektromotorischen Kräfte drücken wir sachgemäss durch Spannungsdifferenzen aus; diese stellen ja ebenfalls Energiedifferenzen, bezogen auf die Ladungseinheit, dar. Durch Kompensation mit einer Spannungsdifferenz können wir die Grösse einer inneren elektromotorischen Kraft ermitteln. Unbekannt bleiben aber dabei die Werthe der entsprechenden inneren Triebkraft; diese entzieht sich in den meisten Fällen der Messung und Berechnung.“

Giltigkeitsgrenze des Gesetzes.

„Das Ohm'sche Gesetz ist experimentell gefunden und experimentell erwiesen worden. Es gilt nur so weit, als es bereits experimentell bestätigt wurde, und das geschah für feste und flüssige Leiter. Für eine neue Art von Stromleitern, so für ionisirte Gase, muss es neu geprüft werden.“

Man hat das Ohm'sche Gesetz für feste und flüssige Leiter zumeist in der Form

$$I_g = \frac{V_1 - V_2}{r}$$

geprüft und bestätigt gefunden; man hat das Gleiche auch für Gase gethan und hat Abweichungen von dieser Formel gefunden. Doch eignet sich für Gase diese Formel nicht als Grundlage zur Prüfung des Ohm'schen Gesetzes. Es verändert nämlich ein elektrischer Strom das von ihm durchflossene Gas in der Regel beträchtlich, er verändert den Widerstand und entwickelt unter Umständen innere elektromotorische Kräfte.

Man müsste dann in der allgemeinen Formel $I_g = \frac{(V_1 - V_2) - E_i}{r}$ sowohl E_i wie r als Funktion von I_g ansehen. Dann aber gestaltet sich die Prüfung des Gesetzes sehr schwierig.“

„Man geht für den angestrebten Zweck besser auf die Differentialform, auf den Grundgedanken des Ohm'schen Gesetzes zurück. Die Frage nach dessen Giltigkeit fällt dann zusammen mit der Frage: Sind die Geschwindigkeiten der Ionen durchweg proportional der örtlichen Kraft?

„Nehmen wir an, die Ionen erfahren in einem durchströmenden Leiter nur einen geringen Widerstand; sie sollen eine beträchtliche Wegstrecke zurücklegen können, ohne mit andern Theilchen zusammenzustossen. Ferner soll in der Bewegungsrichtung der Ionen, z. B. der negativen, die elektrische Triebkraft auf kurze Strecken von hohen auf niedrige Werthe fallen. Ueberlegen wir, was unter diesen Voraussetzungen eintritt.“

„An den Stellen grosser Kraft erlangen die negativen Ionen eine grosse Geschwindigkeit. Diese behalten sie auf eine längere Wegstrecke ohne Zusammenstoss unvermindert bei und schiessen mit ihr in die folgenden Stellen kleiner Kraft. An diesen treten darum unter den angenommenen Umständen Ionengeschwindigkeiten auf, die grösser sind, als der örtlichen Kraft entspricht. An dem Orte der starken räumlichen Variation der Triebkraft gilt also hier das Ohm'sche Gesetz nicht mehr.“

„Zwei Voraussetzungen müssen demnach erfüllt sein, damit Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz auftreten: erstens kleiner Widerstand des Mediums oder mit andern Worten eine grosse, freie mittlere Weglänge, zweitens starke räumliche Variation der elektrischen Triebkraft. Damit das Ohm'sche Gesetz noch gelte, muss die mittlere

Weglänge l klein sein gegen die Wegstrecke ΔX , auf welcher die elektrische Triebkraft um einen merklichen Betrag ΔX abnimmt. Es muss also sein:

$$l \frac{\Delta X}{\Delta x} < -k,$$

wo k einen kleinen echten Bruch bedeutet.

„Bei Einführung genäherter Annahmen lässt sich l durch die spezifische Ionengeschwindigkeit, die Masse und die Ladung des Ions ausdrücken; man kann die Grösse von $\frac{\Delta X}{\Delta x}$ berechnen, die gerade noch zulässig ist, wenn die Abweichung vom Ohm'schen Gesetz weniger als 1 % betragen soll. Für Metalle lässt sich diese Berechnung nicht ausführen, da für diese Leiter die spezifischen Ionengeschwindigkeiten noch unbekannt sind. Für Flüssigkeiten ergibt die Rechnung, dass wir selbst unter den günstigsten, uns möglichen Voraussetzungen eine Abweichung vom Ohm'schen Gesetz nicht verwirklichen können.“

„Anders ist es für Gase¹⁾. Von vornherein darf man bei ihnen auf Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz gefasst sein, da ja in ihnen, besonders wenn sie stark verdünnt sind, die Ionen bei ihrer Bewegung einen geringen Widerstand finden und relativ grosse mittlere Weglängen besitzen. In der That ergibt die Rechnung, dass in ihnen an Stelle grösserer räumlichen Variation der Triebkraft schon bei Atmosphärendruck Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz eintreten. Noch mehr ist hierzu die Möglichkeit in verdünnten Gasen gegeben.“

„Man beachte wohl, das Ohm'sche Gesetz kann für einen Theil eines durchströmenden Leiters nicht mehr gelten, während es für die übrigen Theile noch gilt. Dies ist sogar in der Regel der Fall. Auch kann es für eine Ionenart noch zutreffen, während es für die andere nicht gilt. Dieser Fall tritt bei den Gasen ausgeprägt ein. Nach allem, was wir wissen, besitzen nämlich in diesen die negativen Ionen grössere mittlere Weglänge und grössere Geschwindigkeit als die positiven. Jene folgen darum dem Ohm'schen Gesetze früher nicht mehr und weit weniger als diese.“

„Ein schlagendes Beispiel der Abweichung bilden die Kathodenstrahlen. Diese sind ja negative Ionen, die an der Kathode oder überhaupt einer Stelle grosser Kraft eine grosse Geschwindigkeit annehmen und sie auf weite Wegstrecken beibehalten. Man kann diese negativen Ionen mit riesigen Geschwindigkeiten an Orten finden, so im negativen Glimmlicht, wo die elektrische Triebkraft, bezw. das Spannungsgefälle von Null wenig verschieden ist. Die Schichtung der positiven Lichtsäule ist

1) Vgl. hierzu A. Smithells, H. M. Dawson u. H. A. Wilson, Zeitschr. physik. Ch. **32**, 303, 1900; E. Marx, Nachr. K. Ges. der Wiss. zu Göttingen. **1900**, 34.

eine andere Erscheinung, die erst dann dem Verständniss näher gerückt wird, wenn man den Standpunkt des Ohm'schen Gesetzes verlässt. Für die Bewegung in Gasen lässt sich nicht ein einziges und nur ein einziges Gesetz angeben.“

4. Reibungselektricität.

Die Reibungselektricität ist eine der am längsten bekannten Erscheinungen. Durch das Reiben von gewissen Körpern gegen einander wird Wärme in Elektricität umgewandelt, und zwar erhält dem gewöhnlichen Sprachgebrauch entsprechend der eine Körper negative, der andere positive Elektricität.

Zu den die Erscheinung der Reibungselektricität besonders gut zeigenden Körpern gehören: Pelz, Wolle, Elfenbein, Glas, Seide, Metalle, Schwefel, Kautschuk, Guttapercha, Kollodium.

Die Reihenfolge dieser Stoffe ist eine solche, dass, wenn zwei derselben zusammen gerieben werden, immer der voranstehende positiv, der nachfolgende negativ elektrisch geladen wird. Jedoch finden hier auch Anomalien statt, die durch den Feuchtigkeitsgehalt der Stoffe u. s. w. bedingt sein mögen.

Beziehen wir dies auf das Verhältniss zwischen Elektronen und der Materie der Elemente, so besagt diese Anordnung, dass z. B. beim Reiben von Wolle und Schwefel die Molekularbewegungen in der Wolle derart werden, dass von frei gewordenen Valenzen Elektronen abgegeben werden und auf gelöste Valenzen des Schwefels übergehen können. So lange der elektrische Zustand, d. h. die besondere Art der Molekularbewegung, dauert, werden einzelne Atome sowie Valenzen in dem Molekül der Wolle ohne Anwesenheit von Elektronen, bei dem Schwefel solche mit Anwesenheit von Elektronen vorkommen. Dabei ist immer das Bestreben vorhanden, in den früheren Zustand des Gleichgewichts zurückzukehren und dies bedingt die entsprechende Potentialdifferenz.

Nach den Versuchen Lord Kelvin's bzw. J. Erskine-Murray¹⁾ werden Kupfer, Zink und Silber beim temporären Eintauchen in ein Gas vorübergehend positiv, während Zinn infolge dieser Behandlung negativ wird.

Im Princip kann man eigentlich sämmtliche übrigen Arten der Elektricitäts-erregung auf die Reibungselektricität zurückführen. Die Berührungselektricität entsteht dadurch, dass zwei Platten verschiedener Metalle in Berührung mit einander gebracht werden. Einmal kommt hierbei die Arbeitsleistung in Betracht, welche durch das Zusammenbringen selbst verbraucht wird; dann aber wird wohl auch einem Theil der Wärmebewegung der Moleküle und Atome durch die Berührung die Möglichkeit

1) J. Erskine Murray, Phil. Mag. (5), 45, 398, 1898.

gegeben, den durch jene veranlassten Elektronenerregungen Folge zu geben; es entsteht hierdurch eine Ladung der betreffenden Metalle. Ausserdem kommt noch, wie nachher angeführt werden wird, das magnetische Potential der Erde in Betracht, das aber auf dieselbe Erscheinung wie bei der elektromagnetischen Elektrizitätserzeugung und somit wieder auf die Reibung zurückführt.

Die Thermoelektricität, welche durch Erwärmen an den Lötstellen zweier verschiedenen Metalle erzeugt wird, beruht in gleicher Weise wie die Berührungselektricität auf einer durch die Wärme erzeugten Elektronenbewegung, indem die Metalltheilchen ihre Energie theilweise auf die Elektronen infolge direkten Anstosses, d. h. durch Reibung übertragen.

Bei der galvanischen Elektrizität haben wir es mit dem Lösungsdrucke der Metallionen im Verhältniss zum osmotischen Drucke zu thun. Es sind also hier ebenfalls zwei verschiedene Bewegungsarten, durch deren entgegengesetzt gerichtete Bewegungen eine Reibung und dadurch eine Erregung der Elektronen bewirkt wird.

Hinsichtlich der elektromagnetischen Elektrizitätserzeugung haben wir es ebenfalls mit der Reibung zu thun. Nur sind es hier die Kraftstrahlen, d. h. die Aetherwellen des magnetischen Feldes, welche durch ihre Reibung die Elektronen zur Erregung bringen und dadurch einen elektrischen Strom veranlassen.

5. Berührungselektricität.

Allgemeines. Wie schon vorher erwähnt wurde, lässt sich die Berührungselektricität im Princip auf die Reibungselektricität zurückführen. Je nach der Art der zur Berührung gebrachten Körper unterscheidet man¹⁾:

1. Elektrizitätserzeugung durch Zusammenbringen einer verdünnten und einer konzentrirten Lösung desselben Elektrolyten.

„Berühren sich zwei derartige Lösungen, so haben die gelösten Moleküle das Bestreben, von Orten höherer Konzentration zu Orten niederer Konzentration zu wandern (osmotischer Druck). Die Salzmenge, welche in der Zeiteinheit durch einen gegebenen Querschnitt diffundirt, ist proportional dem Gefälle des osmotischen Druckes und umgekehrt proportional der Reibung, d. h. proportional der Wanderungsgeschwindigkeit. Wenden wir dies auf die dissociirten Ionen an, so würde infolge der verschiedenen Ionengeschwindigkeit eine Trennung der positiven und negativen Ionen stattfinden. Diese Trennung ist aber unmöglich wegen der dann auftretenden elektrostatischen Ladungen, d. h. die Mengen posi-

¹⁾ Vgl. hierzu W. Nernst, Wied. Ann. Beil. Heft 8, 1896; Naturw. Rundsch. 11, 609, 1896.

tiver und negativer Ionen, welche in der Zeiteinheit durch den Querschnitt wandern, müssen einander gleich sein. Es muss also eine Kraft hinzutreten, welche die Ionen mit schnellerer Wanderungsgeschwindigkeit zurückzuhalten sucht, die Bewegung der andern aber beschleunigt. Diese Kraft ist die an der Berührungsfläche auftretende Potentialdifferenz. Da wir die Menge der langsamer wandernden Ionen, welche durch die vereinte Wirkung des osmotischen Druckes und der Potentialdifferenz getrieben werden, gleich setzen müssen der Menge der schneller wandernden Ionen, die durch den osmotischen Druck minus Potentialdifferenz getrieben werden, so können wir nach dieser Gleichung die Potentialdifferenz aus dem osmotischen Druck (aus den Gasgesetzen berechenbar) und den relativen Wanderungsgeschwindigkeiten (aus Hittorf's Ueberführungszahlen berechenbar) bestimmen.“

„Die Verallgemeinerung der so aufgestellten Gleichungen liefert die Theorie der Potentialdifferenz zwischen beliebigen verdünnten Lösungen (Planck). Bei konzentrierteren Lösungen werden sekundäre Erscheinungen (unvollständige Dissociation u. s. w.) zu berücksichtigen sein. Die experimentellen Untersuchungen scheinen ausnahmslos diese Theorie zu bestätigen; der Mechanismus der galvanischen Stromerzeugung in Flüssigkeiten scheint dadurch ziemlich vollkommen klargelegt.“

2. Potentialdifferenz zwischen verschiedenen Stellen verschiedener Temperatur einer Lösung. Soret fand, dass in einer Lösung die gelösten Moleküle das Bestreben haben, mit dem Temperaturgefälle von wärmeren zu kälteren Stellen zu wandern, d. h. sich zu vermischen. Dieses Phänomen, auf die Ionen angewandt, ergibt, dass zu den unter 1. genannten treibenden Kräften eine dritte hinzutritt. Dieselbe wird proportional dem Temperaturabfall und einer den verschiedenen Ionen eigenthümlichen Konstante sein.

3. Potentialdifferenzen zwischen zwei verdünnten Lösungen in nicht mischbaren Lösungsmitteln. Zwischen Wasser und Benzol z. B. vertheilt sich jeder in beiden lösliche Stoff in bestimmtem Konzentrationsverhältniss (Vertheilungssatz). Dasselbe wird für die Ionen der Fall sein, doch wird das Vertheilungsverhältniss bei denselben verschieden sein. Da dieses eine Trennung der Ionen, also wiederum Elektricitätsscheidung hervorrufen würde, muss eine Potentialdifferenz regulirend auftreten. Experimentelle Belege hierfür fehlen.

4. Potentialdifferenz zwischen Metall und verdünnter Lösung. Analog der Tendenz eines Salzes, sich in seinem Lösungsmittel zu lösen, wird auch ein in einer Flüssigkeit befindliches Metall das Bestreben haben, in die Lösung zu gehen (Lösungstension); bei den Metallen sind aber im Gegensatze zu andern Substanzen die Produkte der Auflösung in gleichem Sinne elektrisch geladen (positive Ionen). Da sich hierdurch das Metall negativ, die Flüssigkeit positiv laden muss, wird diese

Lösung nur in unwägbaren Mengen stattfinden können. Bei wasserzeretzenden Metallen, z. B. Natrium, vermittelt der Wasserstoff den Ausgleich der Ladungen. Sind anderseits in der Lösung Ionen des betreffenden Metalls vorhanden, so wird der auf diese Ionen wirkende osmotische Druck dieselben auf dem Metall niederzuschlagen suchen, und zwar wird das Bestreben desto grösser sein, je konzentrierter die Lösung ist. Die Differenz dieser beiden Kräfte entspricht der Potentialdifferenz. Nehmen wir auch hier mit van'tHoff und Arrhenius an, dass die Ionen den Gasgesetzen gehorchen, so können wir die Potentialdifferenz berechnen, und zwar ergiebt sie sich proportional dem natürlichen Logarithmus des Verhältnisses von Lösungstension zu osmotischem Druck, oder, was für die experimentelle Bestimmung bequemer und aus obigem Verhältniss leicht abzuleiten ist, des Verhältnisses der Konzentration, bei welcher keine Potentialdifferenz auftreten würde, zu der vorhandenen Konzentration, und der absoluten Temperatur, und umgekehrt proportional der Werthigkeit der Ionen. Vorausgesetzt ist, dass die Ionen dem Faraday'schen Gesetze gehorchen, d. h. nach dem elektrochemischen Aequivalent ausfallen. Im andern Falle, z. B. bei Platinelektroden und Platinionen, ist die Formel nicht anwendbar. Hier erfolgt der Uebertritt durch Absorption resp. Abgabe der in der Elektrode occludirten Gase, auf welche sich genau die gleiche Betrachtung anwenden lässt. Die experimentellen, sehr zahlreichen Messungen bestätigen ausnahmslos die Theorie.

Die Theorie der galvanischen Elemente wird nachher noch in einem besonderen Kapitel ausführlich behandelt werden.

Konzentrationselemente.

Infolge des Unterschiedes in der Konzentration können, wie erwähnt wurde; elektromotorische Kräfte auftreten. Diese Erscheinungen, die also die sog. Konzentrationsströme betreffen, sind speciell von Helmholtz¹⁾ eingehenden theoretischen Betrachtungen unterzogen worden. Er leitete für $E = P_k - P_a$, d. h. die elektromotorische Kraft als Potentialdifferenz der in die beiden Lösungen gesenkten Elektroden die Gleichung ab:

$$E = P_k - P_a = b v_o (1 - n) \log \left(\frac{q_a}{q_k} \right)$$

An Stelle der Drucke q_a und q_k können bei verdünnten Lösungen auch die Konzentrationen c_a und c_k gesetzt werden. Weiterhin bedeuten b eine für jedes Salz eigenthümliche Konstante, $(1 - n)$ die Aequivalente des Salzes, die von der Kathode zur Anode durch jeden Querschnitt der Lösungen geführt werden.

1) H. v. Helmholtz, Abhandl. I, 840, II, 981.

Nach Moser¹⁾ bzw. Nernst²⁾ lässt sich diese Formel noch etwas umformen. Es wird dann erhalten:

$$E = \frac{p_0 - p}{p_0} \frac{m S}{18} 0,867 T \frac{v}{u + v} \log \frac{c_k}{c_a} 10^{-4} \text{ Volt.}$$

Hierin bedeuten: c_a und c_p die entsprechenden Konzentrationen,
 u und v die entsprechenden Wanderungsgeschwindigkeiten,
 T die absolute Temperatur,
 m das Aequivalentgewicht,
 $0,867 T = 0,000933$.

Eine andere Formel ist die von W. Nernst³⁾ aus den unter Zugrundelegung der Wanderungsgeschwindigkeiten u des Anions, v des Kations sowie der osmotischen Drucke der verschieden verdünnten Lösungen p_1 und p_2 und der Lösungstension P berechneten Werthe abgeleitete.

Für E_I und E_{II} , Ketten mit beweglichem Anion und Kation, ergeben sich nach Nernst folgende Gleichungen:

$$1. E_I = p_0 \left(\log \frac{P}{p_1} + \frac{u - v}{u + v} \log \frac{p_1}{p_2} - \log \frac{P}{p_2} \right) = p_0 \frac{2v}{u + v} \log \frac{p_2}{p_1},$$

$$2. E_{II} = p_0 \left(\log \frac{p_1}{P_1} + \frac{u - v}{u + v} \log \frac{p_1}{p_2} - \log \frac{p_2}{P_1} \right) = p_0 \frac{2u}{u + v} \log \frac{p_1}{p_2}.$$

Setzt man die diesbezüglichen Zahlenwerthe ein, so ergeben sich:

$$1. E_I = 0,860 T \frac{2v}{u + v} \log \frac{p_2}{p_1} 10^{-4} = 0,0002 T \frac{2v}{u + v} \times \log . \text{ br. } \frac{p_2}{p_1} \text{ Volt.}$$

$$2. E_{II} = 0,860 T \frac{2u}{u + v} \log \frac{p_1}{p_2} 10^{-4} = 0,0002 T \frac{2u}{u + v} \times \log . \text{ br. } \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt.}$$

Berechnet man nach diesen Gleichungen die entsprechenden elektromotorischen Kräfte, so zeigt sich bei sehr vielen eine gute Uebereinstimmung. Vorausgesetzt wird hierbei, dass P , die Lösungstension der Elektroden, als solche von der Konzentration unabhängig ist und deshalb in der Gleichung nicht berücksichtigt zu werden braucht, d. h. ohne einen Fehler zu begehen, herausfallen kann.

1) Moser, Wied. Ann. **14**, 78, 1881.

2) W. Nernst, Zeitschr. physik. Ch. **4**, 162, 1889.

3) W. Nernst, Zeitschr. physik. Ch. **2**, 613; **4**, 129, 1889, Habilitationsschrift; vgl. auch Nernst u. Paul, Wied. Ann. **45**, 357, 1892; sowie die Einwände von Paschen, *ibid.* **46**, 185, 1890.

In der folgenden Tabelle sind einige der von Nernst beobachteten und berechneten Werthe zusammengestellt. Dieselben zeigen eine gute Uebereinstimmung. Hierbei sind solche Elemente mit Vortheil zu untersuchen, bei denen die Polarisation beseitigt ist wie bei den Elektroden von Silber in Silbernitrat als Kathode oder mit Kalomel überschütteten Quecksilberelektroden als Anoden, die also sog. umkehrbare Elektroden enthalten:

Elektrolyt.	Depolarisator.	c_1	c_2	E beob.	E ber.
HCl	Hg ₂ Cl ₂	0,105	0,0180	0,0710	0,0736
HCl	Hg ₂ Cl ₂	0,1	0,01	0,0926	0,0962
HBr	Hg ₂ Br ₂	0,126	0,0132	0,0932	0,0940
KCl	Hg ₂ Cl ₂	0,125	0,0125	0,0532	0,0565
NaCl	Hg ₂ Cl ₂	0,125	0,0125	0,0402	0,0429
LiCl	Hg ₂ Cl ₂	0,1	0,01	0,0354	0,0355
NH ₄ Cl	Hg ₂ Cl ₂	0,1	0,01	0,0546	0,0554
NaBr	Hg ₂ Br ₂	0,125	0,0125	0,0417	0,0425
NaOH	HgO	0,235	0,0300	0,0178	0,0188.

Hierbei bedeuten c_1 und c_2 die betreffenden Konzentrationen. Weitere Versuche sind von Lussana¹⁾ angestellt worden.

Elektricitätsentwicklung bei der Berührung zweier heterogenen Metalle.

Zur Erklärung der Elektricitätsentwicklung bei der Berührung zweier heterogenen Metalle, die seit dem Volta'schen Fundamentalversuche viele Bearbeiter aber noch keine hinreichende Erklärung gefunden hat, sind von Quirino Majorana²⁾ verschiedene interessante Versuche ausgeführt worden.

„Denken wir uns zwei Scheiben, eine aus Kupfer, die andere aus Zink, die man mit der Erde in Verbindung setzt und dann wieder isolirt, so nehmen dieselben eine bestimmte Potentialdifferenz an, welche je nach der Beschaffenheit der Oberfläche der beiden Metalle zwischen 0,7 und 1,02 Volt liegt, wobei das Kupfer negativ zum Zink sich verhält. Sind die beiden Scheiben in solcher Entfernung von einander, dass sie keine merkliche Einwirkung auf einander ausüben, und nähert man sie einander bedeutend in paralleler koaxialer Stellung, so beginnt die gegenseitige Induktion, die elektrische Dichte der beiden sich zugekehrten Flächen nimmt zu, und auf den äusseren Schichten bilden sich zwei Schichten freier Elektrizität, positive auf dem Kupfer, negative auf dem Zink. Stellt man

¹⁾ Lussana, Wied. Ann. Beitr. **17**, 218, 1892.

²⁾ Qu. Majorana, Rendic. Reale Acad. dei Lincei (5), **8**, 188, 255 u. 302, 1899; Naturw. Rundsch. **14**, 313, 1899.

wieder die Verbindung der beiden Scheiben mit der Erde her, dann verschwinden die äusseren Elektrizitätsschichten durch den angelegten Leiter. Bringt man die beiden Scheiben wieder in ihre ursprüngliche Stellung zurück, so wird die Dichte der oberflächlichen Elektrizität an den inneren Flächen abnehmen, und eine Menge Elektrizität wird durch den Leiter in die Erde entweichen. Diese Elektrizitätsmenge ist genau gleich, aber von entgegengesetztem Vorzeichen, wie die, welche beim Annähern frei geworden: Wenn man nach Annäherung der beiden Scheiben sie nicht nach der Erde entladet, sondern metallisch mit einander verbindet, so erhält man dasselbe Resultat.“

„Diese einfachen Konsequenzen der Theorie der Kontaktelektricität lassen sich in Form folgender Gesetze fassen:

a) Heterogene (nicht elektrolytische) Leiter, die mit der Erde verbunden sind, nehmen verschiedene von der Natur der Leiter abhängige Potentiale an.

b) Jedesmal, wenn zwei heterogene Leiter, nachdem sie zur Erde entladen worden, einander genähert werden, ohne sich zu berühren, nehmen sie freie Elektrizitätsladungen an, welche ihnen entnommen werden können durch einen mit der Erde verbundenen, oder einen isolirten Leiter von grosser Kapazität. Diese Ladungen beim Annähern sind von entgegengesetztem Vorzeichen, wie die im gewöhnlichen Volta'schen Versuch erhaltenen, d. h. das Zink, das sich dem Kupfer nähert, wird negativ geladen, das Kupfer, das dem Zink nahe gebracht wird, positiv.

c) Allemal, wenn zwei heterogene (einander nahe) Leiter nach ihrer Entladung zur Erde von einander entfernt werden, werden sie geladen, und die Ladungen beim Entfernen sind die des gewöhnlichen Volta'schen Versuches; sie sind gleich und von entgegengesetztem Vorzeichen wie die beim Annähern der Platten.“

„Um die betreffenden Erscheinungen besser studiren zu können, wendet Majorana folgende Anordnung an: Die Scheibe L (Fig. 65) und der versilberte Quarzdraht Q sind mit den Punkten M und C eines Neusilberdrahtes MN verbunden, der von dem Strome eines Akkumulators von grosser Kapazität und älterer Ladung durchflossen wird. Wenn der Draht MN genügenden Widerstand hat, entladet sich der Akkumulator nicht merklich während des Versuches und die beiden Punkte M und N

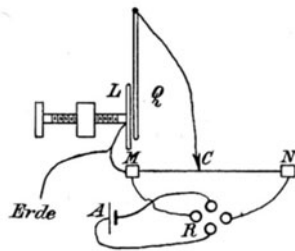


Fig. 65.

behalten die Potentialdifferenz von 2 Volt, was von Zeit zu Zeit mit

einem Elektrometer verificirt wird. Der Kontakt C ist auf MN verschiebbar, so dass man die Potentialdifferenz zwischen L und Q beliebig variiren kann. Der Kommutator R wird so eingeschaltet, dass der Strom von N nach M geht. Hierbei erhält der Quarzdraht Q eine positive Ladung, während die Zinkscheibe nicht geladen wird, da M mit der Erde verbunden ist. Regulirt man passend die Stellung des Kontakts C, so kann man zu einem solchen Werthe des Potentials des versilberten Drahtes kommen, dass er keine Anziehung mehr vom Zink erfährt. Bei gut polirtem, spiegelnden Zink entspricht dies einer Potentialdifferenz von etwa 0,9 Volt zwischen M und C. Kehrt man die Richtung des Stromes mittels des Kommutators R um, so kann man leicht beobachten, dass die Anziehung viel lebhafter wird, als wenn man den Akkumulator ausschaltet. Der Quarzdraht beginnt sich merklich zur Zinkscheibe zu biegen, auch bei einem Abstände von 0,5 mm.“

„Hierdurch wird es klar, dass die Anziehung von der Differenz des elektrischen Zustandes der Metalle herrührt. Macht man die Potentiale des Silbers und des Zinks gleich durch eine Säule, welche dieselbe elektromotorische Kraft besitzt, wie die des Kontakts, so verschwindet die Anziehung. Giebt man z. B. C eine solche Stellung, dass die Potentialdifferenz zwischen M und C 0,9 Volt beträgt, hat der Strom die Richtung von N nach M, und nähert man die Scheibe dem Faden bis etwa 0,1 mm, so tritt keine Anziehung ein; wenn man aber den Strom unterbricht, so beobachtet man eine plötzliche Bewegung des Drahtes zur Scheibe. Lässt man den Strom unterbrochen und entfernt den Draht von der Scheibe, bis der Abstand 0,5 mm beträgt, so tritt Anziehung ein, nicht, wenn man überhaupt den Strom durchsendet, sondern nur, wenn er von M nach N geht.“

„Aus diesen Versuchen ergibt sich eine einfache und schnelle Methode, die elektromotorische Kraft des Kontakts zweier Metalle, oder richtiger eines beliebigen Metalls mit Silber zu messen; man braucht nur zu beobachten, welche elektromotorische Kraft nothwendig ist, um die Anziehung aufzuheben. Obwohl die Methode keine allzu grosse Genauigkeit bietet, wegen der Geringfügigkeit der Erscheinung und der Unsicherheit der Oberflächenbeschaffenheit des den Draht bedeckenden Silbers, so konnten doch einige Metalle nach ihrer Wirkung in folgende Reihe geordnet werden:

Aluminium	+ 1,1 Volt,	Kupfer	+ 0,40 Volt,
Zink	+ 0,9 Volt,	Silber	+ 0,0 Volt,
Eisen	+ 0,5 Volt,	Gold	+ 0,2 Volt.
Messing	+ 0,45 Volt,		

6. Potentialdifferenzen.

Ermittlung von Potentialdifferenzen.

Unter Potentialdifferenzen versteht man die anziehende Wirkung, welche die in einem Pole angehäuften positive Elektrizität auf die in einem anderen Pole angehäuften negative Elektrizität ausübt. Die Anordnung der geladenen Theilchen, d. h. der Elektronen + Atome, muss entsprechend der anziehenden Wirkung der entgegengesetzten Pole, bezw. der abstossenden Wirkung gleicher Pole ausgeführt sein.

Am negativen Pol ist eine Erregung zwischen Elektronen und Atomen vorhanden. Von hier gehen Wellenbewegungen zum positiven Pol, bei dem ein Manko an Elektronen besteht, entsprechend dem Plus am negativen Pol.

Haben wir zwei negative oder positive Pole gegenüber, so bewirken die von beiden ausgehenden gleichartigen aber entgegengesetzten Wellenbewegungen des Aethers eine Abstossung.

Experimentelle Methoden zur Ermittlung von Potentialdifferenzen¹⁾.

1. Volta's Experimentalversuch, der die Berührungselektrizität zwischen Metallen dadurch nachzuweisen sucht, dass er zwei sich berührende Metallplatten trennte und die Elektrizitäten auf den Platten durch das Elektroskop nachwies. Bei diesem Versuch kommen aber, wie wohl gegenwärtig allgemein angenommen wird, sekundäre, durch Luftfeuchtigkeit, Potentialdifferenz der Platten gegen Luft und dergleichen bedingte Erscheinungen so sehr in Betracht, dass er keine Beweiskraft besitzt.

2. Hypothese von Edlund, wonach die Peltier-Wärme der Potentialdifferenz zwischen den Metallen äquivalent ist. Nach dieser Hypothese müsste aber, wie sich thermodynamisch nachweisen lässt, der Peltier-Effekt proportional der absoluten Temperatur sein, was keineswegs der Fall ist, so dass nach Nernst's Meinung die Hypothese sicherlich nicht richtig sein kann.

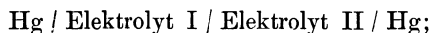
3. Theorie der Elektrokapillarität von Helmholtz. Wenn man Quecksilber polarisirt, so beeinflusst dies seine Oberflächenspannung, und die Standhöhe des Quecksilbers, z. B. in einer Kapillare, wird dadurch verändert (Kapillarelektrometer). Helmholtz nimmt an, dass diese Aenderung bedingt wird durch die Aenderungen der elektrischen Ladungen, welche an der Grenzfläche zwischen Quecksilber und Elektrolyt sich befinden, und die ja an allen Berührungsstellen zweier Substanzen

¹⁾ Vgl. W. Nernst, Zeitschr. physik. Ch. 4, 129, 1889.

vorhanden sein müssen, die ein verschiedenes elektrisches Potential besitzen. Nun werden diese Ladungen vermöge ihrer elektrostatischen Abstoßung so wirken, dass sie die Kapillarspannung des Quecksilbers zu verkleinern suchen. Wenn man also Quecksilber derart polarisirt, dass jene Ladungen verschwinden, so wird seine Oberflächenspannung ein Maximum werden. Ein derartiges Maximum ist schon von Lippman beobachtet worden, und es zeigt sich, dass dasselbe bei verschiedenen, das Quecksilber berührenden wässerigen Lösungen, bei verschiedenen polarisirenden Kräften liegt.

„Umgekehrt muss die polarisirende Kraft, welche das Maximum der Kapillarität zu erzeugen vermag, die natürliche Potentialdifferenz gerade zum Verschwinden bringen, also ihr gleich sein. Zur Messung kombinirt man eine kleine Quecksilberoberfläche mit einer grossen, beschickt diese Zelle mit dem Elektrolyten, dessen Berührungspotential mit Quecksilber gemessen werden soll, und polarisirt so stark, dass die Kapillarspannung der kleinen Oberfläche das Maximum erreicht. Die Polarisation der grossen Oberfläche ist so gering, dass sie zu vernachlässigen ist. Rothmund¹⁾ und H. Meyer fanden die Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und verschiedenen Lösungen auf diesem Wege in guter Uebereinstimmung.

Um die Potentialdifferenz zwischen zwei Elektrolyten zu bestimmen, misst man die elektromotorische Kraft einer galvanischen Zelle



der Unterschied der elektromotorischen Kraft mit den nach obiger Methode bestimmten Potentialdifferenzen Elektrolyt I / Hg und Elektrolyt II / Hg kann nichts anders als die Potentialdifferenz an der Berührungsschicht der beiden Flüssigkeiten sein.“

Theoretische Berechnung von Kontaktpotentialen.

Derartige Rechnungen sind von Nernst 1889 nach folgenden Ueberlegungen angestellt worden. Wir kennen in vielen Fällen die Gesetze der Bewegung von in Lösung befindlichen Molekülen. Wenden wir diese Gesetze auf die freien Ionen an, deren Theorie bekanntlich Arrhenius 1882 gegeben hat, so ergibt sich in sehr vielen Fällen, dass die positiven und negativen Ionen sich von einander trennen müssen. In wägbarer Form kann diese Trennung aber nicht erfolgen, weil diese eine Anhäufung ganz enormer Mengen freie Elektrizität bedeuten würde. Vielmehr setzen die durch spurenweise Trennung der Ionen bewirkten, schon sehr bedeutenden elektrischen Ladungen der weiteren Scheidung

1) V. Rothmund, Zeitschr. physik. Ch. **14**, 1, 1895.

der positiven und negativen Ionen ein Ende. Die Grösse dieser Ladung giebt die Potentialdifferenz. In allen den vorher unter 5. erwähnten Fällen liessen sich bisher solche Ueberlegungen durchführen.

Die experimentellen Befunde lassen sich mit den theoretischen Berechnungen vergleichen.

Zu dem Zwecke wenden wir vorerst die osmotische Theorie auf die Kapillarscheinungen des polarisirten Quecksilbers an, denn die einzige, nicht von vornherein anzufechtende Messungsmethode beruht auf der Elektrokapillarität. So lange eine bestimmte Art von Ionen ausfällt bezw. in Lösung geht, können wir die Polarisationen im Quecksilbervoltmeter an der Anode und Kathode berechnen. Durch den Strom wird nämlich das gelöste Quecksilber an der Kathode niedergeschlagen, während an der Anode ebensoviel in Lösung geht, und die hierdurch bedingten Konzentrationsänderungen erzeugen die Gegenkraft der Polarisation. Hiernach wäre also die Polarisation nicht durch einen „Ladungsstrom“, wie Helmholtz es auffasste, sondern durch einen Leitungsstrom bedingt (Warburg), d. h. die Polarisationskapazität der Elektroden ist nicht durch den molekularen Abstand zwischen Metall und Elektrolyt, sondern in erster Linie durch die Menge solcher Ionen gegeben, die die Elektrode liefert, und durch die Menge der gelösten Ionen bezw. Moleküle, die solche Ionen zu liefern vermögen. Kupfer in Kupfersulfat wird eine ungeheuer grosse Polarisationskapazität haben und somit so gut wie gar nicht polarisierbar sein, weil die Menge der die Kupferelektrode umgebenden Kupferionen zu gross ist, während Quecksilber in Schwefelsäure sich stark polarisiren wird, weil wegen der Schwerlöslichkeit des Quecksilbersulfats nur wenig Quecksilberionen in der Lösung vorhanden sind. — Da nun nach Helmholtz die Kapillarspannung des Quecksilbers von der Potentialdifferenz der Berührungsstellen Hg/Elektrolyt abhängt, diese ihrerseits von der Menge der in Lösung befindlichen Quecksilberionen, so ist von der Menge der letzteren auch die Kapillarspannung abhängig.

Die Theorie des Lippmann'schen Kapillarelektrometers ist hiernach also folgende: Der polarisirende Strom fällt spurenweise gelöste Quecksilberionen aus oder bringt sie in Lösung, je nach seiner Richtung. Dadurch ändert sich die Potentialdifferenz Hg/Elektrolyt und somit nach Helmholtz die Kapillarspannung.

Diese Betrachtungen ermöglichen unter anderm eine zwanglose Erklärung der von Paschen¹⁾ gemachten Beobachtung, wonach die Kapillarkonstante des Quecksilbers wächst, wenn man es der Reihe nach mit nachfolgenden Elektrolyten in Berührung bringt: Lösungen von Merkuronitrat, Schwefelsäure, Salzsäure, Kalilauge, Cyankalium bis zu einer ge-

1) F. Paschen, Wied. Ann. **43**, 516, 1891.

wissen Konzentration; bei grösseren Konzentrationen von Cyankalium nimmt sie jedoch wieder ab. Nach unseren Kenntnissen der Löslichkeitsverhältnisse der Quecksilbersalze nimmt die Menge der freien Ionen in derselben Reihenfolge ab, wie sich auch das Quecksilber in Berührung mit diesen Lösungen in seiner elektromotorischen Stellung immer mehr dem Zink nähert. Leider ist jedoch die Uebereinstimmung nicht durchgehends.

Die Berechtigung der Anwendung der osmotischen Theorie zur Berechnung der Kontaktpotentiale hat insofern Bestätigung erfahren, als sich die elektromotorischen Kräfte der verschiedensten galvanischen Kombinationen (Konzentrationsketten, gewöhnliche galvanische Elemente, elektrolytische Thermoketten) in guter Uebereinstimmung mit dem experimentellen Befunde haben berechnen lassen. Was aber die nach Helmholtz'scher Methode gefundenen Werthe betrifft, so stimmen die Potentialdifferenzen zwischen Elektrolyten, wenn man sie berechnet, nicht mit den von der osmotischen Theorie verlangten Werthen. Die Differenzen liegen weit ausserhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler. Da die von der osmotischen Theorie geforderten Werthe durch die Erfahrung gut bestätigt sind, so liegt es wohl am nächsten, die erwähnte Diskrepanz darauf zurückzuführen, dass noch andre als rein elektrolytische Wirkungen, etwa solche chemischer Natur, die Oberflächenspannung des Quecksilbers beeinflussen. Eine exakte Theorie der Kapillarität würde demnach noch Sache der Zukunft sein¹⁾. —

Ueber die Potentialdifferenzen an der Berührungsstelle verschiedener Metalle, dem Mechanismus der Stromerzeugung in metallischer Thermokette, sowie in thermomagnetischen Platten herrscht noch völliges Dunkel, welches wohl kaum geklärt werden wird, bevor wir nicht die Natur der metallischen Elektrizitätsleitung näher kennen gelernt haben.

In einer Arbeit betitelt „Ein Versuch zur Theorie der Tropfelektrode giebt J. Bernstein²⁾ die folgenden beiden interessanten Photographien, welche den Vorgang im Augenblicke des Abreissens des Tropfen darstellen. In Fig. 66 a ist der Meniskus des Kapillarelektrometers Anode des entstehenden Stromes, in Fig. 66 b Kathode.

„Hierin bedeutet die obere Linie ab, von rechts nach links zu lesen, den Schatten der Tropfelektrode und des daraus hervortretenden Hg-Tropfens. Diese Linie neigt sich allmähig nach unten, bis im Punkt c der Tropfen herabfällt und die Fallkurve cd zeichnet. Die unterste Linie pq ist das Schattenbild der unteren Hg-Schicht im Glasgefäss, auf welcher

¹⁾ Vgl. hierzu S. W. J. Smitt, Zeitschr. physik. Ch. **32**, 433, 1900; W. Palmaer, *ibid.* **25**, 265, 1898; **28**, 257, 1899; **36**, 664, 1901; G. Meyer, Wied. Ann. **67**, 433, 1899.

²⁾ J. Bernstein, Zeitschr. physik. Ch. **38**, 200, 1900.

nach dem Auffallen des Tropfens einige Wellen entstehen. Die Linie *el* ist die Elektrometerkurve, das optische Bild des Meniskus. Man sieht, dass dieselbe nach einem nahezu horizontalen Verlaufe in dem Momente, in welchem der Tropfen beim Punkte *c* abreißt, steil in die Höhe steigt. Sie hat ihr Maximum schon überschritten, bevor der Tropfen einen kleinen Theil des Weges zurückgelegt hat. Der Abfall der Kurve geschieht lang-

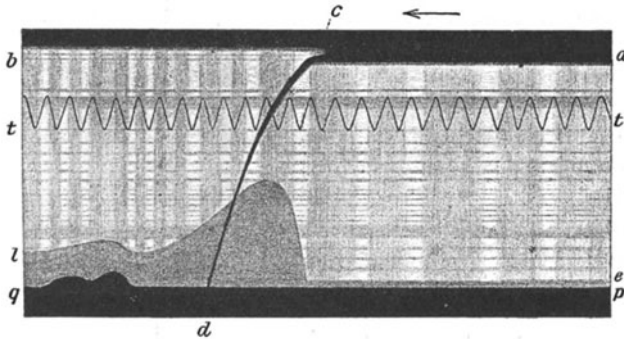


Fig. 66 a.

samer als der Aufstieg. Es folgen dann noch einige kleinere Schwankungen des Meniskus, welche offenbar mit den Wellen der unteren Hg-Schicht isochrom sind und davon herrühren. In beiden Figuren sind noch

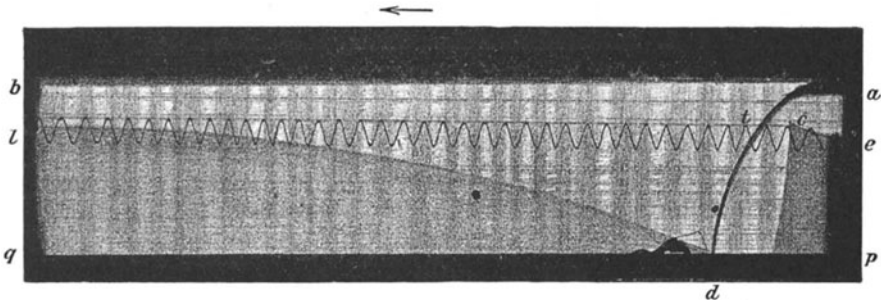


Fig. 66 b.

in *tt* die Zeiten durch eine vor dem Spalt schwingende Feder verzeichnet. Jede Schwingung ist etwa $\frac{1}{58}''$. Der Anstieg der Kurve dauert daher etwa $0,034''$.

„In Uebereinstimmung mit der Theorie der Tropfelektrode nach den Versuchen von Ostwald¹⁾ und Paschen²⁾ ist der Vorgang in diesem

1) W. Ostwald, Zeitschr. physik. Ch. **1**, 589, 1897.

2) F. Paschen, Wied. Ann. **51**, 49, 1890.

Fälle folgendermassen zu deuten. Der aus der Kapillare austretende Tropfen bildet sich so langsam, dass die Potentialdifferenz zwischen seiner Oberfläche und dem Elektrolyt Zeit hat sich auszubilden, und eine nahezu konstant bleibende Grösse annimmt. In dem Moment aber, in welchem der Hg-Tropfen abreisst, kommt plötzlich eine frische, unveränderte Oberfläche an der Kapillarspitze mit dem Elektrolyt in Berührung, deren Potentialdifferenz gegen den Elektrolyt Null ist. Die Potentialdifferenz zwischen der unteren Hg-Schicht und dem Elektrolyt erzeugt daher eine schnelle Stromschwankung, welche nur so lange dauert, bis die Potentialdifferenz zwischen der Tropfelektrode und dem Elektrolyt wieder ihren früheren konstanten Werth angenommen hat.“

„Dieser konstant bleibende Werth an der Tropfelektrode ist merklich kleiner als die Potentialdifferenz an der ruhenden Hg-Schicht, und dieser Unterschied wird durch die Bildung des Tropfens erzeugt. Daher sieht man bei der Einstellung der Tropfelektrode ein Vorrücken des Meniskus im Sinne der Stromschwankung. Dieser Ausschlag, der konstant bleibt, kommt in der Kurve daher nicht zum Vorschein.“

Die kleine kurze entgegengesetzte Hebung oder Senkung der Elektrometerkurve ist durch einen Strom in der der Tropfelektrode entgegengesetzten Richtung bedingt.

Die Verwendung des Lippmann'schen Kapillarelektrometers zur elektrometrischen Analyse beschreibt R. Behrend¹⁾, der die betreffenden Versuche im Ostwald'schen Laboratorium ausführte.

7. Potentialdifferenz zwischen Metallen.

Aus den von Volta, Ritter, Seebeck, Péchet, Munk und Pfaff gegebenen Reihen leitet sich folgende Spannungsreihe der Metalle ab:

(Mg)	W	Pt
(Al)	Fe	Au
(Mn)	Bi	Hg
Zn	Co	Ag
(Cd)	(Ni)	C
(Tl)	As	Pd
Pb	Cu	--
Su	Sb	—

In derselben wird, wie schon Volta für einige beobachtete, jedes vorhergehende mit jedem folgenden berührt, positiv elektrisch, das nachfolgende negativ elektrisch, und zwar ist die Summe der Potentialdifferenzen verschiedener Glieder gleich der Potentialdifferenz der beiden äussersten.

¹⁾ R. Behrend, Zeitschr. physik. Ch. **11**, 466, 1893.

Die Reihenfolge der Metalle erleidet mitunter eine Abänderung, die durch vorhandene Verunreinigungen oder besondere Oberflächenbeschaffenheit bedingt wird. Nach B. Neumann¹⁾ ordnen sich die Metalle zusammen mit Wasserstoff in folgender Reihe hinsichtlich der Zersetzungsspannungen für das Metallion:

Mg, Al, Mn, Zn, Cd, Tl, Fe, Co, Ni, Pb, H, Bi, As, Sb, Sn, Cu, Hg,
Ag, Pd, Pt, Au

und zwar scheidet Wasserstoff aus Metallsalzlösungen alle nachstehenden aber keines der vorgehenden Metalle aus mit Ausnahme von Zinn, welches aus diesem Grunde auch eine der oben angegebenen Spannungsreihe entsprechende Stelle einnehmen musste.

Wasser wird von Kupfer schwächer positiv erregt als das Zink, deshalb lässt sich Wasser nicht in die Spannungsreihe einordnen. Die Leiter zweiter Klasse folgen also dem Gesetze der Spannung gegenüber den Metallen nicht.

Elektroden-Potentiale.

„Die elektromotorische Kraft der meisten galvanischen Ketten ist nach Nernst durch die Gleichung

$$E = \frac{RT}{n_1} \ln \frac{P_1}{p_1} + \varphi - \frac{RT}{n_2} \ln \frac{P_2}{p_2}$$

gegeben, in welcher P_1 und P_2 die Lösungstensionen der ionenliefernden Elektroden, p_1 und p_2 die Konzentration der entsprechenden Ionen in den Lösungen, in welchen die Elektroden eintauchen, n_1 und n_2 die Werthigkeiten derselben, T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante und φ die etwaige Berührungsspannung zwischen den beiden Lösungen bedeuten.“

„Alle galvanischen Ketten lassen sich in zwei Haupttypen theilen — des Kalomel (Helmholtz'schen) oder einflüssigen und des Daniell'schen oder zweiflüssigen Elements. Dem ersten Typus sind auch die Gasketten zuzuschreiben, während Kombinationen, welche die sogenannte Ostwald'sche Normalkalomelektrode enthalten, z. B. diejenigen, die in der Abhandlung von B. Neumann²⁾ beschrieben sind, sich an den zweiten anschliessen. In Ketten nach dem Kalomeltypus kommt die Grösse φ , da sich nur eine Lösung zwischen den Elektroden vorfindet, nicht vor; und in den meisten Daniell'schen Elementen, wo bloss neutrale, und insbesondere, wo auch ähnlich zusammengesetzte Salze vorhanden sind, ist sie sehr klein und braucht nicht in Rechnung gezogen zu werden. In andern Fällen aber, wo Elektrolyte, deren Ionen sehr verschiedene Beweglichkeit besitzen (Säuren und Basen), zugegen sind, muss φ nach der Nernst-

1) B. Neumann, Zeitschr. physik. Ch. **14**, 229, 1894.

2) B. Neumann, Zeitschr. physik. Ch. **14**, 193, 1894.

Planck'schen Formel¹⁾ berechnet, oder durch den Kunstgriff von Nernst, indem man beide Elektroden mit demselben indifferenten Elektrolyten im Ueberschuss beschickt, beseitigt werden. Die Gleichung für die Spannung der Kette wird nun, wenn die von den Elektroden kommenden Ionen entweder alle positiv oder alle negativ sind, einfach:

$$E = \frac{RT}{n_1} \ln \frac{P_1}{p_1} - \frac{RT}{n_2} \ln \frac{P_2}{p_2} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2.$$

Wenn aber die eine Elektrode positive und die andere negative Ionen liefert, so bekommen wir:

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \frac{RT}{n_1} \ln \frac{P_1}{p_1} + \frac{RT}{n_2} \ln \frac{P_2}{p_2}.$$

Die gesammte E. K der Kette ist die Summe oder Differenz der beiden an den zwei Elektroden entwickelten elektromotorischen Kräfte. Für jede Elektrode ist die Spannung:

$$\varepsilon = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p}$$

oder

$$\frac{RT}{n} \ln P = \varepsilon + \frac{RT}{n} \ln p.$$

„Es ist nun die ganze Grösse $\frac{RT}{n} \ln P$, mit welcher es wir hier besonders zu thun haben: für unsere Zwecke ist es ganz einerlei, ob P einem wirklichen Drucke entspricht oder bloss eine Integrationskonstante ist. Diese für jedes Element höchst charakteristische Grösse wollen wir im folgenden als „elektrolytisches Potential“ bezeichnen = $\varepsilon \cdot P$.

„Aus der Formel sehen wir, dass wir die Druckeinheit beliebig wählen dürfen, und der Bequemlichkeit halber wollen wir daher denjenigen Druck nehmen, welcher sich auf eine Normalkonzentration (eine Grammmolekel, resp. Grammion pro Liter) bezieht, nämlich 23,90 Atmosphären bei 18°. Offenbar bei dieser Ionenkonzentration ist dann:

$$\frac{RT}{n} \ln P = \varepsilon.$$

Wenn wir die Resultate in Volts haben wollen, so beträgt R 0,861 $\times 10^{-4}$, T bei Zimmertemperatur 291, und, damit wir mit dekadischen Logarithmen rechnen können, müssen wir mit 2,302 multipliciren. So erhalten wir:

$$\frac{0,0577}{n} \log^{10} P = \varepsilon$$

für das εT irgend einer Elektrode gegen eine Normallösung ihres Ions.

1) Wied. Ann. 40. 561, 1890.

„Könnten wir die Spannung ε für irgend eine einzelne Elektrode messen, so wäre es ganz leicht, die elektrolytischen Potentiale aller andern Elektroden zu bekommen. Wir hätten bloss Elemente aufzubauen, in denen wir die erste mit allen andern der Reihe nach kombinirten; und von den elektromotorischen Kräften dieser Elemente, nöthigenfalls auf Normalionenkoncentration umgerechnet, müssten wir dann nur das ε . P. der ersten Elektrode abziehen, um alle andern absolut zu erhalten. Leider sind wir, ausser der ziemlich bedenklichen Berechnung der Spannung zwischen Quecksilber und seinen Salzen aus der Lippmann'schen Kapillaritätserscheinung, bis jetzt in keinem Fall im stande dies zu thun. In allen galvanischen Ketten sind mindestens zwei Elektroden vorhanden. Deshalb hat Nernst¹⁾ vorgeschlagen, das ε . P. des Wasserstoffs bei atmosphärischem Druck zum Nullpunkt anzunehmen und alle andern darauf zu beziehen. Da nun die E.K. der Kalomel- und anderer Hg-Elektroden in Bezug auf Wasserstoff mit einer gewissen Genauigkeit bestimmt sind, kann man mit dieser fast alle Metalle in „neutraler“ Lösung ihrer Salze direkt vergleichen. Nach Coggeshall²⁾ ist die Kalomelelektrode, wenn man besondere Massregeln trifft, auf $< 0,001$ Volt konstant, und die Zuverlässigkeit der Elektrode Quecksilber-Merkurosulfat ist durch die Clark- und Westonzahlen bewiesen. Ferner zur Kontrolle können die Metalle paarweise gegen einander gemessen werden.“

Dieser Einleitung, welche mit theilweiser Kürzung der Arbeit von N. T. M. Wilsmore³⁾ entnommen ist, folgt die Beschreibung der Untersuchungsmethode.

„Sechs Platinelektroden mit je im ganzen 18 bis 20 qcm Oberfläche wurden nach den Vorschriften von Neumann (l. c.) und von Smale (l. c.) hergestellt. Jedes Stück Blech wurde an einem Platindraht angeschweisst und letzterer an einen längeren Kupferdraht angeschmolzen. Ein etwa 20 cm langes Glasrohr wurde dann über den Draht gezogen und mit dem Platin durch Schmelzglas verbunden. Das häufig gebrauchte Verbinden des Kupfers mit dem Platin durch Quecksilber ist nicht zu empfehlen, da ein kleiner Sprung im Schmelzglas Verunreinigung des Elektrolyten leicht verursachen kann. Das Platinblech wurde spiralförmig umgebogen, damit es leicht in das Elektrodengefäss hineinpasste. Die Elektroden wurden im Gebläse ausgeglüht und in Kalilauge, Salpetersäure, konzentrirter Schwefelsäure und Wasser der Reihe nach ausgekocht. Vier davon wurden nach dem Verfahren von Lummer und Kurlbaum, die andern zwei mit „reiner Platinchloridlösung“, die ein paar Tropfen Salzsäure enthielt, platinirt. (Dauer 1—2 St. mit etwa

1) W. Nernst, Ber. **30**, 1557, 1890.

2) Coggeshall, Zeitschr. physik. Ch. **17**, 62 1895.

3) N. T. M. Wilsmore, Zeitschr. physik. Ch. **35**, 291, 1900; **36**, 91, 1901; vgl. hierzu W. Ostwald, **35**, 333, 1900; **36**, 97, 1901.

0,15 Ampère.) Danach wurden alle mit Wasser ausgekocht, als Kathoden zum Electrolysiren von verdünnter Schwefelsäure eine Stunde lang gebraucht, um Chlor zu reduciren, und wieder mit Wasser mehrere Stunden ausgekocht. Die ersten vier Elektroden wurden auch in verdünnter Salpetersäure gekocht, um etwaige Spuren von Blei zu entfernen. Solche Elektroden in etwa norm. Schwefelsäure und mit Wasserstoff beladen, zeigen gegen einander eine Spannung von höchstens ein paar Zehntausendstel Volt und oft nur ein paar Hunderttausendstel.“

„Alle Messungen fanden in einem Ostwald'schen Thermostaten statt. Das Elektrodengefäß A war etwa 20 cm hoch und 1,5 cm breit und war, wie die Fig. 67 wiedergiebt, mit drei Ansatzröhren versehen.

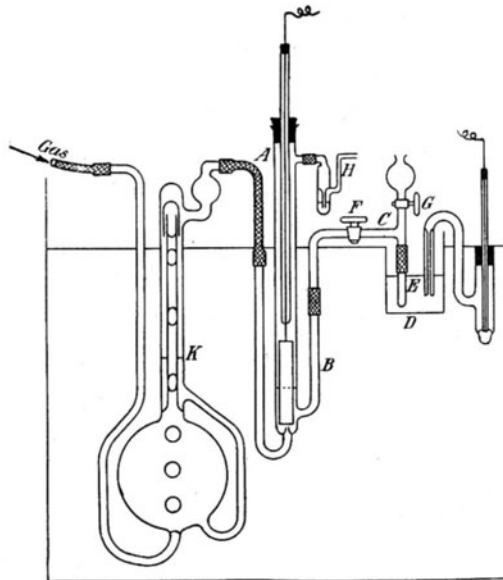


Fig. 67

Durch das Rohr B und den Heber C konnte es mit dem kleinen Gefäße D und dadurch mit irgend einer andern Elektrode verbunden werden. Das Röhren E wurde mit fest gepresstem, mit dem betreffenden Electrolyten getränktem Löschpapier verstopft. Nach jeder Reihe von Versuchen wurde es abgenommen, ausgespült und mit frischem Löschpapier wieder gefüllt. Nur ungefähr die Hälfte des Platinblechs tauchte in den Electrolyten ein.“

„Um Verdampfung des Electrolyten in A durch den Gasstrom zu vermeiden, wurde ein Richardson'scher Gaswaschapparat K, welcher

mit derselben Lösung gefüllt und bei gleicher Temperatur gehalten wurde, vorgeschaltet. Das kleine Fläschchen H diente als Luftverschluss. Mittels der Hähne F und G konnte man den Heber bequem füllen resp. ausspülen, ohne den Elektrolyten in A zu stören oder Luft einzulassen. Solch eine Elektrodenvorrichtung konnte vorher lange in Gang bleiben.“

„Für Hg und andere metallische Elektroden ist Wilsmore nach vielen Versuchen schliesslich auf die nebenstehende Form gekommen (Fig. 68). Dabei ist zu beachten, dass die Lösung in C schwerer ist als der Elektrolyt in der Zelle; sonst entstehen Konvektionsströme im Kapillarrohr, welche die Reinheit des Elektrolyten beeinträchtigen können.“

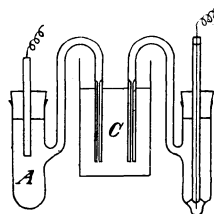


Fig. 68.

„Alle Messungen wurden nach der Poggendorff'schen Kompensationsmethode ausgeführt. Als Stromzeiger diente ein d'Arsonval'scher Spiegelgalvanometer mit einer Empfindlichkeit bei 1 m Skalenabstand von 10^{-9} Amp. und als Normalelemente zwei Westons, die mit einem von der Reichsanstalt geachteten Clarkelement verglichen, den Normalwerth von 1,0186 Volt bei 15° zeigten (Clark = 1,433 Volt). Wegen Verdunstung des Wassers im Thermostaten war der Arbeitsraum immer mehr oder minder feucht, und um gute Isolation zu erzielen, wurden Thermostaten, Arbeitstisch und andere Apparate auf Oelisolatoren gestellt. Diese Messungen fanden theilweise bei Zimmertemperatur, aber meistens bei 25° statt.“

Bei der Berechnung, bei der absolute Potentiale am zweckmässigsten sind und nicht die auf die Wasserstoffeinheit bezogenen, wurde die Differenz der Normalkalomelektrode, gegen welche die einzelnen Messungen ausgeführt wurden, gegen die Wasserstoffelektrode zu 0,277 Volt zu Grunde gelegt. Es ergab sich nämlich, dass die Kalomelektrode als Ausgangspunkt in der Bestimmung von Elektrodenpotentialen viel besser geeignet ist, als die Wasserstoffelektrode selbst.

In den nachstehenden Tabellen sind die Arbeiten von Baille und Féry, Behrend, Braun, Chrustschoff und Sidnikoff, Czapski, Helmholtz, Jaeger und Wachsmuth, Jahn, Kahle, Küster und Crologino, Neumann, Ogg, Smale, Streintz und Wright und Thompson berücksichtigt und durch entsprechende Buchstaben gekennzeichnet.

Absolute elektrolytische Potentiale.

K	(+ 2,92)	Co	— 0,045	Fl	(— 2,24)
Na	(+ 2,54)	Ni	— 0,049	Cl	— 1,694

Ba	(+ 2,54)	Sn	< - 0,085	Br	- 1,270
Sr	(+ 2,49)	Pb	- 0,129	J	- 0,797
Ca	+ 2,28	H	- 0,277	O	- 1,396 ?
Mg	+ 2,26	Cu	- 0,606		
	+ 1,214 ?	As	< - 0,570		
Al	+ 0,999 ?	Bi	< - 0,668		
Mn	+ 0,798	Sb	< - 0,743		
Zn	+ 0,493	Hg	- 1,027		
Cd	+ 0,143	Ag	- 1,048		
Fe	+ 0,063	Pd	< - 1,066		
Tl	+ 0,045	Pt	< - 1,140		
		Au	< - 1,356		

Absolute Potentiale einzelner Elektroden.

Elek- trode.	Elektrolyt.	Aequivalent- Konden- tration.	Mass- gebende Ionen.	Ionen- Konden- tration.	Absolutes Potent- tial.		Beob.	
					gef.	ber.		
Zn.	ZnSO ₄	6,22 (ges.)	Zn	0,22	(0,508?)	0,512 ?	C.E.	
		4,0	"	0,204	(0,523)	0,513	W.T.	
		3,0	"	0,20	(0,529)	0,513	"	
		1,0	"	0,114	(0,524)	0,520	N.	
		0,11	"	0,022	(0,537)	0,541	W.T.	
		ZnCl ₂	26,7	"	0,53 ?	(0,495?)	0,501 ?	H.
			1,18	"	0,27	(0,510)	0,509	C.S.
			1,18	"	0,27	(0,522)	0,509	C.
			1,1	"	0,26	(0,506)	0,510	W.T.
			1,0	"	0,24	(0,502)	0,511	N.
	H ₂ SO ₄ ^{1/1} + ZnSO ₄ n/1	0,28	"	0,089	0,508	0,523	W.T.	
		0,0 (= n)	"	?	0,498		W.	
		0,001	"	?	0,508		"	
		0,01	"	?	0,504		"	
		0,1	"	?	0,501		"	
	H ₂ SO ₄ ^{2/1} + ZnSO ₄ n/1	0,0	"	?	0,541		"	
		0,001	"	?	0,503		"	
		0,01	"	?	0,532		"	
		0,1	"	?	0,526		"	
		0,0	"	?	0,959		"	
KOH ^{1/1} + ZnO ₂ K ₂ n/1	0,01	"	?	0,966		"		
	0,0	"	?	0,966		"		
Cd.	CdSO ₄	5,3 (ges.)	Cd.	0,19 ?	(0,093?)	0,163 ?	W.E.	
		1,0	"	0,108	(0,162)	0,171	N.	
		1,0	"	0,108	(0,174)	0,171	"	
	CdCl ₂	0,28	"	0,052	(0,189)	0,180	W.T.	
		0,0 (= n)	"	?	0,180		W.	
		0,001	"	?	0,189		"	
	H ₂ SO ₄ ^{1/1} + CdSO ₄ n/1	0,01	"	?	0,168		"	
		0,1	"	?	0,148		"	
		0,0	"	?	0,198		"	
		0,001	"	?	0,207		"	
		0,01	"	?	0,206		"	
	H ₂ SO ₄ ^{2/1} + CdSO ₄ n/1	0,1	"	?	0,162		"	
		0,0	"	?	0,162		"	
		1,0	"	?	0,437		"	
	KOH	1,0	"	"	?		"	

Elek- trode.	Elektrolyt.	Aequivalent- Konen- tration.	Mass- gebende Ionen.	Ionen- Konen- tration.	Absolutes Poten- tial.		Beob.	
					gef.	ber.		
Tl.	Tl ₂ SO ₄	gesättigt	Tl.	0,115 ?	0,114	0,099 ?	N.	
		0,1	"	0,065	0,115	0,114	"	
Pb.	SG 1,033 + H ₂ SO ₄	gesättigt	"	0,0146	0,151	0,151	"	
		0,1	"	0,082	0,111	0,108	"	
		1,04 (H ₂ SO ₄)	H.	0,53	0,007		D.	
		" 1,064	"	0,96	0,006		"	
		" 1,141	"	1,68	0,028 ?		"	
Cu.	PbCl ₂ CuSO ₄	gesättigt	Pb..	0,020	-0,095	-0,077 ?	N.	
		2,6 (ges.)	Cu.	0,19		-0,585 ?	—	
Hg.	K ₂ SO ₄ n/1	1,0	"	0,11	-0,585	-0,578	N.	
		1,0	"	0,24	-0,615	-0,588	W.	
		1,21 (ges.)=n	SO ₄ ''	0,32		-0,918	—	
		1,0 (= n)	"	0,27		-0,921	—	
		0,1 "	"	0,036		-0,946	—	
		0,01 "	"	0,0043		-0,972	B.	
		Hg ₂ SO ₄ + H ₂ SO ₄ n/1	"			-0,951	—	W.
		25°	"			-0,956	—	"
		Hg ₂ Cl ₂ + KCl n/1	4,0 (ges.)=n	Cl'	2,56		-0,529	—
		2,0 (= n)	"		1,42		-0,544	S.N.
Hg ₂ Cl ₂ + HCl n/1	1,0	"	0,75	-0,560	-0,560	W.		
	0,5 "	"	0,39	-0 576	-0,577	—		
	0,1 "	"	0,085		-0,614	—		
	2,0 "	"	1,32		-0,546	S.		
	1,0 "	"	0,78	-0,560	-0,559	—		
	0,5 "	"	0,43		-0,574	—		
	0,1 "	"	0,091		-0,613	S.		
	HgO ₂ H ₂ + KOH	1,0	—	—	-0,409	—	W.	
	" + NaOH	1,0			-0,415	—	"	
	Hg ₂ O ₂ H ₂ + KOH	1,0			bis 0,393	—	"	
Ag.	AgCl + KCl n/1	0,037 (ges.)	Ag.	0,029 ?	-0,974	-0,959 ?	N.	
		4,0 (= n)	"	5,3 × 10 ⁻¹¹		-0,455	—	
		2,0 "	"	9,6 × 10 ⁻¹¹		-0,468	—	
		1,0 "	"	1,8 × 10 ⁻¹⁰		-0,486	—	
		0,5 "	"	3,5 × 10 ⁻¹⁰		-0,502	—	
		0,1 "	"	1,6 × 10 ⁻⁹		-0,540	—	
		1,0 "	"	0,58	-1,055	-1,034	N.	
Pt. + Luft.	H ₂ SO ₄	2,0	"	0,94	-1,335	—	W.	
		1,0	"	0,51	-1,319	—	"	
PbO ₂	SG 1,033 + H ₂ SO ₄	1,0	"	0,058	-1,213	—	S.	
		1,0	"		-1,486	—	W.	
		1,04	"		-1,872	—	D.	
		" 1,064	"		-1,893	—	"	
		" 1,141	"		-1,943 ?	—	"	
Pt.- Spitze	H ₂ SO ₄ ^{1/1}	6,4	Polarisierende	EK.	1,200	-0,242	W.	
					1,220	-0,239	"	
					1,240	-0,237	"	
					1,260	-0,234	"	
					1,280	-0,231	"	
					1,300	-0,227	"	
						-1,974 ?	—	"

Fällung von Metallen aus ihren Salzlösungen durch andere Metalle.

Der Spannungsreihe der Metalle entsprechend kann man die einzelnen Metalle aus ihren Salzen durch das entsprechende elektronegativere fällen, wobei sich eine entsprechende Menge des elektropositiveren Metalles löst. Beispiele hierfür sind:

Die Fällung von Kupfer aus Kupfersulfat durch Eisen, die des Bleis durch Zink (Bleibaum), des Silbers durch Zink (Dianenbaum).

Hierbei ist noch zu beachten, dass auch der elektronegative Bestandtheil, also das Anion insofern eine Rolle spielt, als es auf die Stellung des Metalls in der Spannungsreihe von Einfluss ist. So wird z. B. Quecksilber nicht gefällt von Kupfer aus seiner schwefelsauren oder salpetersauren Salzlösung, wohl aber aus der des Chlorids. Gold wird durch Silber aus der Lösung als Chlorgold gefällt, sehr schlecht aber aus einer Lösung von Gold in Cyankalium.

Stellt man die Metalle in der von Volta, Ritter, Seebeck, Pécelet, Munk und Pfaff gegebenen Reihe zusammen und vergleicht hier die Zersetzungsspannungen der einzelnen Metallsalze, wie sie von M. Le Blanc¹⁾ für die Salze, bezw. B. Neumann²⁾ für die Metallionen bestimmt worden sind, so ergeben sich bestimmte Beziehungen:

(Siehe Tabelle S. 599.)

B. Neumann hat folgende Reihenfolge; Mg, Al, Mn, Zn, Cd, Th, Fe, Co, Ni, Pb, H, Bi, As, Sb, Sn, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au und giebt hierzu folgende Erklärung: Wasserstoff scheidet aus Metallsalzlösungen von Kupfer, Silber, Quecksilber, Gold, Palladium, Arsen, Antimon, Wismuth die Metalle aus, während Lösungen der Salze von Zink, Zinn, Kadmium, Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Thallium, Blei, Magnesium, Aluminium unzersetzt bleiben.

Wenngleich einigen der von Neumann bestimmten Werthe nach den Ausführungen von Le Blanc nur eine bedingte Zuverlässigkeit zukommt, so besitzen doch die meisten, die in äquivalent normalen bezw. concentrirten Lösungen bestimmt wurden, eine hinreichende Sicherheit. Im allgemeinen zeigt sich hier deutlich dieselbe Reihenfolge wie in der Spannungsreihe. Bemerket sei, dass Mg, Al, Mn vorangesetzt wurden, ohne dass dieselben früher in der Volta'schen bezw. Ritter'schen Spannungsreihe aufgeführt wurden.

Zum Schlusse sind die betreffenden Werthe für den Wasserstoff zum Vergleiche beigelegt, der also nach Neumann zwischen Pb und Bi einzuschalten wäre.

1) M. Le Blanc, Zeitschr. physik. Ch. 299, 189.

2) B. Neumann, Zeitschr. physik. Ch. 14, 229, 1894; vgl. hierzu Cl. Immerwahr, Zeitschr. anorg. Ch. 24, 269, 1900; 25, 112, 1900.

Spannungsreihe	Zersetzungsspannung der						des Metallions nach Nernst.
	Chloride		Nitrate		Sulfate		
	Salz	Metall	Salz	Metall	Salz	Metall	
Mg	—	+ 1,231	—	+ 1,060	—	+ 1,239	—
Al	—	+ 1,015	—	+ 0,775	—	+ 1,040	—
Zn	2,77	+ 0,824	—	+ 0,560	2,60	+ 0,815	—
Zn	2,35	+ 0,503	—	+ 0,473	2,35	+ 0,524	+ 0,74
Cd	1,88	+ 0,174	1,98	+ 0,122	2,03	+ 0,162	+ 0,38
Tl	—	+ 0,151	—	+ 0,112	—	+ 0,114	—
Pb	—	— 0,095	1,52	— 0,115	—	—	+ 0,17
Sn	1,76 SnCl ₂	— 0,085	—	—	—	—	—
	1,70 SnCl ₄	—	—	—	—	—	—
W	—	—	—	—	—	—	—
Fe	2,16	+ 0,087	—	—	2,02 (FeSO ₄) 1,62 Fe ₂ (SO ₄) ₃	—	—
Bi	—	— 0,315	—	— 0,500	—	— 0,490	—
Co	1,78	— 0,015	—	— 0,078	1,92	—	—
Ni	1,85	— 0,020	—	— 0,060	2,09	—	—
As	—	— 0,550	—	—	—	—	—
Cu	1,36	—	—	— 0,615	1,24	— 0,515	— 0,34
Sb	—	— 0,376	—	—	—	—	—
Pt	—	— 1,140	—	—	—	—	—
Au	0,39	— 1,356	—	—	—	—	—
Hg	1,30	—	1,04	— 1,028	—	— 0,980	—
Ag	—	— 0,974	0,70	— 1,055	—	—	— 0,78
C	—	—	—	—	—	—	—
Pd	—	— 1,066	—	—	—	—	—
H,	1,81	— 0,249	1,69	—	1,67	— 0,238	0,00

Auch die wenigen Zahlen, welche Nernst giebt, zeigen dieselbe Reihenfolge.

8. Wechselwirkung zwischen Wärme und Elektrizität.

Das Joule'sche Gesetz.

Das Verhältniss, in dem die Elektrizität und Wärme zu einander stehen, wird durch das Joule'sche Gesetz¹⁾ bestimmt. Dasselbe lautet:

„Die in den Leitungsdrähten in gleichen Zeiten durch galvanische Ströme entwickelten Wärmemengen sind dem Quadrate der Intensität der Ströme und dem Leitungswiderstande der Drähte direkt proportional.“

Die betreffende Formel ist folgende:

$$W = \text{konst. } I^2 R = \text{konst. } I^2 l r d.$$

1) Joule, Phil. Mag. **19**, 260, 1841.

Hierin bedeuten: W = Wärmemenge,
 I = Stromintensität,
 R = Gesamtwiderstand,
 l = Länge des Drahtes,
 d = Querschnitt des Drahtes,
 r = spezifischer Widerstand desselben.

Aus den Versuchen hatte sich ergeben, dass durch einen Strom, welcher in einer gegebenen Zeit ein Kubikcentimeter Knallgas entwickelt, in derselben Zeit in einem Platindrahte von 1 m Länge und 1 mm Durchmesser eine Wärmemenge erzeugt wird, welche 0,019692 g Wasser um 1° C. zu erwärmen vermag. Hieraus berechnet sich die Konstante zu 0,24. 1 Joule = 0,24 cal. (Vgl. Bd. I, S. 83 u. 84.)

Auch für die Elektrolyte gilt das Joule'sche Gesetz, indem die erzeugte Wärmemenge dem Widerstande der Elektrolyte und dem Quadrate der Stromintensität direkt proportional ist. Joule bewies dies durch Anwendung zweier Kupferelektroden in einem Kupfervitriolbad. Es löste sich hierbei an der positiven Elektrode ebenso viel Kupfer auf, als sich an der negativen abschied. Die dadurch bedingten Wärmetönungen hoben sich also auf.

Thermoströme und Thermoelemente.

Erwärmt man die Kontaktstellen zweier Metalle, so entsteht ein Strom. Die ersten Untersuchungen über diese Erscheinung sind von Seebeck ausgeführt worden, und nannte er hierbei das Metall thermoelektrisch positiv, zu dem durch die erwärmte Kontaktstelle der Strom hinfließt.

Die Metalle lassen sich in gleicher Weise wie bei der Erscheinung der Berührungselektrizität in einer Reihe anordnen, bei der immer das vorhergehende mit einem der folgenden in Kontakt gebracht und an der Kontaktstelle erwärmt negativ, das folgende positiv geladen wird. Die thermoelektrische Spannungsreihe ist nach Hankel folgende:

—	Quecksilber,	Kupferdraht,
Natrium,	Platin,	Zink,
Kalium,	Gold,	Silber,
Wismuth,	Messing,	Kadmium,
Neusilber,	Kupfer,	Eisen,
Nickel,	Zinn,	Antimon.
Kobalt,	Aluminium,	
Palladium,	Blei,	

Doch sind hierbei Struktur und Beimengungen mitunter von starkem Einfluss.

Als weiterer Satz für die thermoelektrischen Ströme hat sich folgender ergeben :

Es ist gleichgiltig, ob man zwischen zwei Glieder der Reihe noch mehrere dazwischenliegende einschaltet oder nicht. Immer entsteht ein Strom von derselben Intensität, wie wenn man nur die beiden Metalle allein anwendet.

Bei Anwendung desselben Metallpaares ist die elektromotorische Kraft der Temperatur proportional. Dies gilt wenigstens für gewisse Grenzen. Im allgemeinen beträgt die elektromotorische Kraft ein Tausendstel derjenigen eines Daniell-Elementes; bei Anwendung vom Halbschwefelkupfer erhält man etwas höhere Werthe.

Besonders auffallende Verhältnisse zeigen sich bei Legirungen, bei Schwefel-, Arsen- und Sauerstoffmetallen.

Leitende Krystalle zeigen das Vorhandensein thermoelektrischer Axen, wie z. B. Wismuth, Fahlerz.

Erwähnt sei noch, dass bei Erhöhungen der Temperaturen mitunter Umkehrungen der Stromesrichtung eintreten können.

Thermoströme treten auch auf bei Metallen und Elektrolyten und vielleicht auch bei Elektrolyten selbst bei Temperaturverschiedenheit; doch ist letzteres nicht sicher, da hierbei auch sonstige Verschiedenheiten die Entstehung eines elektrischen Stromes bewirken können.

Zur Erklärung der durch die Wärme verursachten elektrischen Erregungen nimmt Clausius¹⁾ an, „dass die Wärme selbst bei der Bildung und Erhaltung der Potentialdifferenz an der Berührungsstelle der heterogenen Leiter wirksam ist, indem die Molekularbewegung, welche wir Wärme nennen, die Elektrizität von dem einen Stoffe zum andern zu treiben strebt und nur durch die entgegenwirkende Kraft der beiden dadurch gebildeten elektrischen Schichten, wenn diese eine gewisse Dichtigkeit erreicht haben, daran verhindert werden kann.“

F. Kohlrausch²⁾ nimmt an, 1. dass mit einem Wärmestrome in bestimmtem, von der Natur des Leiters abhängigem Maasse ein elektrischer Strom verbunden ist und 2. umgekehrt durch einen elektrischen Strom die Wärme bewegt wird, 3. soll in Folge der Proportionalität zwischen Wärme und Elektrizitätsleitung die wärmebewegende Kraft des Stromes Eins in irgend einem Körper proportional der elektromotorischen Kraft des Wärmestromes in demselben Körper sein.

Die weiteren Betrachtungen von Duhem, Budde, Lorentz und Planck haben, „wie es scheint, mit Sicherheit ergeben, dass man neben der elektrostatischen Potentialdifferenz zwischen heterogenen Leitern noch eine je nach ihrer Beschaffenheit verschiedene elektromolekulare Energie ihrer Theilchen annehmen muss. Worin dieselbe aber besteht, da man die sehr complicirte Annahme von W. Weber wohl kaum als

1) Clausius, Abhandlungen 2, 172, 1880.

2) Kohlrausch, Pogg. Ann. 156, 601, 1875.

definitiv ansehen kann, ist durchaus unklar und somit auch das eigentliche Wesen der Thermoelektricität.“ (G. Wiedemann, Lehre von der Elektrizität Bd. II. 388. 1895.)

Auch hier dürfte die Annahme von mit Elektronen geladenen Valenzen wohl den Thatsachen gerecht werden. Durch die Atom- und Molekularbewegungen, welche durch Wärmezufuhr zu grösserer Lebhaftigkeit angefacht werden, kommen auch theilweise die Elektronen zum Strömen, und zwar werden sie von dem positiv sich ladenden Metall zu dem negativ sich ladenden wandern. Hier haben wir ein Plus an Elektronen, dort ein Minus, daher entsteht die Potentialdifferenz.

Ueber die Thermoelektricität bei festen Elektrolyten sowie von Lösungen hat S. Lussana¹⁾ grössere Arbeiten ausgeführt.

Anwendung der Thermosäulen zu Temperaturmessungen.

Umgekehrt werden die durch Temperaturänderung erzeugten Thermostrome unter Anwendung geeigneten Materials zur Temperaturmessung benutzt, indem man für den mit dem Temperaturwechsel eintretenden Intensitätswechsel eine bestimmte Skala aufstellt. So sind von Le Chatelier²⁾ Elemente aus reinem, durch Schmelzung erhaltenen Platin und einer Legirung von Platin mit 10⁰/₁₀ Rhodium hergestellt worden, die ziemlich brauchbar waren. Barus³⁾ verwendete eine Legirung von Platin mit 20⁰/₁₀ Iridium.

Neuerdings werden besonders leistungsfähige Apparate von der Firma Hartmann und Braun in Bockenheim bei Frankfurt hergestellt, bei denen ebenfalls eine Platin-Iridiumlegirung zur Verwendung kommt.

P. Cardani⁴⁾, der über die Wärmeentwicklung in den Leitern bei der Entladung von Kondensatoren arbeitete, findet in den Ergebnissen seiner Wärmemessungen eine sehr einfache Methode zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrolyte durch Temperaturmessung.

Die allgemeine Formel, die hier giltig ist, lautet:

$$N \cdot \left(L + \alpha \frac{S}{K} \right) = N_0 \alpha \frac{S}{K}.$$

N = Verschiebung des Meniskus durch 20 Funken, N_0 = Verschiebung bei der Länge c in einem Petroleumkalorimeter.

¹⁾ S. Lussana, Ref. Zeitschr. physik. Ch. **13**, 570, 571, 1894.

²⁾ Le Chatelier, Journ. de Phys. (2), **6**, 23, 1882; Beibl. Wied. Ann. **11**, 351.

³⁾ Barus, Die physikalische Behandlung und Messung hoher Temperatur. Barth. Leipzig 1892.

⁴⁾ P. Cardani, Il nuovo Cimento (4), **7**, 23, 1898; Naturw. Rundsch. **13**, 403, 1898.

Hieraus ergibt sich die Gleichung

$$N_0 - N = \frac{N}{\alpha} \left(K \frac{L}{S} \right).$$

L = Länge, S = Querschnitt, K = spezifischer Widerstand.

$a = \frac{\alpha}{K} = 44$ in den angeführten Versuchen mit Ausnahme der konc. Schwefelsäure.

Die im Elektrolyten entwickelte Wärme ergibt sich, wenn die Menge der sich entladenden Elektrizität und ihr Anfangspotential konstant bleiben, proportional $K \frac{L}{S}$, d. h. dem Widerstande, den der Elektrolyt den gewöhnlichen Strömen entgegensetzt. Somit ist bewiesen, dass die theoretisch von Stefan abgeleitete Relation bezüglich der Widerstände, welche die Elektrolyte den Entladungen entgegensetzen, vom Versuche vollständig bestätigt wird.

Die elektrische Leitfähigkeit eines Elektrolyten wird bestimmt, indem man N_0 und N von einer Lösung mit bekanntem Gehalte misst, alsdann kann man aus α und N_0 den elektrischen Widerstand einer Lösung x finden, wenn man die Wärme $N\alpha$ gemessen hat. Die nach dieser Methode ausgeführten Messungen haben befriedigende Resultate ergeben.

Peltier-Effekt.

Mit dem Namen Peltier-Effekt bezeichnet man die Erwärmung bezw. Abkühlung einer Lötstelle durch den Strom, und zwar zeigt sich die Lötstelle kälter als jedes der zwei zusammengelötheten Metalle, wenn der positive Strom von dem thermoelektrisch negativen zu dem thermoelektrisch positiven fließt. Im umgekehrten Falle erwärmt sich die Lötstelle.

Die Abkühlung einer Lötstelle von Wismuth und Antimon kann soweit gehen, dass sogar Wasser gefriert und sich bis auf $-4,5^{\circ}$ abkühlt. Wie zu erwarten war, sind die Erwärmungen und Erkältungen der Lötstellen den Intensitäten der durch die Thermosäule geleiteten Ströme direkt proportional, und zwar liefern diejenigen Metalle die stärksten Erscheinungen in Bezug auf den Peltier-Effekt, bei deren Erhitzen oder Abkühlen der Lötstelle die stärksten Ströme auftreten.

Das Peltier'sche Phänomen zeigt sich nach den Untersuchungen von Bouty¹⁾, Jahn²⁾ Gill³⁾ und Gockel⁴⁾ auch bei dem Uebergang des Stroms von Metall auf den Elektrolyten.

1) Bouty, Compt. rend. **89**, 146, 1879; **90**, 987, 1880; Wied. Ann. Beibl. **3**, 807, **4**, 681.

2) Jahn, Wied. Ann. **34**, 769, 1888.

3) Gill, Wied. Ann. **40**, 115, 1890.

4) Gockel, Wied. Ann. **24**, 618, 1885.

Zwischen Elektrolyten selbst dürfte diese Erscheinung schwer nachzuweisen sein.

Entsprechend dem Auftreten der Peltier-Wärme bei verschiedenen Metallen nehmen Lorenz¹⁾ und später Ostwald²⁾ sowie Liebenow³⁾ an, dass auch bei der Leitung in demselben Metall an den Grenzflächen der gleich dicken Platten, aus denen der Leiter zusammengesetzt gedacht wird, Erwärmungen und Abkühlungen infolge der periodisch statthabenden Potentialdifferenzen eintreten, die dem Widerstand proportional sind bzw. denselben bedingen.

Pyroelektricität.

Bei Krystallen treten durch Temperaturänderung elektrische Erscheinungen auf, die man mit dem Namen Pyroelektricität belegt. Dieselbe wurde zuerst am Turmalin beobachtet. Derselbe zeigt beim Erwärmen und wieder folgenden Abkühlen an seinen Enden entgegengesetzte Pole, und zwar ist der beim Erwärmen positive Pol beim Abkühlen negativ elektrisch und umgekehrt, eine Erscheinung, die bereits von Canton im Jahre 1759 beobachtet wurde.

Hauy fand, dass sich an den acht Würfecken des Boracits acht elektrische Pole bildeten, die abwechselnd positive und negative Elektrizität zeigten.

Weitere Untersuchungen wurden besonders von Kundt, Hankel, S. P. Thompson und Lodge, Friedel und Curie, Röntgen Riecke⁴⁾ und Voigt ausgeführt. Letztere beiden stellten auch besondere Theorien über die Pyro- und die nahe verwandte Piezoelektricität auf. Riecke folgerte aus seinen Versuchen, dass der Turmalin eine permanente elektrische Polarisation in der Richtung seiner Hauptaxe besitzt, die eine Funktion der Temperatur ist.

Die pyroelektrischen Erscheinungen sind noch untersucht worden beim Rhodicit, Helvin, Struvit, Kieselzinkerz, Bergkrystall, Zucker und Weinsäure, Flussspath, Idocras, Apophyllit, Mellit, Kalkspath, Beryll, Apatit, Pyromorphit und Mimetesit, Pennin, Phenakit, Dioptas, Brucit, Topas, Schwerspath, Cölestin, Aragonit, Strontianit, Witherit, Cerussit, Prehmit, Natrolith, Skolezit, Datolith, Dioprid, Gyps, Euklas, Orthoklas, Titanit, Albit, Periklin, Axinit.

1) Lorenz, Wied. Ann. **13**, 382, 1850.

2) W. Ostwald, Zeitschr. physik. Ch. **11**, 515, 1893.

3) Liebenow, Der elektrische Widerstand der Metalle. Halle, W. Knapp 1898.

4) E. Riecke, Zwei Fundamentalversuche zur Lehre von der Pyroelectricität. Wied. Ann. **31**, 799, 1887; E. Riecke u. W. Voigt, Wied. Ann. **45**, 523, 1892.

9. Polarisation.

Allgemeines.

Beim Durchgange eines Stromes durch einen Elektrolyten können die Elektroden in mehrfacher Hinsicht eine Veränderung erfahren. Einmal können die an den Elektroden ausgeschiedenen Stoffe selbst elektromotorisch wirken, wie z. B. in dem Falle, dass Sauerstoff an der Anode und Wasserstoff an der Kathode abgeschieden wird. Die beiden Ionen werden bei Anwendung von Platinelektroden dort absorbirt und geben Veranlassung zu einem Strom, der dem sie erzeugenden Strom gerade entgegengesetzt gerichtet ist. Dieser Polarisationsstrom schwächt den primären Strom. Es ist derselbe, der nach dem Aufhören des primären Stromes in der Grove'schen Gaskette auftritt, wobei sich jedoch das Gas noch in statu nascendi auf den Elektroden befindet, denn das Verhalten eines durch die Elektrolyse mit Sauerstoff beladenen Platindrahtes ist ein anderes, als das eines in reinen Sauerstoff eingetauchten, welcher sich gegen einen gleichzeitig mit ihm in reines Wasser getauchten Draht fast indifferent verhält.

Dann können aber auch die Elektroden durch die an ihnen ausgeschiedenen Ionen sekundär so verändert werden, dass sie anders elektromotorisch wirken als vorher.

Ein Beispiel hierfür ist von Sinstedden¹⁾ gegeben durch das Auftreten von Superoxyd bei in verdünnter Schwefelsäure befindlichen Blei- oder Silber- oder Nickelelektroden an der Anode, während an der Kathode Wasserstoff absorbirt wird. Schliesst man nach Aufhören des Stromes die beiden Elektroden direkt aneinander, so tritt ein starker Polarisationsstrom auf. Giebt man etwas Kalilauge zur Säure, so bildet sich kein Superoxyd, sondern es entweicht Ozon, und ein Polarisationsstrom tritt nicht auf.

Die Polarisation wächst bei gleichbleibender Stromintensität mit der Verkleinerung der Elektroden bis zu einem Maximum. Weiterhin ist die Grösse der Polarisation einer jeden Elektrode unabhängig von der Natur der anderen. Die Gesamt-Polarisation stellt also die Summe der aus beiden Elektroden vorhandenen dar. Als Beispiel möge folgende von G. Wiedemann (l. c.) aufgestellte Tabelle über die Resultate der Untersuchungen des Polarisationsmaximums blanker Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure angeführt sein. Die Werthe sind = Daniells, d. h. die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes ist = 1 gesetzt (= 1,12 Volt).

¹⁾ Sinstedden, Pogg. Ann. **92**, 17, 1854; G. Wiedemann, l. c.

	Gesamt-Polarisation.	Polarisation durch Sauerstoff allein.	Polarisation durch Wasserstoff allein.
Nach Wheatstone,	2,33	—	—
„ Bufff,	2,56	—	—
„ Svanberg,	2,31	1,15	1,16
„ Poggendorf,	2,33	1,16	1,16
„ Beetz,	—	1,15	—
„ Gaugain,	1,97	1,08	0,88
„ Raoult,	2,09	0,95	1,15

„Eine vollständige Umrechnung der Resultate auf Volts ist wegen des Mangels der genaueren Angaben über die gebrauchten Elemente nicht wohl möglich. Setzen wir etwa $1 D = 1,18$ Volt, so ist im Mittel die Gesamtpolarisation $2,33 D = 2,8$ Volts, die einer jeden der Elektroden $1,16 D = 1,4$ Volts.“

Das Polarisationsmaximum von platinirten Platinplatten zeigt sich erheblich geringer als das der blanken Platinplatten: $1,83 - 1,85 D$ statt $2,12 - 2,33 D$.

Als besondere Art der Polarisation ist die von E. du Bois Reymond¹⁾ an der Grenzfläche von Flüssigkeiten gefundene sog. innere Polarisation zu betrachten, die aber meist nur von geringerer Bedeutung ist. Ausführlich ist dieselbe in G. Wiedemann's Lehre von der Elektrizität Bd. 2, 800, u. f. zu finden.

Bestimmung der galvanischen Polarisation.

Für einen geschlossenen Stromkreis, der neben einer galvanischen Kette noch ein Wasservoltmeter enthält, gilt gemäss dem Ohm'schen Gesetze die Gleichung:

$$E - p = I(R + w).$$

Hierbei ist E die elektromotorische Kraft der Kette, I die Stromstärke, p die an den Elektroden des Voltmeters auftretende Gegenkraft, die Polarisation, $R + w$ ist der gesammte Widerstand, an dem das Voltmeter mit w, die gesammte übrige Leitung mit R theiligt ist.

Die Messung der Polarisation geschieht nach Ohm dadurch, dass man rasch nach einander zwei Messungen mit verschiedenen Drahtwiderständen R, damit also auch mit verschiedener Stromstärke I vornimmt. Man erhält zwei Gleichungen, aus denen sich w und p berechnen lassen, vorausgesetzt, dass sich die beiden Grössen mit der Stromstärke nicht ändern, was jedoch nicht der Fall ist.

Nach der Methode von Fuchs verwendet man ausserhalb der Stromlinien des mit der Kette dauernd verbundenen Voltmeters, aber in elek-

1) E. du Bois Reymond, Monatschr. Berl. Akad. 1856 Unters. 1, 446.

trolytischer Verbindung mit ihm, eine Standard-Elektrode, gewöhnlich ein Metall in der Lösung seines Salzes, die durch einen Leitungsdraht in elektrometrischer Beziehung mit einer der Elektroden des Voltameters steht. Man kann die Veränderungen, welche an jeder einzelnen Elektrode während des Stromdurchgangs vor sich gehen, durch passende Schaltung studiren. Die Ursache, dass auch diese Methode zu keiner befriedigenden Lösung geführt hat, liegt darin, dass das nach dem Ohm'schen Gesetz hervorgerufene Potentialgefälle im Voltameter wegen der Entwicklung nichtleitender Gase an der zwischen Metall und Flüssigkeit und nicht zugänglich gelegenen Schicht bereits bedeutend ist. Demgemäss zeigt das Elektrometer Potentiale an, die aus der Polarisation plus dem veränderlichen Gefälle dieser Schicht bestehen.

F. Streintz¹⁾ hat zu beweisen versucht, dass der Widerstand w von der Stromdichte abhängig sei und zu diesem Zwecke eine Methode ausgebildet, welche gestattet, den jeweiligen scheinbaren Widerstand des Voltameters im ursprünglichen Stromkreis messend zu verfolgen. Die Methode besteht im wesentlichen darin, dass man Induktionsströme durch das in der Ladung befindliche Voltameter leitet. Aus der an einem empfindlichen Spiegelgalvanometer gemessenen Intensität dieser Stösse lässt sich der Widerstand der Zelle berechnen. Nun wird aber das Galvanometer durch den polarisirenden Strom, der denselben Weg geht, wie der Induktionsstrom, abgelenkt. Man macht deshalb die Wirkung dieses Stromes auf die Nadel dadurch unschädlich, dass man in einer zweiten Rolle des Instrumentes einen Strom fliessen liess, der die Nadel wieder auf die Nulllage zurückführt.

Das Ergebniss der Untersuchung war: „Der Widerstand der Zelle zeigte sich abhängig von der jeweiligen Stromstärke; er ist somit nicht als Widerstand im Ohm'schen Sinne aufzufassen und lässt sich von der andern Veränderlichen, der Polarisation, auch nicht lostrennen. Aus diesem Grunde scheint jeder Versuch einer Bestimmung der Polarisation im ursprünglichen Kreise aussichtslos.“

Nach der Poggendorff'schen Methode unterbricht man den polarisirenden Strom und beobachtet den Betrag der Polarisation in bestimmten Zeitmomenten, meist kurz nach der Unterbrechung. Der Stromabfall ist jedoch gerade in der ersten Zeit der Untersuchung sehr stark, und da sowohl das Elektrometer wie das Galvanometer Zeit zur Einstellung gebrauchen, so werden derartige Beobachtungen fehlerhaft²⁾.

H. Jahn¹⁾ hat nachgewiesen, dass man für Säuren, Alkalisalze und Alkalien von einer Polarisation schlechtweg nicht reden könne, sondern

1) F. Streintz, Naturw. Rundsch. **11**, 105, 1896.

2) Vgl. hierzu Beetz, Wied. Ann. **10**, 348, 1883; Witkowski, **11**, 759, 1880; Fromm, *ibid.* **12**, 399, 1881; Hallock, **14**, 56, 1882; Streintz, **33**, 465, 1888.

3) H. Jahn, Zeitschr. physik. Ch. **26**, 385, 1898; **29**, 77, 1899.

dass die Polarisation eine Funktion der Stromintensität bezw. der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden der Zersetzungszelle ist. In Uebereinstimmung mit den aus thermodynamischen Betrachtungen gezogenen Schlüssen ergab sich für das die Abhängigkeit der Polarisation p von der Stromintensität I normirende Gesetz der Ausdruck:

$$p = \varphi + \gamma \log_{10} I,$$

wo φ eine von der Stromintensität unabhängige Grösse, γ eine Proportionalitätskonstante bedeutet. Nachstehende Tabelle giebt eine Bestätigung der Formel:

Elektrolyt.	Temperatur.	Stromintensität Ampère.	Polarisation	
			aus dem Wärme- verlust.	nach der logarith- mischen Formel.
Na ₂ SO ₄	0 ⁰	0,011847	2,55 Volt	2,52 Volt
	40	0,012543	2,42	2,42
Li ₂ SO ₄	0	0,012454	2,65	2,61
	40	0,012896	2,45	2,47
(NH ₄) ₂ SO ₄	0	0,013963	2,39	2,35
	40	0,013814	2,23	2,24

Die kathodische Polarisation wurde nach der Fuchs'schen Methode von Jan Roszkowski¹⁾ untersucht. Derselbe erhielt folgende Resultate:

1. Die Wasserstoffpolarisation ist nahezu eine lineare Funktion der polarisirenden Kräfte; sie steigt regelmässig mit steigender elektromotorischen Kraft des primären Stromes.

2. Ein Polarisationsmaximum, ein konstant bleibender Werth der Wasserstoffpolarisation wurde in keinem Falle, auch bei verhältnissmässig hohen polarisirenden Kräften beobachtet.

3. Der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf die Grösse und den Verlauf der Wasserstoffpolarisation kommt nur unter gewissen Umständen bei festen Kathoden zur Geltung.

4. Flüssige Elektroden haben, bei höheren Werthen unabhängig von ihrer Natur nahe dieselbe Polarisation.

Bei seiner Untersuchung über die kathodische Polarisation unter Bildung von Legirungen kommt A. Coehn²⁾ zu folgenden Resultaten: „Das Entladungspotential metallischer Ionen kann dadurch herabgedrückt werden, dass das sich entladende Metall mit demjenigen der Kathode eine Legirung bildet. Das Phänomen ist mit Sicherheit nachweisbar, auch wenn es sich bei Kathode und Kation um feste Metalle

1) J. Roszkowski, Zeitschr. physik. Ch. **15**, 267, 1895.

2) A. Coehn, Zeitschr. physik. Ch. **38**, 609, 1901; Zeitschr. anorg. Ch. **25**, 430, 1900; vgl. Caspari, Zeitschr. f. Elektroch. **6**, 37, 1899; Zeitschr. physik. Ch. **30**, 89, 1899.

handelt. Bei Quecksilberkathoden, deren flüssiger Zustand die Diffusion von der Oberfläche in das Innere erleichtert, tritt die Erscheinung besonders deutlich zu Tage. Die Tendenz der verschiedenen Metalle zur Amalgambildung entspricht der Erniedrigung, welche ihr Entladungspotential an einer Quecksilberkathode erfährt. Es ergab sich dafür die Reihe: Zink, Kadmium, Silber, Kupfer, Eisen.“

„Wurde Wasserstoff als Kation verwendet und auf seine Fähigkeit untersucht, Legirungen mit den Kathodenmetallen zu bilden, so ergab sich, dass das Entladungspotential nur am Palladium unter den Punkt der reversibelen Abscheidung herabrückt, so dass sich nur mit diesem Metall die Bildung einer Legirung ankündigt. An den andern Kathoden fordert der Wasserstoff zur Entladung im Gegentheil eine für jedes Metall bestimmte Ueberspannung. Deren Grössen waren der Reihenfolge nach übereinstimmend, den Zahlenwerthen nach aber kleiner gefunden, als die von Caspari ermittelten Werthe für die Bildung gasförmigen Wasserstoffs.“

„Aus der Untersuchung der Zersetzungskurven von Kalilauge an verschiedenen Kathoden, insbesondere an einer Quecksilberelektrode, wurde geschlossen, dass der zweite kathodische Zersetzungspunkt einem Kaliumwasserstoffion angehört, dem wahrscheinlich die Formel KH_2 zuzuschreiben ist.“

Weiterhin wurde die metallische Natur des Ions NH_4 bewiesen, das im stande ist, bei 0° Cu, Cd und Zn aus seinen Lösungen zu reduciren.

Nichtpolarisirbare Elektroden.

Die betreffenden Verhältnisse sind zuerst von E. du Bois Reymond untersucht worden. Er stellte fest, dass die Anwendung von Elektroden von amalgamirtem Zink in Lösung von Zinkvitriol oder Chlorzink von keiner merklichen Polarisation begleitet ist.

Die Kombinationen von Platinelektroden in rauchender Salpetersäure und von Kupfer in Kupfervitriollösung zeigen noch eine geringe Polarisation.

Man unterscheidet unpolarisirbare Elektroden erster Art, welche sich in ungesättigten Lösungen ihrer Salze befinden, von unpolarisirbaren Elektroden zweiter Art, bei denen die Metalle sich in konzentrirten Lösungen ihrer Salze befinden, und wobei festes Salz in Lösung vorhanden ist, um immer vollständige Konzentration zu bewirken.

Polarisation des Quecksilbers.

Quecksilber wird besonders durch Wasserstoff polarisirt, durch Sauerstoff weniger, da es dadurch oxydirt wird. Die Wasserstoffpolarisation

wird durch eine Spur von schwefelsaurem Quecksilber oder einen Krystall von saurem chromsauren Kali sofort depolarisirt¹⁾.

Durch die Polarisirung wird die Kapillaritätskonstante des Quecksilbers geändert, und beruht hierauf die Anwendung der Kapillarelektrometer. Es existiren derartige Konstruktionen von Lippmann und von Ostwald.

Eine Tropfelektrode nennt man die Anordnung, bei der Quecksilber durch eine feine Röhre in die Lösung eines Elektrolyten ausströmt. Bei positiver Ladung des Quecksilbers wird beim Ausfliessen die Berührungsstelle vergrößert und die Ladung wird kleiner. Zunächst haben Helmholtz und Ostwald Versuche mit diesen Elektroden angestellt. Sehr gute Resultate erhielt Paschen, als er den Punkt, an welchem der Quecksilberstrahl in Tropfen zerfällt, an die Oberfläche der Flüssigkeit verlegte.

Unipolare Leiter.

Der Uebergangswiderstand, welcher dem Strom sich darbietet, wenn er von einem Leiter auf den andern übergehen will, wird häufig durch Polarisirung soweit vergrößert, dass der Strom in der einen Richtung nicht mehr wandern kann, indem sich durch chemische Reaktionen bestimmte Stoffe abscheiden, welche dies verhindern. Man spricht dann von unipolarer Leitung. Eine solche zeigt sich z. B. bei der Seife, was bereits Erman²⁾ beobachtete:

„Verbindet man die Pole einer isolirten Säule mit zwei Elektroskopen und berührt den einen oder andern derselben mit einem Stück gut getrockneter Seife, welches durch einen hineingesteckten Draht mit dem Erdboden verbunden ist, so wird die Elektrizität des Poles vollständig abgeleitet. Werden aber beide Poldrähte in ein isolirtes Seifenstück eingesteckt, so bewahren die Elektroskope an den Polen die Divergenz ihrer Goldblättchen. Leitet man nun die Seife durch Berühren mit einem Draht zum Erdboden ab, so wird nur das mit dem negativen Pol verbundene Elektroskop entladen, während die Goldplättchen des mit dem positiven Pol verbundenen so weit divergiren, wie wenn der negative Pol der Säule direkt abgeleitet wäre. Entsprechend erhält man einen Schlag, wenn man den positiven Leitungsdraht und die Seife mit den befeuchteten Fingern berührt, nicht aber, wenn man den negativen Draht und die Seife berührt. Aus diesen Versuchen würde folgen, dass nur die Elektrizität des negativen Pols der Säule in die Seife übergegangen, die Elektrizität des positiven Pols aber an demselben zurückgehalten worden ist. Aus diesem Grunde bezeichnete Erman die Seife als einen negativ-unipolaren Leiter.“

1) Hokin u. Taylor, Wied. Ann. Beibl. **3**, 754, 1879.

2) Erman, Gilberts. Ann. **22**, 14, 1806; G. Wiedemann, Bd. **2**, 633, 1895

Die Erscheinung ist von Ohm¹⁾ aufgeklärt worden und beruht darauf, dass sich am positiven Pol allmählig eine schlecht leitende Schicht von Fettsäure bildet, die schliesslich dem Strom den Durchgang verwehrt.

Ohm hat gezeigt, dass sich ähnliche Erscheinungen zeigen bei der Elektrolyse konzentrierter Schwefelsäure zwischen Zink-, Kupfer-, Silber- oder Messingelektroden, wobei sich ein in der konzentrierten Säure unlöslicher Niederschlag des betreffenden Sulfats bildet und infolge seiner schlechten Leitfähigkeit dem Strom den Durchgang verwehrt.

Besonders auffallende Erscheinungen wurden auch an der Aluminiumanode gefunden. Dieselben veranlassten Pollak und später Grätz die Aluminiumelektroden zur elektrochemischen Umformung von Wechselstrom in Gleichstrom vorzuschlagen. K. Norden²⁾ hat eine ausführliche Untersuchung über diese Verhältnisse angestellt und zerlegt die Vorgänge bei der Elektrolyse in Schwefelsäure in abwechselnde Bildung von basischem Sulfat und Rückbildung von Sulfat durch Säure. In den Lösungen der Chloride entsteht nicht Oxyd, sondern das Chlorid, welches seinerseits unter Entwicklung von Wasserstoff Aluminium aufzulösen vermag. In Neutralsalzlösungen findet demgemäss eine stärkere Beeinflussung der Stromrichtung statt als in sauren, indem in letzteren das Hinderniss rascher beseitigt zu werden vermag.

Passiver Zustand bei Metallen.

Der passive Zustand von Metallen besteht darin, dass sie nicht mehr in der gewöhnlichen Weise wirksam zu sein vermögen. Ein bekanntes Beispiel ist das Eisen, welches durch Eintauchen in konc. Salpetersäure passiv wird. Man erklärte sich diesen Zustand durch die Bildung einer äusserst dünnen, vom Auge nicht wahrnehmbaren Oxydhaut, wie dies Faraday zuerst angenommen hatte.

W. Hittorf³⁾ wies jedoch nach, dass diese Annahme für das Chrom, Eisen, Nickel und Kobalt nicht richtig sein könne. „In der Passivität oder Inaktivität, welche diese vier Metalle annehmen können, liegt offenbar ein Zwangszustand in ihren Molekeln vor, der unter bestimmten Bedingungen entsteht und mit dem Aufhören derselben schneller oder langsamer, aber stetig sich verliert. Die Theilchen kehren von selbst in den normalen aktiven Zustand zurück, bei welchem sie ihre niedrigste Verbindungsstufe bilden.“

„Das gemeinsame Verfahren, wodurch die Passivität bei allen genannten Metallen hervorgerufen wird, besteht in ihrer Verwendung als Anoden eines elektrischen Stromes von geeigneter Stärke oder Dichte,

1) Ohm, Schweigg. Journ. **49**, 385; **50**, 32, 1830.

2) K. Norden, Zeitschr. f. Elektroch. **6**, 159, 188, 1899.

3) W. Hittorf, Zeitschr. physik. Ch. **30**, 481, 1899; **34**, 385, 1900.

welcher durch die wässrige Lösung bei nicht zu hoher Temperatur geleitet wird. Den Elektrolyten, welcher zu benutzen ist, bestimmt die Natur seines Anions, die Beschaffenheit seines Kations kommt nicht in Betracht. Chrom erniedrigt als Anode in allen Elektrolyten seine E. K., die Grösse der Erniedrigung ist aber verschieden. In den Chlor-, Brom- und Sauerstoffsalzen beträgt sie viel mehr als in den Salzen des Jods, Schwefelcyans, Stickstoffs. Die drei andern Metalle werden nur passiv in Sauerstoffsalzen, nicht in denen der Haloide, mit Ausnahme des Cyans für Eisen.“

„Die Zeit, welche die Theilchen brauchen, den Zwangszustand der Passivität aufzugeben, ist etwas abhängig von der Dauer, während welcher er bestanden hat. Mit der Zunahme dieser Dauer wird die Rückkehr verlangsamt. Chrom hält den Zustand am festesten, Kobalt am schlechtesten.“

„Ueber das Wesen des Vorganges befinden wir uns zunächst in völliger Unwissenheit. Jedenfalls ist die Berührung des Metalls mit dem austretenden Anion nothwendig. Denn solange ein Strom nicht zu stande kommt, behält das mit dem positiven Pol verbundene Metall die E. K., welche seinem normalen Zustande entspricht. Auch hat die Stärke des Stromes, mit welcher die in der Zeiteinheit austretende Menge des Anions proportional geht, grossen Einfluss.“

„Bei Chrom, dessen Inaktivität am beständigsten ist, finden wir, dass viele Anionen in freiem Zustande und in Wasser gelöst, bereits ohne dass ein Strom besteht, durch blosser Berührung die E. K. desselben beträchtlich erniedrigen. Am stärksten wirken so die Lösungen von Chlor und Brom, schwacher Salpetersäure, Chromsäure, Jod.“

„Auf Eisen äussert einen solchen Einfluss nur starke Salpetersäure. Eine Nachdauer des passiven Zustandes ist aber, wenn die Berührung mit der Säure aufgehoben ist, hier nicht erkennbar. Die Berührung mit Anionen, welche in freiem Zustande gasförmig sind, scheint ungünstig zu sein. Sonst müsste der Sauerstoff der Luft grösseren Einfluss haben. Ob verdichteter, flüssiger Sauerstoff einen solchen besitzt, hat Hittorf nicht untersucht.“

Die Rückkehr in den normalen aktiven Zustand wird fast momentan, wenn die Metalle zu Kathoden eines Stromes von genügender Dichte gemacht werden.

Nach den Untersuchungen von A. Finkelstein¹⁾ ist passives Eisen von keiner schlecht leitenden Schicht bedeckt und verhält sich wie eine Sauerstoffelektrode mit veränderlicher Sauerstoffkonzentration. Weiterhin

¹⁾ A. Finkelstein, Zeitschr. physik. Ch. **39**, 91, 1901; vgl. auch H. L. Heathcote, *ibid.* **37**, 368, 1901.

ist die elektromotorische Kraft einer Eisenelektrode gegen eine Lösung von konstantem Eisengehalt eine Funktion des Mischungsverhältnisses der Ferri- zu den Ferroionen. Extrapolirt man auf hohe Werthe diesen Quotienten, so gelangt man zur Passivität. Zusatz von Cyankalium erniedrigt die elektromotorische Kraft. Die kathodische Zersetzungskurve von Ferrisalzen deutet darauf hin, dass sich Eisen vorübergehend in edler Form abscheidet. Die anodische Polarisationskurve von Eisen lässt den Eintritt der Passivität scharf erkennen. Das zugehörige Potential ist unabhängig vom Säuregehalt und sinkt mit dem Eisengehalt der Lösung. Die Existenz einer Oxydschicht kann als widerlegt angesehen werden. Zum Schlusse wird eine Hypothese diskutiert, wonach passives Eisen dreiwertiges Eisen in metallischem Zustande ist.

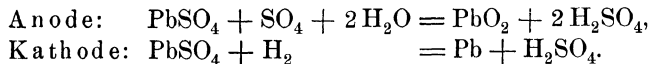
Akkumulatoren¹⁾.

Wie bereits vorher erwähnt wurde, bilden sich bei der Elektrolyse in Schwefelsäure an der Anode durch die Einwirkung des Sauerstoffs bei gewissen Metallen Superoxyde, die dann mit dem an der Kathode abgeschiedenen bezw. condensirten Wasserstoff Veranlassung zu Polarisationsströmen geben. Diese Polarisationsströme sind nun von ausserordentlich praktischer Bedeutung geworden, indem sie die Veranlassung zur Herstellung der sog. Akkumulatoren gegeben haben.

Man verwendet hierbei das Blei als Elektrodenmaterial, indem man es in besonders konstruirte Bleirahmen anbringt, d. h. man bringt auf den Anodenrahmen einen Brei von Mennige und auf den Kathodenrahmen einen Brei von Bleioxyd. Nach dem Formiren wird der Akkumulator aufgebaut, so dass gewöhnlich eine Anode von je zwei Kathoden umgeben ist, und also bei einer Reihe von Elektroden an den Enden sich immer Kathoden befinden, wobei die Elektroden durch Glasstäbe u. s. w. getrennt bleiben; sodann wird geladen.

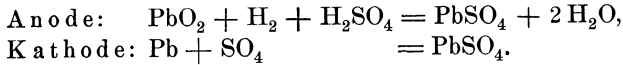
Zu vermeiden sind Verunreinigungen der Schwefelsäure, deren spec. Gewicht = 1,20 sein soll, zu lange andauernde Ladung, zu weit gehendes Entladen (unter 1,85 Volt) sowie jeglicher Kontakt zwischen Anode und Kathode durch herabgefallene Masse. Die elektromotorische Kraft eines solchen nach *Plante* bezw. *Faure* hergestellten Akkumulators beträgt 1,95 Volt.

Der bei der Ladung vor sich gehende Process kann durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden:



¹⁾ Vgl. hierzu *W. Hoppe*, Die Akkumulatoren für Electricität Berlin 1892; *K. Eibs*, Die Akkumulatoren, Leipzig 1899.

Bei der Entladung hätten wir dann folgenden Vorgang:



Diese von W. Kohlrausch¹⁾ gegebene Erklärung ist von K. Elbs²⁾ in der Weise abgeändert worden, dass er annimmt, bei dem am Akkumulator vor sich gehenden Process spiele das Bleidisulfat, welches sich also vom vierwerthigen Blei ableitet, eine Rolle. Es gelang Elbs dieses Salz zu isoliren und sein Verhalten zu untersuchen. Das farblose Salz zersetzt sich mit Wasser sofort in Bleisuperoxyd und Schwefelsäure. Somit kann die Bildung desselben nur als intermediäre anzusehen sein. Die von Liebenow angenommene Existenz der Ionen PbO_2 ist nach Elbs ganz unmöglich. Allerdings setzt die intermediäre Bildung des Disulfats nach der Ansicht von Elbs die Irreversibilität voraus, während nach Dolezalek³⁾ der Akkumulator vollkommen reversibel ist.

10. Leiter erster Klasse.

Allgemeines.

Als Leiter erster Klasse sind vornehmlich die Metalle anzusehen. In der nachstehenden Tabelle, die den von Matthiesen⁴⁾ im Vereine mit von Bose und andern ausgeführten Untersuchungen entnommen ist, bedeutet λ_{Ag} die auf Silber = 100 bezogene Leitfähigkeit, λ_{Hg} die auf Quecksilber = 1 bezogene Leitfähigkeit. $10^7\alpha$ und $10^9\beta$ sind die für die Temperaturformel $\lambda_t = 1 - \alpha t + \beta t^2$ bestimmten Werthe.

	λ_{Ag}	λ_{Hg}	$10^7\alpha$	$10^9\beta$
Silber hart,	100,00	60,35	} 38287	9848
Silber weich,	108,74	65,94		
Kupfer hart,	99,95	60,36	} 36701	9009
Kupfer weich,	102,21	61,70		
Gold hart,	77,96	47,07	} 36745	8443
Gold weich,	79,33	47,92		
Zink,	29,02	17,52	37074	8274
Kadmium,	23,72	14,32	36871	7575
Zinn,	12,36	7,56	36029	6136
Blei,	8,32	5,02	38756	9146
Arsen,	4,76	2,87	38996	8879
Antimon,	4,62	2,79	39826	10364

1) W. Kohlrausch, *Electrotechn. Zeitschr.* **1889**, 337.

2) K. Elbs, *Zeitschr. f. Electroch.* **6**, 46, 1899.

3) F. Dolezalek, *ibid.* **5**, 533, 1898; vgl. auch E. Abel, *ibid.* **7**, 731, 1901.

4) Matthiesen, *Pogg. Ann.* **115**, 353, 1862; vgl. hierzu G. Wiedemann, „Die Lehre von der Electricität.“ Bd I, 468 u. f. 1893.

	λ_{Ag}	λ_{Hg}	$10^7\alpha$	$10^9\beta$
Wismuth,	1,25	0,75	35216	5728
Thallium,	9,16	0,55	40264	8844
Natrium fest,	40,52	24,45	37007	387450
Kalium fest,	22,62	13,66	40670	1116300
Indium	18,61	11,23	52560	—
Quecksilber fl.,	1,61	1,00	7443	826,3

Die graphitischen Kohlen sind Leiter der Elektrizität, dagegen die übrigen festen Kohlenstoffverbindungen wie Diamant, Holzkohle und Steinkohle sind Nichtleiter. Aus der Leuchtgas- und Glühlampenfabrikation weiss man, dass alle verkohlten Substanzen leitend werden, wenn sie unter Luftabschluss einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt werden.

Von G. Brion¹⁾ sind Untersuchungen über den Uebergang der Kohle aus dem nichtleitenden in den leitenden Zustand ausgeführt worden und ergaben, dass der Uebergang ausserordentlich schnell vor sich geht. Mit dem Erkalten wird aber ein Rückbildungsprocess eingeleitet, der zuerst schnell, dann immer langsamer fortschreitet und Tage und Wochen dauern kann. Der Widerstand der Kohle wird kleiner mit wachsender höchsten Temperatur, der sie ausgesetzt war, mit abnehmender Zeit, die seit dem Erhitzen verflossen ist, und mit steigender Temperatur, bei der sich die Faser befindet.

L. Cellier²⁾ wies nach, dass eine solche Beziehung, wie sie für die Metalle zwischen Wärmeleitungsvermögen zu dem elektrischen Leitvermögen existirt, nicht für die verschiedenen Kohlenarten gilt, sondern dass das Wärmeleitungsvermögen 15 bis 20 mal grösser ist als dasjenige, welches man aus der für die Metalle giltigen Regel berechnet.

Ueber die elektrische Leitfähigkeit einiger Metalloxyde und -sulfide hat F. Streintz³⁾ eine Untersuchung angestellt. Im Anschlusse an früher ausgeführte Versuche, die sich auf das Leitvermögen pulverförmiger Elemente und zwar von Platinmohr und Kohlenstoff in seinen beiden leitenden Modifikationen erstreckten, gelang es ihm, Platinmohr so dicht zu pressen, dass er sich vom Draht in Bezug auf den Temperaturkoeffizienten nicht mehr unterschied. Für die Versuche wurde das zu untersuchende Material in Leiter und Nichtleiter getheilt.

Es zeigte sich, dass zu Nichtleitern alle hellen (weissen, gelben, grauen, rothen) Pulver bei normaler Temperatur gehören, womit einer Forderung der elektromagnetischen Lichttheorie entsprochen ist. Jedoch finden sich auch unter den dunkelfarbigen (schwarzen, braunen, dunkelgrauen) Pulvern ziemlich viele, die unter gewöhnlichen Verhältnissen zu

1) G. Brion, Wied. Ann. **59**, 715, 1896.

2) L. Cellier, *ibid.* **61**, 511, 1897.

3) F. Streintz, Chem. Ztg. **25**, 685, 1901.

den Nichtleitern zu zählen sind, nämlich: CuO , Ni_2O_3 , Mo_2O_3 , Co_2O_3 , Fe_3O_4 , U_3O_8 , CoS , MnS und Sb_2S_3 . Hierdurch wird die Zahl der Leiter unter den Oxyden und Sulfiden beschränkt.

Zu den Leitern gehören PbO_2 , MnO , CdO , CuS , Cu_2S , MoS_2 , PbS , Ag_2S , $\text{NiS}(\text{?})$, HgS (schwarz). Von diesen besitzt das PbO_2 das beste Leitvermögen, eine Eigenschaft, die dafür spricht, dass das Blei das geeignete Akkumulatorenmaterial ist. Der Temperaturkoeffizient des PbO_2 ist positiv, aber kleiner als der der reinen Metalle. MnO_2 ist ein bedeutend schlechterer Leiter. Alle niedrigeren Oxydationsstufen von Blei und Mangan sind Nichtleiter. Die beiden Schwefelkupfer leiten gut und besitzen einen sehr kleinen Temperaturkoeffizienten, CuS leitet 10 mal besser als Cu_2S . Sowohl das amorphe Silbersulfid als auch der krystallinische Silberglanz (Ag_2S) zeigen Leitvermögen.

Um Aufschluss über den Temperaturkoeffizienten zu erhalten, mussten die Pulver bei Temperaturen untersucht werden, welche die Zimmertemperatur wesentlich überschritten. Zu diesem Zwecke wurden in besonders konstruirten Formen von Stahl und bei einem Drucke von Tausenden von Atmosphären cylindrische Stifte aus den Substanzen hergestellt. Dabei ergab sich die merkwürdige Regel, dass nur die Pulver von Leitern gut zusammenhängende Cylinder von metallischem Glanz und metallischer Härte bildeten, während die Pulver von Nichtleitern weder Glanz erhielten noch in Stifform zu pressen waren.

Erwähnt sei noch, dass Streintz aus dem Verhalten eines Ag_2S -Stiftes gegen eine entsprechende elektrische Spannung bei höherer Temperatur und aus den hierbei auftretenden Merkmalen schliesst, dass Ag_2S kein Leiter zweiter Ordnung ist. Auch scheint nach den bei dem Bleiglanz angestellten Versuchen ein Minimum des Leitvermögens zu bestehen.

Nach den Untersuchungen von F. Beijerinck¹⁾ sind folgende Mineralien als Leiter der Elektrizität anzusehen: Die meisten Sulfide, Selenide, Telluride, Bismutide, Arsenide und Stibide, sowie einige Oxyde wie Zinnstein, Kuprit, Zinkit, Eisenglanz, Magnetit.

Zu den Nichtleitern gehören einzelne Sulfide wie Realgar, Antimonit, Zinkblende, Manganblende, Troilit, Zinnober, die meisten Oxyde, Haloide, alle Sulfo- und Oxysalze.

Beim Wismuthglanz wurde die Leitfähigkeit in der Richtung der Hauptaxe etwa viermal geringer gefunden als senkrecht dazu; ebenso verhalten sich Zinkstein und Zinkit, während Eisenglanz, wie schon Bäckström fand, parallel der Hauptachse etwa zweimal besser leitet.

In der Reihe der Oxyde, Sulfide, Selenide, Telluride eines und desselben Metalls wächst die Leitfähigkeit mit dem Atomgewicht des elektro-

1) F. Beijerinck, Wied. Ann. Beibl. **22**, 328, 1898.

negativen Bestandtheils, während es sich in der Reihe der Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide umgekehrt verhält. Bei letzteren Verbindungen steigt auch die Leitfähigkeit mit dem Atomgewicht des Metalls. Bei allen daraufhin untersuchten binären Verbindungen nimmt der Widerstand mit steigender Temperatur ab, oft in sehr starkem Maasse. Als obere Grenze ist für die noch als Leiter zu bezeichnenden Körper der spezifische auf 1 cm³ bezogene Widerstand von 2,5 Meg-Ohm angesehen worden.

Vorgang der Leitung in den Metallen¹⁾.

Nehmen wir an, an dem zu betrachtenden Metall seien nur Doppelmoleküle vorhanden, also z. B. Cu = Cu oder Hg = Hg. Die erste Einwirkung einer Anzahl fortbewegter Elektronen wird die sein, dass sie eine Zerlegung bewirken. Die frei gewordenen Valenzen nehmen die betreffenden Elektronen auf. Ein zweites Quantum von Elektronen treibt infolge ihrer lebendigen Kraft die ersten, in die freien Valenzen eingetretenen heraus, überträgt auf diese ihre lebendige Kraft, und das Spiel der Zerlegung von Doppelmolekülen beginnt von neuem, bis genügend freie Valenzen des betreffenden metallischen Stromleiters vorhanden sind, um die Fortpflanzung der elektrischen Erregung zu bewerkstelligen. Es er giebt sich eigentlich hieraus von selbst, dass dieser Vorgang an der Oberfläche des betreffenden Leiters am leichtesten vor sich geht, da ja hier der sich entgegengesetzte Widerstand der umgebenden Theilchen infolge ihrer geringeren Masse am geringsten ist.

Sind nun bereits einatomige Moleküle vorhanden, so ist auch der Vorgang entsprechend einfacher, indem eben nur die Abtrennung der Valenzladung und nicht auch eine Zerlegung der Moleküle nothwendig ist. Wahrscheinlich werden auch bei den doppelt- u. s. w. atomigen Molekülen immer einige einatomige vorhanden sein, bezw. derartige Molekularbewegungen stattfinden, dass solche als Zwischenzustand auftreten können.

Elektrischer Widerstand der Metalle.

Der elektrische Widerstand wird gemessen durch Vergleich mit dem Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 qmm Querschnitt und 106 cm Länge. Derselbe wird das Ohm genannt. 1 Siemens: 1 Ohm = 100 : 106,3.

Nach unserer Theorie setzt sich der elektrische Widerstand der Leiter erster Klasse zusammen aus der Arbeit, welche geleistet werden muss, um die Elektronen von den Valenzen zu trennen, sowie aus der Ueberwindung der molekularen Anziehungskräfte, die eine Wiedervereinigung der freien Valenzen herbeizuführen streben. Auch mögen wohl die sonstigen Molekular- und Atombewegungen den Strom der Elektronen aufhalten

1) Vgl. hierzu F. Giese, Wied. Ann. **37**, 576, 1889.

bezw. grössere Arbeitsleistung verlangen. Dies ergibt sich aus dem beträchtlich grösseren Widerstand, den das flüssige Quecksilber gegenüber den festen Metallen besitzt. Es leitet sich ferner von der mit der Temperaturerhöhung durchgängig geringer werdenden Leitfähigkeit ab. Dadurch, dass die Temperaturerhöhung auch eine grössere Lebhaftigkeit der Atom- und Molekularbewegung zur Folge hat, wirkt sie in entsprechender Weise hemmend auf den Fortgang des Elektronenstroms. Dementsprechend wirkt Temperaturerniedrigung in entgegengesetztem Sinne.

Die Untersuchungen von J. Dewar und J. A. Fleming¹⁾ über den elektrischen Widerstand des reinen Quecksilbers ergaben interessante Beobachtungen, welche einen weiteren Beweis dafür liefern, dass bei einem Metall von bekannter Reinheit die Aenderung der Widerstandsfähigkeit bei kontinuierlichem Abkühlen eine derartige ist, dass der Widerstand bei der Temperatur des absoluten Nullpunkts als verschwindend angesehen werden kann. Das Quecksilber geht beim Abkühlen in den festen Zustand über unter Bedingungen, welche der vollkommenen Verhinderung von Spannungen im Innern des Metalls infolge der Abkühlung günstig sind. Diese Beobachtungen bestätigen also ebenfalls das aus experimentellen Beobachtungen abgeleitete Gesetz, dass der elektrische Widerstand eines reinen Metalls beim absoluten Nullpunkt verschwindet.

Bei Wismuth dagegen wurde eine Abnahme des elektrischen Widerstands bei -80° beobachtet; bei weiterem Abkühlen aber nahm derselbe wieder zu. Dies gilt jedoch nur für unreines Wismuth, während reines sich normal verhält.

Die Wärme erzeugende Wirkung bei dem Durchgang eines elektrischen Stromes mag wohl einestheils auf die Wiedervereinigungen von Elektronen und Valenzen, andernteils auf solche von freien Valenzen unter einander zurückzuführen sein, dann aber vor allem auf die Vermehrung der lebendigen Kraft, welche den Atomen bezw. Molekülen durch die Stromwirkung zuertheilt wird, um dadurch das Losreissen der Elektronen zu erleichtern.

Metallzerstäubungen.

Von Metallzerstäubungen, die durch den elektrischen Strom bewirkt werden können, sind folgende bekannt geworden²⁾:

1. Kathodenzerstäubung mit dem Lichtbogen³⁾.

1) J. Dewar u. J. A. Fleming, Proc. Roy. Soc. **60**, 72, 76, 1896.

2) Vgl. G. Bredig u. F. Haber, Ber. **31**, 2741, 1898, deren Arbeiten auch nachfolgende Litteraturangaben entnommen sind. G. Bredig, Zeitschr. f. Electroch. **4**, 514, 547, 1898; Zeitschr. angew. Ch. **1898**, 951, F. Haber, Zeitschr. angew. Ch. **16**, 438.

3) Tischomiroff u. Lidow, Wied. Beibl. **8**, 232, 1884; Bredig, l. c.; siehe auch Faraday, Phil. Trans. 1857, 145. In loserem Zusammenhange siehe Lenard u. Wolff, Wied. Ann. **37**, 443, s. a. Töpler (Anm. 3).

2. Kathodenzerstäubung in Geissler'schen Röhren¹⁾.
3. Zerstäubung glühender, stromdurchflossenen Drähte²⁾.
4. Auflockerung und Lösung von Elektroden, die bei Gleichstrom-
elektrolyse intakt bleiben durch Wechselstrom³⁾.

Unter die erste Gruppe könnte man die von Bredig bezw. Hittorf und Faraday gemachten Beobachtungen über die Darstellung kolloidaler Goldlösungen mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens rechnen.

Ausserdem haben aber Bredig und Haber auch noch Zerstäubungserscheinungen bei andern Metallen beobachtet, die ohne jede sichtbare Licht- und Funkenbildung verlaufen, und haben diese Untersuchungen folgende Ergebnisse gehabt:

a) Bleikathoden zerstäuben bei hohen Stromdichten in stark verdünnten Mineralsäuren. Ein kleiner Zusatz von Bichromat hebt die Zerstäubung auf.

b) Bleikathoden zerstäuben besonders leicht in alkalischen Lösungen wechselnder Konzentration. Der entstehende Bleistaub ist so fein vertheilt, dass er leicht chemisch verändert wird. In Kaliumkarbonat wird bei Zuführung von Luft und Kohlensäure direkt Bleiweiss als Zerstäubungsprodukt erhalten. Chromat und Chromoxydnatron heben die Zerstäubung auf.

c) Die Zerstäubung bei der Elektrolyse in alkalischen Lösungen zeigen auch Kathoden aus Quecksilber, Zinn, Rose'schem Metall, Wismuth, Thallium, Arsen, Antimon. Sie bleibt aus bei den leicht schmelzbaren Metallen Kadmium und Zink und bei allen untersuchten, schwer schmelzbaren Metallen (Kupfer, Silber, Aluminium, Platin, Palladium).

d) Die Zerstäubungen bei der Elektrolyse in ganz verdünnten Säuren zeigen ausser Bleikathoden solche aus Wismuth und aus Rose'schem Metall.

e) Bei der Zerstäubung in alkalischen Lösungen dürfen Bildung einer Legirung zwischen Alkalimetall und Kathodenmetall und nachfolgende Zersetzung dieser Legirung durch Wasser als Zwischenphasen des Vorgangs betrachtet werden.

f) Die Zerstäubungen in verdünnten Säuren sind zu unterscheiden von den anscheinend durch Wasserstoffanlagerung bewirkten Auflockerungserscheinungen, welche Platin-, Palladium- und Bleikathoden zeigen können, und bleiben vorläufig unerklärt.

¹⁾ Plücker, Pogg. Ann. **105**, 70; Kundt, Wied. Ann. **27**, 59; Dessau, Wied. Ann. **29**, 353.

²⁾ Nahrwold, Diss. Berlin 1876, Wied. Ann. **5**, 460 u. **31**, 448 u. **35**, 107 u. **37**, 322; Elster u. Geitel, Wied. Ann. **31**, 448; Stewart, Wied. Ann. **66**, 88; Töppler, Wied. Ann. **65**, 876; Berliner, Wied. Ann. **33**, 289.

³⁾ De la Rive, Pogg. Ann. **41**, 152; **45**, 163, 416; Drechsel, Journ. pr. Ch. **29**, 299; **38**, 75; Margules, Wied. Ann. **65**, 629; Maneuvrier u. Chappuis, Compt. rend. **106**, 1719; vgl. auch Braun, Wied. Ann. **65**, 361.

Ueber die Zerstäubung elektrisch geglühter Palladium- und Platindrähte machte W. Stewart¹⁾ folgende Betrachtungen: In Wasserstoff zerstäubt Platin nicht, auch nicht bei heller Weissgluth, Palladium jedenfalls viel weniger als in Luft. Auch in Stickstoff zeigen Platin- und Palladiumdrähte keine oder nur sehr schwache Zerstäubung. In reinem Sauerstoff hat Kaufmann die Zerstäubung sechsmal so gross gefunden, als in atmosphärischer Luft. Inwiefern das Zerstäuben entsprechend der von Nahrwold geäusserten Ansicht durch den Sauerstoff bedingt ist, bedarf weitere Untersuchung.

Vergleich der Leitfähigkeiten der Metalle für Wärme und Elektrizität.

Hinsichtlich des Vergleiches der Leitfähigkeit der Metalle für Wärme und Elektrizität hat sich, nachdem mehrmals andere Resultate erhalten worden waren, als sicher herausgestellt, dass dieselben mit Ausnahme des Eisens, bei dem die Magnetisirung störend wirkt, proportional sind. Nachstehende Tabelle giebt die Werthe der von A. Berget²⁾ erhaltenen Resultate. In derselben bedeutet k_e die Leitfähigkeit für die Elektrizität, k_w die für die Wärme, während $10^3 k_w/k_e$ die entsprechende Verhältnisszahl wiedergiebt.

	Cu.	Zn.	Messing.	Fe.	Sn.	Pb.	Sb.	Hg.
k_e	1,0405	0,303	0,2625	0,1587	0,151	0,081	0,042	0,0201
$10^5 k_w$	65,13	18,00	15,47	9,41	8,23	5,06	2,47	1,06
$10^3 k_w/k_e$	1,6	1,7	1,7	1,7	1,8	1,6	1,7	1,8

Hier ist die betreffende Verhältnisszahl für Eisen = 1,7, während sie z. B. bei den Untersuchungen von Kirchhoff und Hansemann³⁾ im Mittel = 2,18 ist.

Erwähnt sei noch, dass Kundt⁴⁾ aus Versuchen über die Brechungsindices von Metallprismen für die Lichtgeschwindigkeit v für rothes Licht folgende Werthe gefunden hat ($Ag = 100$).

	Ag.	Au.	Cu.	Pt.	Fe.	Ni.	Bi.
$v = 100$	71,0	60,0	15,3	14,9	12,4	10,3	
$k_e = 100$	58,5	79,3	10,3	13,0	14,47	1,9	

Auch hier zeigt sich eine gewisse Proportionalität zwischen galvanischer Leitfähigkeit und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes.

1) W. Stewart, Wied. Ann. **66**, 88, 1898.

2) A. Berget, Compt. rend. **110**, 76, 1890; Wied. Ann. Beibl. **14**, 290.

3) Kirchhoff u. Hansemann, Wied. Ann. **13**, 417, 1881.

4) A. Kundt, Wied. Ann. **34**, 469, 1888; vgl. auch G. Wiedemann, „Die Lehre von der Electricität. Bd. I, 523, 1893.

In seiner Elektronentheorie der Metalle hat Drude gezeigt, dass man das Verhältniss zwischen der thermischen (k) und elektrischen (σ) Leitfähigkeit der Metalle berechnen könne aus der Loschmidt'schen absoluten Anzahl der Gasmoleküle im Gramm und dem Thomson'schen Werth des elektrischen Elementarquantums. Die Uebereinstimmung der Erfahrung beschränkt sich auf eine solche in der Grössenordnung, da beide Zahlen nur unsicher bekannt sind. Reinganum¹⁾ weist darauf hin, dass man sich von ihrer Benutzung frei machen und das genannte Verhältniss ausdrücken könne durch gut bekannte Grössen, nämlich durch die Geschwindigkeit μ_H eines Wasserstoffmoleküls und das elektrochemische Aequivalat $\frac{m_H}{2c}$ derart, dass

$$\frac{k}{\sigma} = \frac{1}{3T} \left(\frac{m_H \mu_H^2}{c} \right)$$

Danach berechnet sich für 18^0 $\frac{k}{\sigma} = 0,7099 \cdot 10^{-10}$ (im elektrostatischen cgs-System) in glänzendster Uebereinstimmung mit den neuesten Messungen für eine Reihe von Metallen.

Die wesentlichen Annahmen dabei sind, dass die kinetische Energie eines im Metall beweglichen Elektrons gleich der eines Wasserstoffmoleküls von gleicher Temperatur und ferner seine Ladung gleich der eines einwerthigen elektrolytischen Ions ist, während die speciellen Vorstellungen über die Beweglichkeit der Elektronen eine Nebenrolle spielen.

11. Dielektrika.

Allgemeines.

Mit dem Namen Dielektrika bezeichnet man die Nichtleiter der Elektrizität, die jedoch im stande sind, beim Nähern an einen geladenen Konduktor bei nicht zu langer Influenz sich zu laden. Alsdann verschwindet mit dem Entfernen ebenso wie bei einem Leiter der Elektrizität die Ladung wieder.

Bringt man Metallplatten oder schlecht leitende dielektrische Platten zwischen die Kollektorplatten eines Kondensators, von denen die eine positiv geladen ist, so zeigt ein mit der ungeladenen Kollektorplatte in Verbindung gebrachtes Elektroskop das Vorhandensein positiver Elektrizität an und zwar stärker, wenn die betreffende metallische oder Nichtleiterplatte zwischen beiden vorhanden ist, als wenn sie nicht vorhanden ist.

1) W. Reinganum, Drude's Ann. **2**, 398, 1900; Ref. Zeitschr. physik. Ch. **35**, 485, 1900; vgl. hierzu E. Riecke, ibid. **2**, 835, 1900; C. Grüneisen, ibid. **3**, 43, 1900.

Durch die Einfügung einer Metallplatte oder eine Platte eines Dielektrikums, hat sich also die Kapazität des Kondensators vergrößert. Es ist nur der Unterschied zwischen Metall und Dielektrikum, dass bei den Metallen die Goldplättchen des Elektroskops sofort ihre Maximaldivergenz erhalten, bei den Dielektrika aber erst allmählig.

„Die Kapazität C eines aus zwei sehr grossen planparallelen, in der Luft befindlichen Platten bestehenden Kondensators, deren Abstand e , deren Oberfläche S ist, wird durch folgende Formel wiedergegeben :

$$C = \frac{S}{4 \pi e}.$$

Ist bei Ersatz der Luft durch ein anderes Dielektrikum zur Ladung der Vorderfläche des Kondensators auf das Potentialniveau Eins bei Ableitung der Hinterfläche die Elektrizitätsmenge

$$C_D = \frac{DS}{4 \pi e}$$

erforderlich, so bezeichnen wir den Werth D als Dielektricitätskonstante oder spezifisches Induktionsvermögen oder als spezifische induktive Kapazität.“

Bestimmungsmethoden.

„Die Dielektricitätskonstanten fester Körper sind wesentlich nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt worden. Einmal wird die Kapazität von Kondensatoren gemessen, deren Belegungen durch die zu untersuchenden Körper getrennt sind, so von Cavendish, Faraday, Belli, Snow Harris, Werner Siemens, Boltzmann, Burkley und Gibson, Gordon, Hopkinson, Elsas, auch indirekt von Felici und Lefèvre. Sodann wird die Anziehung eines dielektrischen Körpers durch eine geladene Metallkugel bestimmt, sei es durch Schwingungen sei es direkt, so von Matteucci, Boltzmann. Von diesen Bestimmungen dürften die ersteren wohl die sichersten sein¹⁾.“

Die von Silow²⁾ vorgeschlagene elektrometrische Methode, welche auch von Landolt und Jahn³⁾ benutzt wurde, ist nach den Untersuchungen von Heerwagen⁴⁾ nicht ganz fehlerfrei. Entsprechende Verbesserungen wurden ausserdem von Nernst⁵⁾ und Smale⁶⁾ vorgeschlagen. Auch das Verfahren aus der Kapazitätsänderung eines Kondensators

1) Vgl. G. Wiedemann, Die Lehre von der Electricität Bd. II, 21, 1895.

2) Silow, Pogg. Ann. 156, 389.

3) Landolt u. Jahn, Zeitschr. physik. Ch. 10, 289.

4) Heerwagen, Wied. Ann. 48, 35; vgl. hierzu A. Heydweiller, 57, 649, 1895.

5) W. Nernst u. M. Wien; Wied. Ann. 58, 37, 1896; 57, 209, 1895.

6) J. F. Smale, Wied. Ann. 57, 215, 1895.

sators die Elektrizitätskonstante zu bestimmen, ist nach Werner¹⁾ prinzipiell unrichtig.

Die telephonische Methode von Nernst²⁾ gestattet nach Heydweiller Genauigkeit von 1⁰/₀, wenn die Leitfähigkeit des Dielektrikums $1,1 \times 10^{-9}$ Quecksilbereinheiten nicht übersteigt, d. h. es muss die Beschaffenheit eines mässig gut destillirten Wassers haben. Die Nernst'sche Methode (Fig. 69) beruht auf der Anwendung der Wheatstone'schen Brückenkombination. Es werden bei derselben neben zwei mit demselben Pol der Stromquelle eines Induktoriums verbundenen Widerständen Kondensatoren eingeschaltet. In der Figur sind r_1, r_2, r_3, r_4 die Widerstände der Brückenordnung, I ist das Induktorium, T das Telephon, c_1 und c_2 sind die Kapacitäten der Kondensatoren. Das Telephon schweigt, wenn

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{r_3}{r_4} = \frac{c_1}{c_2}.$$

r_1, r_2, r_3, r_4 sind Flüssigkeitswiderstände. Die beiden ganz gleich gebauten Messkondensatoren bestehen aus je zwei rechteckigen Messingplatten, zwischen welche zur stetigen Vergrößerung der Kapazität Glasplatten geschoben werden können. Die Kapazität ändert sich annähernd proportional der Verschiebung, welche mittels Nonius an einem Glasstabe abgelesen wird. Ein dritter Kondensator, zur Aufnahme der Flüssigkeit bestimmt, wird einmal neben dem einen, dann neben dem andern Messkondensator geschaltet und jedesmal an einem und demselben der letzteren auf Tonminimum eingestellt. Die Differenz der beiden Einstellungen giebt die doppelte Kapazität des Flüssigkeitskondensators, ausgedrückt in Skalentheilen des Messkondensators, an welchen die Glasplatte verschoben wurde. Enthält der dritte Kondensator eine leitende Flüssigkeit, so wird r_3 oder r_4 so verändert, dass in beiden Zweigen der Widerstand gleich ist, dass also wiederum Tonminimum eintritt.

„Zur Bestimmung einer DC muss dreimal die Kapazität des Kondensators gemessen werden, nämlich während er gefüllt ist: 1. mit Luft, 2. mit einer Flüssigkeit von bekannter DC, 3. mit der zu untersuchenden Flüssigkeit. Sind S_0, S_1 und S_2 die bezüglichen Verschiebungen am Messkondensator, so erhält man die gesuchte DC nach der Formel:

$$K = 1 + (K_1 - 1) \frac{S_2 - S_0}{S_1 - S_0}.$$

1) Werner, Wied. Ann. **47**, 613; **57**, 209, 1895.

2) W. Nernst, Zeitschr. physik. Ch. **14**, 622, 1894.

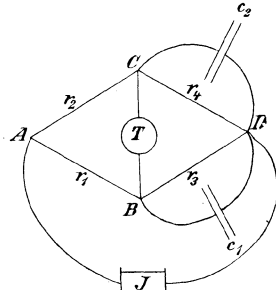


Fig. 69.

Als Vergleichsflüssigkeit dient käuflicher, mit Natrium getrockneter Aethyläther, dessen DC bei 16° 4,396 und bei 20° 4,22 ist.“

Verbesserungen an dem Nernst'schen Apparate sind von B. B. Turner¹⁾ dadurch angebracht worden, dass er den Hartgummideckel, der sich leicht wirft, durch einen einwandfreien Glasdeckel ersetzt. Auch muss sorgsam auf den Temperaturkoeffizienten des Apparates geachtet werden; es wird darauf aufmerksam gemacht, dass die Möglichkeit gröberer Fehler durch Beschlagen der Glasplatten vorliegt. Weiterhin wurden die Messkondensatoren durch Verdopplung der Glasplatten und äussere Messingplatten verbessert. Als praktisches Mittel zur Konstanthaltung der Temperatur erwies sich eine Eisenhülse.

Auf diese Weise ist es möglich geworden, geeignete Kapacitäten bis auf 1 pro 10 000 (w. F.) zu messen, d. h. also fünf- bis zehnmal genauer als mit dem gewöhnlichen Apparate. Folgende Substanzen, die als Aichflüssigkeiten dienen, wurden bestimmt (Luft = 1). (w. F. = wahrsch. Fehler.)

Benzol,	2,288	bei 18° w. F.	$\pm \frac{1}{2} \text{ } 0/00$,
o-Nitrotoluol,	27,7	„ „ „	± 2 ,
Wasser,	81,1	„ „ „	$\pm 2 \frac{1}{2}$.

Weniger als Aichflüssigkeit geeignet sind:

Aether,	4,368	bei 18° w. F.	etwa $1 \text{ } 0/00$,
Anilin,	7,31	„ „ „	$\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2} \text{ } 0/0$,
m-Xylol,	2,376	„ „ „	$1 \text{ } 0/00$,
Nitrobenzol,	36,45	„ „ „	$2 \text{ } 0/00$.

Zwei weitere Methoden zur Messung der Dielektricitätskonstante sind von P. Drude²⁾ gegeben worden. H. Starke³⁾ verwendete die Nernst'sche Methode durch Einschaltung des festen Körpers in ein Lösungsmittel auch zur Bestimmung der Dielektricitätskonstante fester Körper.

Resultate.

Nachstehend seien die von Boltzmann⁴⁾ erhaltenen Resultate für die Dielektricitätskonstante isotroper festen Körper zusammengestellt.

a) Nach der Methode I.

Luft.	Paraffin.	Kolophonium.	Hartgummi.	Schwefel.
$D = 1$	2,32	2,55	3,15	3,84
$\sqrt{D} = 1$	1,523	1,597	—	1,960
$n =$	1,536—1,516	1,543	—	2,040

1) B. B. Turner, Zeitschr. physik. Ch. **35**, 385, 1900.

2) P. Drude, Zeitschr. physik. Ch. **23**, 267, 1897.

3) H. Starke, Wied. Ann. **60**, 629, 1897.

4) F. Boltzmann, Wien. Ber. (2), **66**, 1, 1872; **67**, 17, 1873; **68**, 81, 1873; **70**, 307, 342, 1874; Pogg. Ann. **151**, 482, 531, 1874.

b) Nach der Methode II.

		D						
Methode I		$\frac{1}{360} - \frac{1}{64}$	0,9	1,8	22,5	45	90 Sek.	
Schwefel,	3,84	3,90	—	3,66	—	3,70	—	
Hartgummi,	3,15	3,48	—	3,82	—	3,74	—	
Paraffin,	2,32	2,32	2,51	2,56	—	8,12	—	
Kolophonium,	2,55	2,48	3,63	4,23	5,11	5,28	5,61	

Es ergibt sich aus diesen Beobachtungen zunächst, dass der Brechungsexponent n auffallende Uebereinstimmung mit der \sqrt{D} hat und also dem Maxwell'schem Gesetze entspricht.

Weiterhin erweist Tabelle b, dass die Ladung der dielektrischen Kugeln durch Influenz mit der Zeit zunimmt.

Hinsichtlich der Dielektricitätskonstante anisotroper Körper hat sich ergeben, dass sich im allgemeinen die Elektrizität auf den Krystallen in der Richtung am stärksten ausbreitet, in welcher die optische Elasticität am grössten ist und sich das Licht am stärksten fortpflanzt.

Die Messung der Dielektricitätskonstanten der Flüssigkeiten erfolgt nach denselben Methoden wie bei den festen Körpern, indem man einmal die Kapazität von Kondensatoren vergleicht, deren Zwischenmedium Luft oder eine dielektrische Flüssigkeit ist, oder man misst die Anziehung zweier elektrisirten, in der dielektrischen Flüssigkeit befindlichen Körper und vergleicht dieselbe mit der Anziehung in der Luft unter gleichen Verhältnissen. Auch bei den Flüssigkeiten können bei etwas längerer Ladezeit die Resultate durch dann eintretende Leitung beeinflusst werden.

In der nachstehenden Tabelle, welche G. Wiedemann's Lehre von der Elektrizität, Bd. II, Seite 73 entnommen ist, bedeuten: H (Hopkinson), Si (Silow), P (Palaz), Ne (Negreano), Sa (Salvioni), D (Donle), W (Winkelmann), L (Lefèvre), T (Tscheglajew), R (Rosa), Hr (Heerwaagen), B (Bouty), C (Cohn), A (Ahrens), Q (Quincke).

Schwefelkohlenstoff: 2,67 (H), 2,62—2,74 (Q), 2,61 (P), 1,7 (L), 2,715 (B);

Aether: 4,75 (H), 4,33—4,66 (Q), 3,4 (D);

Benzol: 2,38 (H), 2,198 (Si), 2,359 (Q), 2,336 (P), 2,32 (Ne), 2,17 (T), 2,43 (W), 2,45 (R), 2,22 (B);

Toluol: 1,948 (D), 2,42 (H), 2,305 (P), 2,32 (Ne);

Xylol: 2,39 (H);

Cymol: 2,25 (H), 2,47 (Ne);

Terpentinöl: 2,23 (H), 2,153 (Si), 2,261 (Ne), 2,22 (W), 2,25 (T), 1,5 (L), 2,314 (B);

Olivenöl: 3,16 (H), 2,99 (Sa);
 Ricinusöl: 4,78 (H), 4,43 (C u. A), 4,61 (P), 4,62 (Sa);
 Erdnussöl: 3,17 (H), 3,03 (Sa);
 Alkohol: 27,4 (W), 24,3 (D), 25,7 (R);
 Wasser: 75,7 (R), 79,6 (Hr), 76 (C u. A), 82 (C).

Hieran sei noch eine von Tereschin¹⁾, sowie die von Tomaszewski²⁾ gegebene Tabelle über einige organische Verbindungen angeschlossen:

	Methyl.	Aethyl.	Propyl.	Isobutyl.	Amyl.	
Alkohole,	32,7	—	22,8	—	15,9	
Formiate,	10,0	9,1	—	8,4	7,7	
Acetate,	7,7	6,5	6,3	5,8	5,2	
Benzoate,	7,2	6,5	—	6,0	5,2	
Aethyl- propionat.	Aethyl- butyrat.	Aethyl- valerat.	Anilin.	CCl ₄ .	Xylol.	Wasser.
6,0	5,3	4,9	7,5	2,2	2,38	83,8.
			D	\sqrt{D}	n = Brechungs- exponent	
Terpentinöl (Pinus sylvestris) . . .			2,271	1,5070	1,4689	
Terpentinöl (Pinus maritima) . . .			2,258	1,5026	1,4061	
Terpentinöl (Pinus australis) . . .			2,264	1,5046	1,4685	
Citronenöl			2,247	1,4990	1,4706	
Benzol, C ₆ H ₆			2,218	1,4892	1,4757	
Toluol, C ₇ H ₈			2,303	1,5175	1,4713	
p-Xylol, C ₈ H ₁₀			2,383	1,5436	—	
Kumol, C ₉ H ₁₂			2,442	1,5627	1,4838.	

Es ergibt sich also hieraus Folgendes:

„Die Dielektricitätskonstanten nehmen in jeder homologen Reihe mit wachsendem Molekulargewicht ab, während sie in der aromatischen Reihe schwach zunehmen. Die Konstanten metamerer Verbindungen, Aethylformiat und Methylacetat u. s. w. sind verschieden. Die Differenzen zwischen den Dielektricitätskonstanten der entsprechenden Glieder der Formiate und Acetate, bezw. der Formiate und Benzoate der verschiedenen Alkoholradikale sind dabei verschieden.“

Hinsichtlich der Einflüsse der Temperatur sei noch erwähnt, dass die Dielektricitätskonstante mit höherer Temperatur abnimmt.

1) Tereschin, Wied. Ann. **36**, 792, 1889.

2) Tomaszewski, Wied. Ann. **33**, 33, 1888.

Bei der Untersuchung der Dielektricitätskonstante von Gasen und Dämpfen hat sich ergeben, dass dieselbe nicht allzu verschieden von der der Luft ist. Auch zeigt sich hier die vorher schon beobachtete und von der Maxwell'schen Ableitung geforderte Gleichheit von \sqrt{D} und n (= Brechungsexponent) in annähernder Weise. Nachstehend seien einige der Werthe für D angegeben:

	D	Temperatur.
Luft,	1,000590	gew.
Kohlensäure,	1,000946	„
Wasserstoff,	1,000264	„
Kohlenoxyd,	1,000690	„
Stickoxydul,	1,000994	„
Aethylen,	1,001312	„
Methan,	1,000944	„
Benzol,	1,002700	100°
Toluol,	1,004300	126°
Aethyläther,	1,004500	100°
Methylalkohol,	1,005700	100°
Aethylalkohol,	1,006500	100°.

Beim Siedepunkt des Sauerstoffs und Stickoxyduls beobachtete F. Hasenoehrl¹⁾ folgende Werthe:

$$D_{N_2O} = 1,933 \pm 0,010,$$

$$D_{O_2} = 1,465 \pm 0,010.$$

Die Abhängigkeit der Dielektricitätskonstanten einiger Gase von der Temperatur ist von K. Bädeker²⁾ bearbeitet worden.

Bestimmungen der Dielektricitätskonstanten von Flüssigkeitsgemischen sind mehrfach ausgeführt worden, so von Bouty³⁾, der Alkohol und Benzol untersuchte, von Thwing⁴⁾, welcher die Dielektricitätskonstanten einer Anzahl von Mischungen des Wassers mit Methylalkohol, Aethylalkohol, Propylalkohol, Glycerin und Essigsäure sowie von Gemengen aus Methylalkohol und Aethylalkohol ermittelte. E. Cohen und L. Arons⁵⁾ bestimmten die Dielektricitätskonstante eines Gemisches von Anilin und Benzol, Anilin und Xylol, Kanadabalsam und Benzol, Benzol und Aethylalkohol. C. E. Linebarger⁶⁾ untersuchte Gemische von

1) Hasenoehrl, Versl. konink. Akad. v. Wet. Amsterdam 1899, 211.

2) K. Bädeker, Zeitschr. physik. Ch. 36, 305, 1901.

3) Bouty, Compt. rend. 114, 1421, 1892.

4) Thwing, Zeitschr. physik. Ch. 14, 286, 1894.

5) E. Cohen u. L. Arons, Wied. Ann. 28, 465, 1886; 33, 23, 1888.

6) C. E. Linebarger, Zeitschr. physik. Ch. 20, 131, 1895; vgl. auch J. C. Philipp, ibid. 24, 18, 1897.

Benzol und Aethyläther, Benzol und Aethylacetat, Benzol und Kohlenstofftetrachlorid, Toluol und Aethylbenzoat, Toluol und Terpentin, Toluol und Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Kohlenstofftetrachlorid, Schwefelkohlenstoff und Kohlenstofftetrachlorid, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aethyläther.

Im allgemeinen erwiesen sich die Dielektricitätskonstanten dieser Mischungen niedriger, als sie sich aus den Konstanten der Komponenten berechnen. Nur bei Mischungen mit Aethyläther wurde das entgegengesetzte Verhalten beobachtet.

Nach A. Coehn¹⁾ ladet sich bei der Berührung zweier Dielektrika der Stoff mit höherer Dielektricitätskonstante positiv gegen den Stoff mit niedriger Konstante. Dies gilt jedoch nicht für Metalle, worauf auch A. Heydweiller²⁾ hinweist.

Für reines Wasserstoffsperoxyd berechnet sich aus den Beobachtungen an wässriger Lösung mit Hilfe der Mischungsregel die Dielektricitätskonstante zu 92,8, also wesentlich grösser als für Wasser (81)³⁾. Sowohl dieser hohe Werth als das Fehlen anomaler Absorption stützt die Annahme Brühl's über die Konstitution des H_2O_2 , wonach dasselbe keine Hydroxylgruppe, aber noch disponible Valenz enthält.

Messungen der Dielektricitätskonstante (D) von Stoffen in festem und flüssigem Zustand ergaben, dass zwischen den beiden Aggregatzuständen ein sehr erheblicher Sprung vorhanden ist, und zwar ist die D der festen Form die geringere. Unter Zugrundelegung dieser allgemeinen Erscheinung haben R. Abegg und W. Seitz⁴⁾ die drei Zustände der krystallinischen Flüssigkeiten untersucht, nämlich den festen, den trübflüssigen und den klarflüssigen. Die Versuche wurden mit p-Azoxyanisol angestellt und zeigten, dass der Uebergang (bei + 134 °) von der homogenen zur krystallinischen Flüssigkeit keine Diskontinuität im Gange der D bewirkt. Vielmehr nimmt dieselbe, analog dem negativen Temperaturkoeffizienten aller Flüssigkeiten, mit sinkender Temperatur stetig zu. Im Moment des beginnenden Erstarrens (bei + 95 °) der krystallinischen Flüssigkeit wird jedoch die Substanz plötzlich dielektrisch unhomogen; nach vollendetem Erstarren ist das Telephon-Minimum wieder scharf, und die D hat einen erheblich geringeren Werth, sprunghaft fallend, angenommen.

Dieses Verhalten kann man als weiteren Beweis für die Annahme eines krystallinisch-flüssigen Zustandes ansehen.

1) A. Coehn, Wied. Ann. **64**, 217, 1898; **66**, 1191, 1898; Zeitschr. physik. Ch. **25**, 651; 1898; **26**, 744, 1898.

2) A. Heydweiller, Wied. Ann. **66**, 535, 1898.

3) H. Calvert, Drude's Ann. (4), **1**, 483, 1900.

4) R. Abegg u. W. Seitz, Zeitschr. physik. Ch. **29**, 491, 1899.

Ueber die Messung von Dielektricitätskonstanten bei niederen Temperaturen sind von R. Abegg¹⁾ sowie von J. Dewar und J. A. Fleming²⁾ Versuche angestellt worden. Im allgemeinen hat sich ergeben, dass die Dielektricitätskonstanten einen negativen Temperaturkoeffizienten besitzen, also mit sinkender Temperatur wachsen. Es ergab sich folgende Beziehung zwischen Temperatur T und Dielektricitätskonstante D:

$$-\frac{dD}{dT} = \frac{1}{190}$$

oder integriert

$$D = c e^{-\frac{T}{190}},$$

worin c eine Konstante, nämlich D für T = 0 bedeutet. Die Messungen ergaben bei Methylalkohol, bei Amylalkohol sowie bei Nitrobenzol eine hinreichende Uebereinstimmung mit den nach dieser Formel berechneten Werthen³⁾.

Für die festen Alkohole ergab sich eine ganz kleine Konstante, in welche die grossen Konstanten der flüssigen Alkohole übergehen, analog wie beim Wasser. Hierbei zeigte sich, dass der glasig feste Zustand der Alkohole bezüglich der dielektrischen Eigenschaften keine Fortsetzung des flüssigen Zustands bedeutet.

Die Versuche von P. Drude⁴⁾ über anomale elektrische Dispersion von Flüssigkeiten ergaben folgende Resultate.

Eine elektrische Spektralanalyse ist mit verhältnissmässig langen Wellen möglich.

1. Glycerin, Aethylalkohol, Amylalkohol, Essigsäure besitzen für schnelle elektrische Schwingungen anomale Dispersion, d. h. Abnahme des elektrischen Brechungsexponenten mit wachsender Schwingungszahl, und mit Einschluss von Anilin anomale Absorption, d. h. eine solche, welche viel grösser ist, als sie ihrer Leitfähigkeit für konstante Ströme entsprechen würde.

2. Die Dielektricitätskonstante, welche diese Flüssigkeiten für langsame Wechselzahlen besitzen, ist grösser als das Quadrat ihres elektrischen Brechungsexponenten für sehr schnelle Wechselzahlen.

3. Für Wasser, Methylalkohol, Benzol gelten diese Anomalien innerhalb der benutzten Schwingungszahlen nicht, für Aether nur insofern, als er vielleicht etwas anomale Absorption besitzt.

Erwähnt seien die Betrachtungen von P. Drude und W. Nernst⁵⁾

1) R. Abegg, Wied. Ann. **60**, 54, 1897; **62**, 249, 1897.

2) J. Dewar u. J. H. Fleming, Proc. Roy. Soc. **60**, 358, 368, 380, 1897.

3) Vgl. hierzu R. Abegg, Wied. Ann. **60**, 54, 1897; R. Abegg u. W. Seitz, Zeitschr. physik. Ch. **29**, 242, 1899.

4) P. Drude, Wied. Ann. **58**, 1, 1896.

5) P. Drude u. W. Nernst, Zeitschr. physik. Ch. **15**, 79, 1895.

über die Elektrostriktion durch freie Ionen. In einer Lösung, die freie Ionen, also gleichsam punktförmig vertheilte positive und negative Elektrizitätsquanta enthält, müssen die Summen der positiven und negativen Elektrizitätsmengen einander gleich sein. Demgemäss wird das Lösungsmittel, welches sich zwischen diesen Elektrizitätsmengen befindet, von Kraftlinien durchzogen, d. h. es befindet sich in einem elektrostatischen Felde, wie ein Dielektrikum zwischen den geladenen Platten eines Kondensators. Jedes elektrisch polarisirte Dielektrikum kontrollirt sich nun ¹⁾, wenn seine Dielektricitätskonstante durch Kompression zunimmt. Nach der mindestens qualitativ zutreffenden Clausius-Morsotti'schen Formel

$$\frac{k - 1}{k + 2} \cdot \frac{1}{d} = \text{konst.}$$

nimmt nun aber die Dielektricitätskonstante mit der Dichte zu. Hieraus ist zu schliessen, dass auch das betreffende Lösungsmittel infolge der Elektrisirung sich kontrahirte. Verfasser glauben eine Verificirung dieser Hypothese, für die noch die experimentellen Unterlagen fehlen, in der Dichte der Salzlösungen entdecken zu können.

Eine Untersuchung über die Elektrostriktion der Ionen in organischen Lösungsmitteln haben G. Carrara und M. G. Levi²⁾ veröffentlicht, deren Resultate mit den obigen Darlegungen vorerst in Einklang stehen.

Clausius-Morsotti'sche Theorie.

Nach der Clausius-Morsotti'schen Theorie gilt folgende Beziehung zwischen der Dielektricitätskonstante k und der Dichte d .

$$\frac{k - 1}{k + 2} \frac{1}{d} = \text{konst.}$$

Lebedew³⁾ konnte diese Theorie auf Grund seiner an Dämpfen angestellten Messungen bestätigen. Heerwagen⁴⁾ bezweifelte jedoch später diese Uebereinstimmungen, als er seine Beobachtungen auf ein grösseres Temperaturintervall ausdehnte.

Fl. Ratz⁵⁾, der auf Veranlassung Nernst's und unter Anwendung von dessen Methode grössere Versuchsreihen anstellte, kommt zu dem Schluss, dass die Clausius-Morsotti'sche Konstante eine ausgesprochene Funktion der Temperatur ist, und im allgemeinen um so mehr von der Temperatur abhängig ist, je grösser die Dielektricitätskonstante des Körpers

1) P. Drude, Physik des Aethers 1894, S. 301.

2) G. Carrara u. M. G. Levi, Gazz. chim. ital. **30**, II, 197, 1900.

3) Lebedew, Wied. Ann. **44**, 304, 1891.

4) Heerwagen, Wied. Ann. **48**, 35, 1893; vgl. auch Franke, **50**, 170, 1893.

5) Fl. Ratz, Zeitschr. physik. Ch. **19**. 94. 1895; vgl. ferner F. Linde, Wied.

ist. Auch ist sie vom Druck abhängig. Durch Zunahme des Drucks wird auch eine Zunahme der Dielektricitätskonstante bewirkt. Der betreffende Temperaturkoeffizient ist für alle untersuchten Flüssigkeiten negativ. Jedenfalls gilt aber die Clausius-Morsotti'sche Formel in roher Annäherung.

Die Untersuchungen von K. Bädeker¹⁾ führten zu dem Resultat, dass die Gültigkeit der Clausius-Morsotti'schen Formel für Temperaturunterschiede mit der des Maxwell'schen Gesetzes für Gase Hand in Hand geht, und dass beide Gesetze keineswegs für die Mehrzahl der Gase gelten. Für die Gase, bei denen die Maxwell'sche Gleichung nicht gilt, ist die Abweichung von der Clausius-Morsotti'schen Formel derart, dass bei höherer Temperatur eine Annäherung der Dielektricitätskonstante an das Quadrat des Brechungsindex stattfindet.

Weitere Beziehungen zwischen Dielektricitätskonstante und anderen Grössen.

Hinsichtlich des Verhältnisses zwischen Dielektricitätskonstante und Dissociationskraft eines Lösungsmittels stellte Nernst²⁾ fest, dass dieselben häufig proportional sind. Eine weitere ausführliche Arbeit desselben Forschers behandelt speciell die Methode zur Bestimmung von Dielektricitätskonstanten.

Ueber die Beziehungen der latenten Verdampfungswärme zur Dielektricitätskonstante haben E. Obach³⁾ und H. Jahn⁴⁾ Berechnungen ausgeführt.

Nach Clausius besteht zwischen dem Kovolum b und der Dielektricitätskonstante k folgende Beziehung:

$$k = \frac{1 + 2b}{1 - b}, \quad b = \frac{k - 1}{k + 2}.$$

Andererseits ist nach Maxwell $k = n^2$, wo n der Brechungskoeffizient für unendlich lange Wellen ist. Es ergibt sich alsdann

$$b = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad \text{und} \quad \frac{b}{d} = \frac{1}{d} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = R,$$

R ist das spezifische Refraktionsvermögen, und für MR , das molekulare Refraktionsvermögen, berechnet sich dann:

$$\frac{b}{d} M = MR,$$

1) K. Bädeker, Zeitschr. physik. Ch. **36**, 335, 1901.

2) W. Nernst, Zeitschr. physik. Ch. **13**, 531, 1894; **14**, 622, 1894. Bd. I, S. 244.

3) E. Obach. Phil. Mag. **32**, 113, 1891.

4) H. Jahn, Zeitschr. physik. Ch. **11**, 787, 1893.

b, das wahre Volum der Molekeln, ist also nach dieser Ausführung von Ph. Guye¹⁾ proportional R.

Weitere Studien dieses Forschers beziehen sich auf den sogenannten kritischen Koeffizienten $k = \frac{\vartheta}{\pi}$, worin ϑ die kritische Temperatur und π den kritischen Druck bedeuten. Nach van der Waals ist $k = \frac{3}{8} \frac{\varphi}{a}$, wo φ das kritische Volum ist. Dasselbe ist auch gleich $3b$, so dass also b und k proportional sind. Setzen wir V als konstanten Faktor, so ergibt sich

$$k = V \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = VMR.$$

Der Faktor $\frac{1}{V} = f$ zeigt Werthe, die sich zwischen 1,6 und 2 bewegen, im Mittel = 1,8

$$k = \frac{MR}{1,8}.$$

Doch finden sich auch Ausnahmen.

Beziehungen, wenn auch entfernter Art, stellte V. Rothmund²⁾ fest für die Löslichkeit in Wasser und die Dielektrizitätskonstante. Wenn man die Haupttypen der Flüssigkeiten nach ihrer Löslichkeit ordnet, erhält man folgende Reihe:

Wasser,	Phenole,
Niedere Fettsäuren,	Aromatische Aldehyde,
Niedere Alkohole,	Aether,
Niedere Ketone,	Halogenderivate der Kohlenwasserst.,
Niedere Aldehyde,	Schwefelkohlenstoff,
Nitrile,	Kohlenwasserstoffe.

Die Reihenfolge nach der Grösse der Dielektrizitätskonstante für einzelne Gruppen ist folgende nach Drude³⁾.

Wasser	81,7	Acetylaceton	26
Ameisensäure	57,0	Acetaldehyd	21,1
Essigsäure	6,46	Propylaldehyd	18,5
Isobuttersäure	2,60	Phenol	9
Methylalkohol	32,5	Anilin	7,15
Aethylalkohol	21,7	Furfurol	39,4
Isobutylalkohol	6,1	Aether	4,36
Aceton	20,7	Chloroform	4,95
Methyläthylketon	17,8	Schwefelkohlenstoff	2,64
Diäthylketon	17,0	Benzol	2,26.

1) Ph. Guye, Arch. Sc. phys. nat. **23**, 197, 1890; 204, 1890; Ref. Zeitschr. physik. Ch. **6**, 771, 1890; 372, 1890.

2) V. Rothmund, Zeitschr. physik. Ch. **26**, 489, 1898.

3) P. Drude, *ibid.* **23**, 267, 1897.

Bedenkliche Ausnahmen bilden Milchsäure mit 19,2 und Furfurol mit 39,4. Von einem durchaus gleichartig verlaufenden Parallelismus kann nicht die Rede sein.

12. Leitung in Gasen und Durchlässigkeit für Röntgenstrahlen.

Im allgemeinen gehören die Gase zu den Nichtleitern der Elektrizität, oder vielmehr sie leiten die Elektrizität nur schlecht. Doch sind es gewisse Umstände, die ihre Leitfähigkeit erhöhen. Einer derselben ist die Erhöhung der Temperatur. Hieraus kann man schliessen, dass die Leitfähigkeit der Gase theilweise eine solche ist, wie wir sie bei den Elektrolyten kennen gelernt haben, d. h. eine Leitung durch Ionen, denn bei den Leitern zweiter Klasse nimmt die Leitfähigkeit mit Erhöhung der Temperatur zu, bei den Leitern erster Klasse nimmt sie dagegen ab. Es sind also die gleichen Gründe, die für eine Leitung der Gase durch Ionen sprechen, wie wir sie auch bei den Metalloxyden der Nernstlampe haben, wozu auch hier wie dort einige direktere Beweise kommen.

Wie J. J. Thomson¹⁾ fand, leiten Luft, Stickstoff, Kohlendioxyd, Ammoniak, Wasserdampf, Schwefelsäure, Salpetersäure, Schwefel, Schwefelwasserstoff und Quecksilberdampf äusserst wenig. Relativ gut leiten Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff, Jod, Brom, Jodkalium, Salmiak, Chlor-natrium und Chlorkalium. Erwähnt sei noch, dass Salpetersäure in flüssigem, wasserfreien Zustande ein Leiter der Elektrizität ist, die andern dagegen nur sehr wenig.

Trockene Gase verhalten sich bei gewöhnlicher Temperatur wie vollkommene Nichtleiter; sie werden indes bei höherer Temperatur leitend.

Eine elektrolytische Leitung von Gasen glaubt J. J. Thomson²⁾ konstatiert zu haben dadurch, dass beim Durchgang elektrischer Entladungen durch ein Gemisch von Chlor und Wasserstoff ersteres sich an der Anode anhäuft und dort im Spektroskop sich durch die hellen Chlorlinien verräth, die an der Kathode fehlen. M. Aircy³⁾ wandte dagegen ein, dass nur die grosse Temperaturdifferenz zwischen Anode und Kathode das Erscheinen der Chlorlinien an der einen Elektrode veranlasst. Thomson hebt demgegenüber hervor, dass wohl Chlor infolge von Diffusion in der ganzen Röhre vorhanden sein könne, dass es aber an der Anode sich in grösserer Quantität befinde, und dass bei Umkehrung des Stromes die Chlorlinien anfangs stark an der neuen Kathode und schwach an der jetzigen Anode sind, ein Verhältniss, welches sich allmählig wieder umkehrt.

1) J. J. Thomson, *Phil. Mag.* **29**, 358, 1890.

2) J. J. Thomson, *Phil. Mag.* **49**, (5), 404, 1900.

3) M. Aircy, *ibid.* **49**, 210, 1900.

Wie A. de Hemptinne¹⁾ findet, genügt die Gegenwart von Ionen nicht, um einen Durchgang von Elektrizität zuzulassen. Bei vorhandener Leitfähigkeit ist Dissociation vorhanden; doch trifft das umgekehrte nicht zu. Der Durchgang von Elektrizität findet nur statt, wenn die Elektroden eine hohe Temperatur besitzen. Bei der Explosion, die als eine Flamme von zu kurzer Dauer, als dass sie die Erwärmung der Elektroden bewirken könnte, angesehen werden muss, wird keine Leitfähigkeit beobachtet bei solchen Gasgemischen, die kein Wasser bilden. Ist solches der Fall, dann findet Leitung durch das condensirte Wasser unter Bildung von Ionen statt, was der elektrolytischen Dissociation der wässerigen Lösungen vergleichbar ist.

Versuche über die elektrische Leitfähigkeit von Gasen, die von Kathodenstrahlen durchsetzt sind, wurden von J. C. Mc. Lennan²⁾ angestellt. Es ergiebt sich, dass dieselbe der durch Röntgen- und Uranstrahlen erzeugten ähnlich ist. Bei Strahlen von konstanter Intensität ist die Ionisation in einem bestimmten Gase proportional dem Druck des Gases und in verschiedenen Gasen proportional der Dichte.

Gase sind im Stande die Elektrizität zu leiten, wenn sie den Röntgen-, den Becquerel- und den Kathodenstrahlen³⁾ ausgesetzt werden. Die Leitfähigkeit wird dadurch bewirkt, dass in ihnen positive und negative Ionen entstehen, deren Bewegungen unter der Einwirkung einer elektrischen Kraft die Leitung zur Folge haben.

Die Ionisirung durch die Kathodenstrahlen erwies sich bei direkter Vergleichung 300 mal so gross als die durch die Röntgenstrahlen veranlassten. Nachdem der Strom bei der durch Kathodenstrahlen veranlassten Leitung einen bestimmten Werth erreicht hat, wird er fast konstant und nimmt nur wenig zu, wenn das elektrische Feld sehr bedeutend wächst. Bei Röntgen- oder Uranstrahlen reichten Felder von 400 oder 500 V pro cm hin, um Sättigung herbeizuführen, bei den Kathodenstrahlen sind jedoch 1000 V pro cm nöthig, um das Strommaximum zu erreichen.

Es zeigt sich, dass bei Anwendung von Luft, Wasserstoff, Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff und Stickoxydul stets bei gleicher Dichte der Gase eine gleiche Ionisirung durch Strahlen von gleichbleibender Stärke hervorgerufen werden. Die Anzahl der Ionen, welche beim Durchgang der Kathodenstrahlen pro Sekunde in 1 cm erzeugt werden, hängt also nur von der Dichte des Gases, nicht von seiner chemischen Zusammensetzung ab. Man kann somit auch sagen, dass, wenn die relativen Ionisirungen in zwei Gasen ermittelt werden sollen, es genügt, das Absorptions-

1) A. de Hemptinne, Zeitschr. physik. Ch. **12**, 244, 1893; **39**, 345, 1901; vgl. hierzu F. Braun, *ibid.* **13**, 155, 1894; O. Lehmann, *ibid.* **18**, 97, 1896; W. Kaufmann, K. Ges. Wiss. Göttingen math. phys. Classe. Heft 3, 1899.

2) J. C. Mc. Lennan, Zeitschr. phys. Ch. **37**, 513, 1901.

3) J. C. Mc. Lennan, Proceed. of the Royal Soc. **66**, 375, 1900.

vermögen der beiden Gase für diese Strahlen zu bestimmen. Somit sind die Ionisungskoeffizienten bestimmt, wenn die Absorptionskoeffizienten bezw. die relative Dichte der einzelnen Gase bekannt sind.

Ein elektrisch geladener Körper verliert seine Ladung, wenn ihm eine Flamme nahegebracht wird, auch wenn er nicht mit der Flamme, sondern nur mit den aufsteigenden Gasen in Berührung kommt. „Wie J. A. Mc. Clelland¹⁾ nachgewiesen hat, beruht die Leitung der Gase auf ihrer Ionisierung, so dass man eine Anzahl positiv und negativ geladener Ionen in dem an der Elektrode vorbeistreichendem Gase anzunehmen hat, von denen z. B. bei positiver Elektrode die negativ geladenen Träger angezogen werden und ihre Ladung abgeben, wodurch die Ladung abnimmt. Sodann wurde die Wiedervereinigung der Ionen in dem Maasse, als die Gase sich von der Flamme entfernen, durch die Abnahme der Leitfähigkeit dargethan; ferner wurde die Geschwindigkeit der Träger unter Einwirkung einer elektromotorischen Kraft gemessen und = 0,2 cm in der Sekunde unter einem Potentialgradienten von 1 V per cm gefunden; ein Unterschied von etwa 15% zeigte sich zwischen den positiven und negativen Trägern der elektrischen Ladung zu Gunsten der letzteren, und einige bekanntere Erscheinungen bei der Leitung der Flammengase konnten durch die grössere Geschwindigkeit der negativen Ionen im Vergleich mit den positiven erklärt werden. Mit dem Abstände von der Flamme nimmt die Geschwindigkeit der Träger ab, zuerst ändert sie sich nur wenig (bis etwa 10 cm von der Flamme), dann aber schnell; diese Geschwindigkeitsabnahme scheint vorzugsweise von der Abkühlung bedingt zu sein.“

Die unipolare Leitung der Flammen erklärt sich nach den Untersuchungen von H. A. Wilson²⁾ in sehr einfacher Weise dadurch dass die Ionisierung bei Salzdämpfen nur an der Oberfläche der glühenden Elektroden stattfindet, und dass die Geschwindigkeit der negativen Ionen in der Flamme viel grösser ist als die entsprechende Geschwindigkeit der positiven Ionen.

Die Versuche von E. Simon³⁾ über den Einfluss der Strahlen grosser Brechbarkeit auf das elektrische Leitvermögen verdünnter Gase haben ergeben, dass verdünnten belichteten Gasen ein Leitungsvermögen in dem allgemeinen Sinne von Arrhenius nicht zukommt, dass aber verdünnte Gase, angeregt durch Strahlen grosser Brechbarkeit, bereits in verhältnissmässig weniger starken elektrischen Feldern Eigenschaften erlangen, die sie sonst ohne Belichten erst bei weit höheren Spannungen zeigen.

1) J. A. Mc. Clelland, Phil. Mag. (5), **46**, 29, 1898; Naturw. Rundsch. **13** 647, 1898.

2) H. A. Wilson, Proc. Roy. Soc. **65**, 120, 1899.

3) E. Simon, Sitzber. Wiener Akad. **104**, II a, 565, 1895.

Durchlässigkeit für Röntgenstrahlen.

Bekanntlich hat die verschiedenartige Grösse des Widerstandes, den Röntgenstrahlen bei den einzelnen Verbindungen und Stoffen erfahren, erst die Möglichkeit der Entdeckung derselben gewährt. Wir wissen, dass im allgemeinen mit Zunahme der Dichte auch die Durchlässigkeit für Röntgenstrahlen abnimmt, so dass also z. B. Metalle weniger leicht oder nahezu gar nicht durchlässig sind, während Flüssigkeiten leichter durchlässig sind. Diese Erscheinung ermöglichte auch allein die bildliche Darstellung der Art des Durchgangs der Röntgenstrahlen durch die einzelnen Stoffe, z. B. den menschlichen Körper, indem eben die Stellen schwächer auf der photographischen Platte zur Wirkung kommen, durch welche am wenigsten Röntgenstrahlen hindurchgehen, wie z. B. die Knochen, während die Stellen stärkster Erregung der photographischen Platte den am leichtesten durchgänglichen Stoffen zukommen.

Besonders sind es also die Metalle, welche sich durch geringe Durchlässigkeit auszeichnen. Man hat dieselben in eine Reihe angeordnet, die in gewisser Beziehung zu den Atomgewichten steht. (Bd. I, S. 25.)

W. J. Humphreys¹⁾ hat die Absorptionsfähigkeit verschiedener Verbindungen und deren konstituierender Elemente untersucht gegenüber den Röntgenstrahlen. Er fand, dass die Absorption dieser Strahlen hauptsächlich, wenn nicht vollständig, ein Atomphänomen ist, und somit unterscheidet sich die Absorption der Röntgenstrahlen nur wenig, wenn überhaupt, von der Summe der Absorption der Bestandtheile.

J. H. Gladstone und W. Hibbert²⁾ fanden, dass bei den Alkalimetallen die Reihenfolge der Absorption der X-Strahlen folgende ist: Lithium, Natrium, Kalium, während sie nach ihrer Dichte Lithium, Kalium, Natrium rangiren. Die Reihenfolge der Absorption der X-Strahlen durch die unverbundenen Metalle und durch ihre Salze ist die der Atomgewichte, aber die Grösse der Absorption wächst schneller als die der Atomgewichte. Die Absorption eines trockenen Salzes ist eine additive Eigenschaft, sie gleicht der Summe der Absorptionen seiner beiden Komponenten; auch ist die Absorption einer Lösung scheinbar die des Salzes plus der des Lösungsmittels.

Das Verhalten von Mineralien zu den Röntgen-Strahlen ist von C. Doelter³⁾ untersucht worden und hat zu folgenden Ergebnissen geführt:

1. Die Durchlässigkeit eines Minerals hängt mit seiner Dichte nicht zusammen; nur sehr schwere Mineralien, deren Dichte über 5 ist, sind

1) W. J. Humphreys, *Philosoph. Magaz.* (5), **44**, 401, 1897.

2) J. H. Gladstone u. W. Hibbert, *Chem. News.* **74**, 235, 1897.

3) C. Doelter, *Mthl. naturw. Verein Steiermark* 1895; *Naturw. Rundsch.* **11**, 220, 1896.

zumeist undurchlässig; unter den andern finden sich aber leichtere, wie Steinsalz, Schwefel, Kali-Salpeter, Realgar, welche undurchlässig sind, und schwerere, wie Kryolith, Korund, Diamant, welche ganz durchlässig sind.

2. Die Durchlässigkeit hängt von der chemischen Zusammensetzung insofern ab, als der Eintritt mancher Elemente in Verbindungen diese undurchlässiger macht, z. B. der Ersatz von Mg, Al durch Fe in Silikaten. Arsenverbindungen sind sehr undurchlässig, ebenso die Phosphate, während Aluminium- und Borverbindungen mehr durchlässig sind. Eine allgemeine Abhängigkeit der Durchlässigkeit von der chemischen Zusammensetzung lässt sich ebenso wenig konstatiren, als vom Molekulargewichte und der Dichte.

3. Dimorphe Mineralien zeigen meist ganz unmerkliche Unterschiede der Durchlässigkeit, nur bei Rutil-Brookit, Pyrit-Markasit, Kalkspath-Aragonit sind sie merklicher.

4. In verschiedenen Richtungen durchleuchtet, ergeben sich bei vielen Krystallen nur ganz unmerkliche Unterschiede oder auch gar keine; bei Andalusit, Aragonit und Quarz scheinen aber Differenzen vorhanden zu sein.

5. Zu den durchlässigen Mineralien zählen insbesondere ausser Diamant, Borsäure, Bernstein, Korund, Meerschaum, Kaolin, Asbest, Kryolith; zu den undurchlässigen: Epidot, Cerussit, Baryt, Pyrit, Arsenit, Rutil, Sb_2O_3 , Almadin.

Es lassen sich hinsichtlich der Durchlässigkeit ungefähr acht Gruppen unterscheiden, deren Glieder nur geringe Unterschiede zeigen, welche aber gegen einander sich stark unterscheiden. Als Typen dieser acht Gruppen wurden aufgestellt:

- | | |
|-------------|---------------|
| 1. Diamant, | 5. Steinsalz, |
| 2. Korund, | 6. Kalkspath, |
| 3. Talk, | 7. Cerussit, |
| 4. Quarz, | 8. Realgar. |

13. Elektrolyte oder Leiter zweiter Klasse.

Mit diesem Namen werden Verbindungen bezeichnet, welche im Gegensatze zu den Leitern erster Klasse beim Durchgange des elektrischen Stromes nicht nur eine Abtrennung der Elektronen, sondern auch eine Zerlegung der leitenden Moleküle erfahren. Der Vorgang der elektrolytischen Zerlegung dieser Körperklasse kann stattfinden in wässriger oder sonstiger Lösung oder im geschmolzenen Zustande. In jedem Falle scheiden sich bestimmte Theile der zerlegten Moleküle an der Kathode und andere an der Anode aus.

Zu den Elektrolyten gehören die Säuren, die Basen und die Salze. Bei der Elektrolyse scheiden sich an der Kathode aus die Wasserstoffatome der Säuren, die Metallatome der Basen und Salze. Dies sind die Kationen.

An der Anode dagegen werden frei die Säurereste der Säuren und Salze und das Hydroxyl der Basen. Dies sind die Anionen.

Elektrolytische Dissociation.

Nachdem längere Zeit die Grotthus'sche Erklärung der Anordnung der Moleküle der in der Lösung befindlichen Elektrolyte in Bezug auf ihre Zerlegung durch den elektrischen Strom als hinreichend angesehen worden war, kamen zuerst Clausius und nach ihm Arrhenius auf den Gedanken, dass die Elektrolyte in der wässerigen Lösung theilweise oder ganz in ihre Ionen gespalten seien. In Uebereinstimmung mit den Bestimmungen des Molekulargewichtes stellte Arrhenius¹⁾ den Satz auf:

Die Elektrolyte, d. h. die in Lösung befindlichen, die Elektrizität leitenden Substanzen, sind zum grösseren oder geringeren Theile entsprechend den aus der Molekulargewichtsbestimmung ermittelten Grössen in ihre Ionen zerlegt, d. h. in die Theile des Moleküls, welche bei dem Durchgang des elektrischen Stromes durch die Lösung sich an der Leitung des Stromes betheiligen.

Nimmt man an, dass die chemische Affinität mindestens aus zwei Komponenten besteht, der Gravitoaffinität und der Elektroaffinität, so ergeben sich aus mit andern Beziehungen in Uebereinstimmung befindlichen Rechnungen des Verfassers²⁾, dass die Ionen, wie auch schon die Unmöglichkeit der Trennung durch Osmose ergibt, nur in Bezug auf die Gravitoaffinität, nicht aber hinsichtlich der Elektroaffinität von einander getrennt sind.

Von der Grösse der elektrolytischen Dissociation der Elektrolyte hängt deren Leitfähigkeit ab. Mit zunehmender Verdünnung schreitet die elektrolytische Dissociation weiter fort und wird bei sehr grosser Verdünnung nahezu oder ganz vollständig, d. h. es befinden sich in einer solchen Lösung nicht mehr undissociirte Moleküle neben dissociirten, sondern sie sind sämmtlich dissociirt. Die sog. starken Säuren und Basen sowie deren Salze sind schon bei geringerer Konzentration nahezu oder vollständig dissociirt. Für die übrigen Elektrolyte gilt das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz:

$$\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)v} = k.$$

1) Svante Arrhenius, Zeitschr. physik. Ch. **1**, 631, 1887.

2) W. Vaubel, Chem. Ztg. **24**, 35, 1900.

Hierbei ist α der Aktivitäts- oder Dissociationskoeffizient, d. h. der Bruchtheil der dissociirten Moleküle, wenn die Gesamtzahl der ursprünglichen Moleküle zur Einheit genommen wird; v ist die Verdünnung, d. h. das Volum, in welchem ein Grammmolekül des Elektrolyten enthalten ist, und k ist eine Konstante, die von der Natur des Elektrolyten, des Lösungsmittels und von der Temperatur abhängig ist, und die man als Affinitätskonstante bezeichnet; $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\alpha}$, d. h. der Dissociationskoeffizient, ist gleich dem Verhältniss der molekularen Leitfähigkeit bei der Verdünnung v zum Grenzwert desselben bei unendlicher Verdünnung bestimmt.

Ostwald's Verdünnungsgesetz stimmt nicht für die Lösungen der sog. starken Säuren und Basen sowie deren Salze. Da, wie Kohlrausch gefunden hat, die Leitfähigkeit eines Elektrolyten von den Wanderungsgeschwindigkeiten seiner Ionen abhängt und sich aus diesen zusammensetzt, so glaubt Jahn¹⁾ annehmen zu dürfen, dass die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen der oben erwähnten Ausnahmen mit Wachsen der Konzentration steige und es hierauf zurückzuführen sei, dass Ostwald's Formel keine allgemeinere Gültigkeit besitze. Anderweitige Versuche durch Abänderung der Formel eine bessere Gültigkeit erreichen, seien nachstehend erwähnt.

Auf rein empirischem Wege leitete Rudolphi die Formel

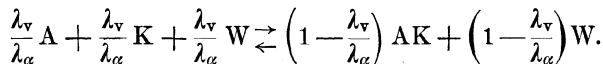
$$k = \frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\alpha}\right)^2}{\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\alpha}\right)\sqrt{v}}$$

ab. Dieselbe wurde von van't Hoff ersetzt durch

$$k = \frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\alpha}\right)^3}{\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\alpha}\right)^2 v},$$

welche Gleichung mit den Thatsachen noch bessere Uebereinstimmung zeigte.

Nehmen wir an, das Wasser betheilige sich in der Form des Komplexes $(H_2O)_6 = W$ an der Reaktion²⁾, so erhalten wir folgende Gleichgewichtsgleichungen, wenn A = Anion, K = Kation und AK der Elektrolyt ist.



1) H. Jahn, Zeitschr. physik. Ch. **33**, 545, 1900; **35**, 1, 1900; vgl. auch Sv. Arrhenius, Zeitschr. physik. Ch. 1901.

2) W. Vaubel, Zeitschr. angew. Ch. **15**, 1902.

Setzen wir für A, K, W den Werth 1 und dementsprechend auch für AK, so erhalten wir aus dem Massenwirkungsgesetz

$$\frac{\lambda_v}{\lambda_\alpha} \cdot \frac{\lambda_v}{\lambda_\alpha} \cdot \frac{\lambda_v}{\lambda_\alpha} = \left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\alpha}\right) \left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\alpha}\right) k.$$

$$k = \frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\alpha}\right)^3}{\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\alpha}\right)^2} \text{ für 1 Liter}$$

und

$$k = \frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\alpha}\right)^3}{\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\alpha}\right)^2} \text{ für } v\text{-Liter.}$$

Wir sind also auf diesem Wege zu demselben Ergebniss gekommen, welches van't Hoff auf empirischem Wege ableitete.

Vorgang bei der elektrolytischen Dissociation.

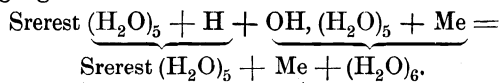
Wie sich aus dem vorhergehenden ergibt, müssen die Elektrolyte bei der elektrolytischen Dissociation in wässriger Lösung in bestimmte Beziehung zu dem Wassermolekülkomplex $(\text{H}_2\text{O})_6$ treten. Bereits im Bd. I habe ich die Ansicht vertreten, dass dieselbe in der Art stattfindet, dass das Anion sich mit dem Rest $(\text{H}_2\text{O})_5$ verbindet, also ein H_2O aus dem Komplex $(\text{H}_2\text{O})_6$ verdrängt.

Anion und Kation sind in Bezug auf die Gravitoaffinität getrennt; sie bilden, wie aus der Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung hervorgeht, gesonderte Moleküle. Dagegen besteht noch ein Zusammenhang hinsichtlich der Elektroaffinität.

Das Bild der elektrolytischen Dissociation ist also bei den einzelnen Verbindungen das folgende:

- Säuren $+ (\text{H}_2\text{O})_6 = \text{Srrest}' (\text{H}_2\text{O})_5 + \text{H} \cdot + \text{H}_2\text{O}$,
- Salze $+ (\text{H}_2\text{O})_6 = \text{Srrest}' (\text{H}_2\text{O})_5 + \text{Metall} \cdot + \text{H}_2\text{O}$,
- Basen $+ (\text{H}_2\text{O})_6 = \text{OH}' (\text{H}_2\text{O})_5 + \text{Metall} \cdot + \text{H}_2\text{O}$.

Bei der Neutralisation zwischen Base und Säure findet also folgender Vorgang statt:



Wie die auf Seite 119 u. 120, Bd. I, mitgetheilten Resultate beweisen, sind die hierbei auftretenden Wärmetönungen vollständig in Uebereinstimmung mit der Konstanz der Neutralisationswärme bei starken Basen und starken Säuren.

Da die betreffenden Wärmetönungen sich wohl meist mit Hilfe der Gravitoaffinitätskonstante berechnen lassen, ist es auch möglich die einzelnen Wärmetönungen, welche bei der elektrolytischen Dissociation auftreten, zu berechnen, sobald eben nicht Hydratbildung in anderer Weise vorliegt.

Reaktionsfähigkeit und elektrolytische Dissociation.

Als hauptsächlichstes Lösungsmittel der Elektrolyte kommt das Wasser in Betracht. Es hat sich gezeigt, dass je grösser die elektrolytische Dissociation ist, um so grösser ist auch die Leitfähigkeit und die Reaktionsfähigkeit des betreffenden Stoffes. So sind die am stärksten wirksamen Säuren HCl, HBr, HJ, HNO₃, H₂SO₄ sowie die Basen NaOH, KOH auch die am meisten elektrolytisch gespaltenen, d. h. sie sind selbst in concentrirten Lösungen nahezu vollständig gespalten.

In entsprechender Weise sind auch die Molekulardepressionen hinsichtlich des Gefrierpunkts und des Dampfdrucks vorhanden. Ebenso lässt sich aus der Verseifungsgeschwindigkeit, der Geschwindigkeit der Inversion durch Zusatz von Elektrolyten leicht die Grösse der elektrolytischen Dissociation bestimmen. Dies alles ist bereits früher in ausführlicher Weise besprochen worden. Nachstehend seien noch folgende bei organischen Säuren erhaltene Resultate erwähnt:

Ueber die relative Verseifungsgeschwindigkeit der Ester der normalen Säuren der Oxalsäurereihe zu ihrer Dissociationskonstante bezw. der ihrer sauren Salze giebt Ed. v. Hjelt¹⁾ folgende Zusammenstellung:

	Verseifungsgeschwindigkeitskoeffizient.	k.	s 10 ⁶ .
Malonsäure,	0,224	0,15800	1,0
Bernsteinsäure,	0,088	0,00665	2,3
Glutarsäure,	0,073	0,00473	2,7
Pimelinsäure,	0,058	0,00323	2,6
Suberinsäure,	0,042	0,00299	2,5
Azelainsäure,	0,037	0,00253	2,7
Sebacinsäure,	0,037	0,00238	2,6.

s bedeutet hierbei den Dissociationsgrad des zweiten Wasserstoffatoms, k die Dissociationskonstante, bezw. Stärke der Säuren, und zwar sind die betreffenden Werthe der Arbeit von W. A. Smith²⁾ entnommen.

1) Ed. v. Hjelt, Ber. **29**, 1864, 1896; **31**, 1844, 1898.

2) W. A. Smith, Zeitschr. physik. Ch. **25**, 230, 1895.

Die Verseifung der Ester der mehrbasischen Säuren ist eine Reaktion höherer Ordnung, und die angewandte Formel, $\frac{x}{A-x} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}$, ist somit nicht streng theoretisch begründet.¹⁾

Wie aus den Resultaten ersichtlich ist, nimmt die Verseifungsgeschwindigkeit mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt resp. Entfernung der Karboxyle von einander stetig ab, gerade wie es auch mit der Stärke der Säuren (k) der Fall ist, während der Dissociationsgrad des zweiten Wasserstoffatoms (s), wenn auch nicht gleich regelmässig, zunimmt.

Von Vollmar sind Untersuchungen ausgeführt worden; derselbe hat gefunden, dass das Verhältniss der Leitungsfähigkeit verschiedener Salze in Wasser, Methylalkohol und Aethylalkohol den Zahlen 100 : 73 : 34 entspricht. Nimmt man an, dass die Reibungswiderstände der drei Lösungsmittel gegen die wandernden Ionen im Verhältniss ihrer Viskosität stehen, so kann man die relativen Werthe des Ionisirungsvermögens berechnen unter der Annahme, dass sie variiren, wie die Dielektricitätskonstanten und wie die Beweglichkeit der Ionen. Man erhält alsdann das Verhältniss 100 : 63 : 26. Diese Werthe stimmen ungefähr mit der Beobachtung.

W. C. D. Whetham²⁾ untersuchte das Verhalten von Ameisensäure, Essigsäure und Trichloressigsäure, deren Dielektricitätskonstanten = 62, 10, 3 und für Trichloressigsäure kleiner als 10, 3 sind. Bei Gemischen mit Wasser lässt sich jedoch kein Lösungsmittel erhalten, dessen Dielektricitätskonstante grösser als die des Wassers ist.

Ueber den Einfluss der Borsäure auf die elektrische Dissociation von wässerigen Lösungen organischer Säuren stellte G. Magnanini¹⁾ folgendes fest:

1. Zusatz von Borsäure bewirkt bei Säuren, welche keine Hydroxylgruppe enthalten, keine Vermehrung der Leitfähigkeit.

2. Zusatz von Borsäure zu wässerigen Lösungen von Oxyssäuren, welche wenigstens ein Alkoholhydroxyl in der α -Stellung zur Karboxylgruppe enthalten, oder von aromatischen Oxyssäuren, welche wenigstens ein Phenolhydroxyl in der o-Stellung haben, bewirkt stets eine Steigerung der Leitfähigkeit.

3. Zusatz von Borsäure zu wässerigen Lösungen von Oxyssäuren, welche kein Hydroxyl in der α - oder in der o-Stellung zum Karboxyl enthalten, verursacht im allgemeinen keine Vermehrung der Leitfähigkeit; bei den untersuchten aromatischen Säuren jedoch mit vielen Hydroxylgruppen, wovon wenigstens zwei zu einander, jedoch keine zum Karboxyl

1) Knoblauch, Zeitschr. physik. Ch. **25**, 96, 1895.

2) W. C. Whetham, Philosoph. Mag. (5), **44**, 1, 1897.

3) G. Magnanini, Zeitschr. physik. Ch. **9**, 230, 1892.

in der o-Stellung sich befinden, war eine Erhöhung der Leitfähigkeit zu bemerken, die aber im Vergleich zu der in Gruppe 2 als sehr gering sich erwies.

14. Leitfähigkeit der Elektrolyte.

Allgemeines. Seitdem Kohlrausch seine klassischen Arbeiten über die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit veröffentlichte, hat diese Methode eine ausgedehnte Anwendung zur Lösung wissenschaftlicher wie auch technischer Fragen gefunden. Infolge der eingehenden Untersuchungen Kohlrausch's, dem sich alsdann besonders Ostwald und einige seiner Schüler sowie auch Berthelot anschlossen, ist man jetzt im stande, einen Ueberblick über das Ganze mit all seinen Abstufungen zu gewinnen. Speciell auf dem Gebiete der organischen Chemie ist ausser den genannten Forschern auch Hantzsch bezw. auch Holleman in hervorragender Weise an der Untersuchung von Stoffen mit labilen Atomgruppen thätig gewesen mit einem überraschenden Erfolge, indem durch ihre Arbeiten eine grosse Reihe von schon seit längerer Zeit schwebenden Fragen gelöst wurden oder doch als nahezu gelöst zu betrachten sind.

Apparatur zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrolyte.

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrolyte sind folgende Stücke nothwendig.¹⁾

a) Der Induktionsapparat dient zur Erzeugung der Wechselströme, mit welchen die Untersuchung der Leitfähigkeit zum Zwecke der Vermeidung von Polarisation und der sich daraus ergebenden Störungen vorgenommen wird. Man verwendet einen möglichst kleinen Apparat, der durch irgend eine Stromquelle in Thätigkeit versetzt wird.

b) Die Messbrücke kann eine Kohlrausch'sche Brückenwalze oder ein einfacher Rheochord sein.

c) Als Vergleichswiderstand kann ein vollständiger Widerstandskasten von zusammen 2000 Ohm benutzt werden.

d) Das Widerstandsgefäss kann die übliche von Kohlrausch empfohlene U-Form (Fig. 70) oder eine von Arrhenius angegebene Form (Fig. 71) besitzen.

In dem Arrhenius'schen Apparat sind die beiden aus etwas stärkerem Platinblech kreisförmig geschnittenen Elektroden von 3—4 cm Durchmesser mittels Silberlot und Borax an starke Kupferdrähte gelötet. Ueber dieselben schiebt man Glasröhren, welche sie möglichst eng um-

1) Vgl. W. Ostwald, Zeitschr. physik. Ch. 2, 561, 1888.

schliessen und kittet diese mit Hilfe dickflüssigen Asphaltlacks an den Drähten fest. Die Entfernung der Elektroden ist meist 1—2 cm.

Arrhenius' Apparat soll für Flüssigkeiten von grossem Widerstande, der von Kohlrausch angegebene für besser leitende Flüssigkeiten verwendet werden.

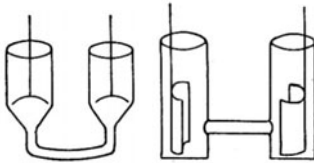


Fig. 70.

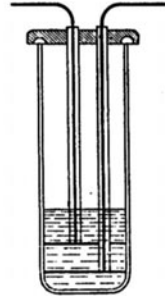


Fig. 71.

Die Elektroden müssen platinirt sein, was mit Hilfe einer Lösung von Platinchlorid geschieht, aus der man das Platin als sammtschwarzen Niederschlag durch Umkehrung der Stromrichtung auf beiden Elektroden niederschlägt.

e) Zur Einstellung auf den Nullpunkt, d. h. den Punkt, wo die zu untersuchende Flüssigkeit dem eingeschalteten Widerstand gleich ist, dient das Bell'sche Telephon. Um nicht durch das Geräusch des Induktionsapparats gehindert zu sein, verstopft man am besten das unbeschäftigte Ohr.

f) Mitunter ist auch die Anwendung eines Thermostaten nothwendig.

Weitere ausführliche Mittheilungen über diesen Gegenstand finden sich in dem Werke von Kohlrausch und Holborn „Das Leitvermögen der Elektrolyte, insbesondere der Lösungen“ u. s. w., sowie bei W. Ostwald (l. c.) und in seinem Buche über physikalisch-chemische Messungen.

Ausführung der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.

Die Anordnung der Apparatur geschieht am besten in nachstehender Weise. In der Fig. 72, die ich R. Lüpke's vorzüglichem Grundriss der Elektrochemie entnehme, ist G eine Akkumulatorzelle, welche den Induktionsapparat J treibt. ABCD ist das Parallelogramm der Stromver-zweigung; a, b und c sind Rheostaten. Die Widerstände in a und b bleiben unverändert. Z ist die mit dem zu prüfenden Elektrolyten ge-

füllte Zersetzungszelle. Verändert man nun den Widerstand c so lange, bis das in der Brücke CD befindliche Telephon T schweigt, so ist der Widerstand in Z , wenn sich $a : b = 1 : 100$ verhält, das Hundertfache von dem in c .

Bei Anwendung einer Kohlrausch'schen Messbrücke wählt man die untenstehend (Fig. 73) abgebildete Anordnung¹⁾, wobei 1, 2, 3 und 4 die vier Zweige der Wheatstone'schen Brücke bedeuten. Nach Einschaltung

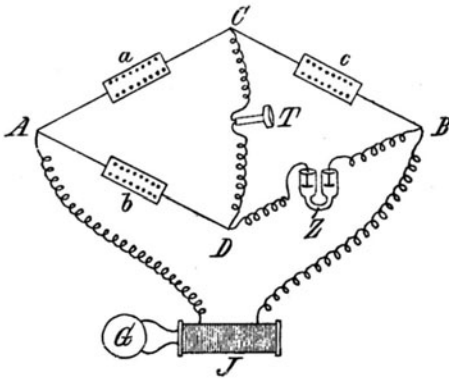


Fig. 72.

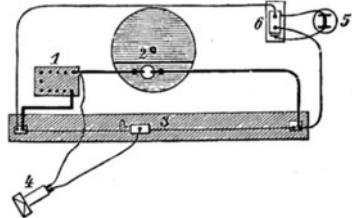


Fig. 73.

eines entsprechenden Widerstandes verschiebt man den Kontakt so lange auf der Messbrücke, bis man das Minimum des Telephongeräusches erreicht hat. Dieses ist gewöhnlich kein sehr scharfes, sondern liegt zwischen einer Differenz von 0,5 bis 2 mm, bei welchen Punkten der Ton gleich deutlich anzusteigen beginnt. Die Mitte zwischen diesen Punkten ist der gesuchte Ort der Einstellung.

Zur Berechnung der beobachteten Leitfähigkeit benutzt man die Formel

$$\mu = k \frac{v \cdot a}{w \cdot b}, \text{ worin}$$

μ = molekulare Leitfähigkeit,

v = Volum der Lösung, welches ein Gramm-Molekulargewicht des Elektrolyts enthält, in Litern,

w = eingeschalteter Vergleichswiderstand,

a = linke,

b = rechte Drahtlänge der Messbrücke bis zur Kontaktschneide,

k = Widerstandskapazität des Messgefässes bedeutet.

¹⁾ W. Ostwald, Zeitschr. physik. Ch. 2, 361, 1888.

Zur Bestimmung von k kann man irgend eine Lösung benutzen, deren Leitfähigkeit man kennt. Ostwald verwendet eine $N/50$ Chlorkaliumlösung, welche nach Kohlrausch die molekulare Leitfähigkeit 112,2 bei 18° und 129,7 bei 25° besitzt. k ergibt sich also aus der obigen Gleichung zu

$$k = \mu \frac{wb}{va} = 112,2 \frac{wb}{va}.$$

Da bekanntlich selbst absolut reines Wasser nach den Messungen von Kohlrausch, Ostwald, Arrhenius und Heydweiller eine, wenn auch sehr geringe Leitfähigkeit besitzt, was aber in noch höherem Grade für das gewöhnliche destillierte Wasser gilt, so ist bei sehr genauen Messungen der betreffende Werth zu ermitteln und in Abzug zu bringen.

Zur Erzeugung eines besseren Tonminimums empfiehlt F. Kohlrausch¹⁾ das Platiniren mit der Lummer-Kurlbaum'schen Flüssigkeit. Dieselbe besteht aus 30 Theilen Wasser, 1 Theil Platinchlorid und 0,008 Theilen Bleiacetat. Mit solchen Elektroden kann man bis auf 0,5 cm² Oberfläche heruntergehen, ohne dass die Einstellung wesentlich erschwert wird. Bereits nach einer 1 $\frac{1}{2}$ Minuten dauernden Platinirung mit der von Lummer und Kurlbaum empfohlenen Stromdichte von 0,03 Am/cm² genügten solche Flächen, um Flüssigkeitswiderstände von 100 Ohm zwischen ihnen mit einem noch brauchbaren Tonminimum zu bestimmen. Die Güte des Minimums wuchs aber weiter, als man die Schicht von Platinschwarz durch fortgesetzte Elektrolyse verstärkte. Hierbei wurde die Stromstärke nicht besonders gemessen, sondern der Strom von zwei Akkumulatoren wurde mit einem Rheostaten so regulirt, dass an der Kathode eine ziemlich kräftige, an der Anode eine schwache Gasentwicklung stattfand. Die beiden Elektroden dienten abwechselnd als Kathode und Anode, wobei die Kathode zuweilen in eine andre Lage gebracht wurde, um eine streifige Oberfläche zu vermeiden. Nach einer Viertelstunde bildete das Platinschwarz eine Schicht von merklicher Dicke. Nach dieser Behandlung kann man zwischen den $\frac{1}{2}$ cm² grossen Elektroden Widerstände bis zu etwa 20 Ohm abwärts mit einem brauchbaren Minimum der Tonstärke, d. h. mit einer Sicherheit der Einstellung auf etwa ein bis zwei Tausendstel bestimmen. Somit ist die Anwendung grösserer Elektroden nicht mehr der Polarisation wegen, sondern nur noch für schlechte Leiter erforderlich.

Messung mit Gleichstrom.

M. Wildermann²⁾ hatte vorgeschlagen, grosse elektrolytische Widerstände in der Weise zu bestimmen, dass er in einem Stromkreise, der

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **60**, 315, 1897; R. Schaller, Zeitschr. physik. Ch. **25**, 497, 1898.

2) M. Wildermann, Zeitschr. physik. Ch. **14**, 247, 1894.

eine Batterie, den zu messenden Widerstand und ein Galvanometer in sich schliesst, den zu messenden Widerstand durch Anwendung von dünnen Kapillaren so gross macht, dass die übrigen Widerstände des Stromkreises dagegen verschwinden. Gegenüber der grossen elektromotorischen Kraft der angewandten Batterie kann die Polarisirung vernachlässigt werden. Alsdann sind die Leitfähigkeiten einfach den Tangenten der Galvanometerausschläge proportional.

F. Kohlrausch¹⁾ wies darauf hin, dass die andern Methoden doch den Vorzug verdienen, und R. Malmström²⁾, der dieses Verfahren auf Nernst's Anregung untersuchte, erhielt folgende Resultate:

„Bei Anwendung von platinirten Elektroden von ca. 11 cm² Oberfläche lassen sich Widerstände über 1000 Ohm ohne Schwierigkeit und auf einige Zehntelprocent richtig messen, falls man den jedesmal kommutirten Strom nur kurze Zeit schliesst. Widerstände von einigen Hunderttausend Ohm ab lassen sich schon wie Drahtwiderstände behandeln, auch ohne dass die Elektroden platinirt sind.“

Weitere Methoden.

Ueber die Bestimmung der elektrolytischen Dissociation von Salzen mittels Löslichkeitsversuchen hat A. A. Noyes³⁾ eine Arbeit publicirt.

Die Messung kleiner Dissociationsgrade ist J. E. Trevor⁴⁾ gelungen durch Erhöhung der Temperatur bei der Inversion.

Grundlage für das Leitvermögen der Elektrolyte.

Im Anschlusse an die Arbeiten von Kohlrausch und Grotrian (1874) wurden früher die Werthe der Leitvermögen von Elektrolyten immer auf Quecksilber von 0° als Einheit bezogen. Als neue Grundlage unter Beziehung auf das absolute Maass geben F. Kohlrausch, L. Holborn und H. Diesselhorst⁵⁾ folgende:

Das Leitvermögen Eins soll der Körper haben, dessen Centimeterwürfel den Widerstand 1 Ohm besitzt. Demnach hat ein prismatischer Körper von l cm Länge, q cm² Querschnitt und w Ohm Widerstand also das Leitvermögen:

$$\kappa = \frac{l}{q} \frac{1}{w}.$$

Quecksilber von 0° hat also $\kappa = 10630$; die bestleitenden Lösungen

1) F. Kohlrausch, *ibid.* **15**, 126, 1894.

2) Malmström, *ibid.* **22**, 331, 1897.

3) A. A. Noyes, *Zeitschr. physik. Ch.* **12**, 162, 1893.

4) J. E. Trevor, *Zeitschr. physik. Ch.* **10**, 321, 1892.

5) F. Kohlrausch, L. Holborn u. H. Diesselhorst, *Wied. Ann.* **64**, 417, 1898.

einbasischer Säuren stellen bei 38—40° die Einheit dar. Bei Zimmer-temperatur hat die Akkumulatorschwefelsäure etwa 0,7, gesättigte Kupfer-sulfatlösung gegen $\frac{1}{20}$, gesättigte Kochsalzlösung etwa $\frac{1}{5}$, gutes destil-liertes Wasse etwa 10^{-6} der Einheit.

Als Normalflüssigkeiten werden einige Lösungen empfohlen, deren Leitfähigkeitsmaxima folgende sind. Als bestleitende Schwefelsäure ergab sich eine, die bei 18° das spezifische Gewicht $s = 1,223$ und das Leitvermögen $\kappa = 0,7398$ hat (7,5 g Aequ./Ltr.); $MgSO_4$ -Lösung hat bei 18° das Maximum $\kappa = 0,04922$, für $s = 1,190$ (3,44 g Aequ./Ltr.). Ausserdem dienten als Normalflüssigkeiten noch gesättigte Lösungen von NaCl, sowie n, n/10, n/50, n/100 Lösungen von KCl. Die Temperatur-änderungen von κ wurden durch Beobachtungen bei 0°, 9°, 18°, 27°, 36° bestimmt und hiernach die Leitfähigkeit dieser sieben Normalflüssig-keiten von Grad zu Grad berechnet. Nachstehende Tabelle ist also jetzt die Grundlage von Leitfähigkeitsbestimmungen nach absolutem Maasse.

t.	H ₂ SO ₄ (bei 18° max.) κ	MgSO ₄ (bei 18° max.) κ	NaCl (bei t° gesättigt.) κ
0°	0,5184	0,02877	0,1345
	120	102	41,0
1	0,5304	0,02979	0,1386
	121	104	41,0
2	0,5425	0,03083	0,1427
	122	105	42,0
3	0,5547	0,03188	0,1469
	122	106	43,0
4	0,5669	0,03294	0,1512
	123	108	43,0
5	0,5792	0,03402	0,1555
	123	110	44,0
6	0,5915	0,03512	0,1599
	123	111	44,0
7	0,6038	0,03623	0,1643
	123	112	45,0
8	0,6161	0,03735	0,1688
	124	114	46,0
9	0,6285	0,03849	0,1734
	123	114	45,0
10	0,6408	0,03963	0,1779
	124	116	47,0
11	0,6532	0,04079	0,1826
	124	118	46,0

t.	H ₂ SO ₄ (bei 18° max.) %	MgSO ₄ (bei 18° max.) %	NaCl (bei t° gesättigt.) %
12	0,6656	0,04197	0,1872
	124	118	47,0
13	0,6780	0,04315	0,1919
	124	119	47,7
14	0,6904	0,04434	0,1966 ₇
	124	121	47,9
15	0,7028	0,04555	0,2014 ₆
	123	121	48,3
16	0,7151	0,04676	0,2062 ₉
	124	123	48,6
17	0,7275	0,04799	0,2111 ₅
	123	123	49,0
18	0,7398	0,04922	0,2160 ₅
	124	124	49,4
19	0,7522	0,05046	0,2209 ₉
	123	125	49,7
20	0,7645	0,05171	0,2259 ₆
	123	126	50,0
21	0,7768	0,05297	0,2309 ₆
	122	127	50,4
22	0,7890	0,05424	0,2360 ₀
	123	127	51,0
23	0,8013	0,05551	0,2411
	122	127	51,0
24	0,8135	0,05679	0,2462
	122	129	51,0
25	0,8257	0,05808	0,2513
	121	129	52,0
26	0,8378	0,05937	0,2565
	121	130	51,0
27	0,8499	0,06067	0,2616
	121	130	53,0
28	0,8620	0,06197	0,2721
	120	131	52,0
29	0,8740	0,06328	0,2774
	120	131	53,0
30	0,8860	0,06459	0,2827
	120	132	53,0
31	0,8980	0,06591	0,2880
	119	132	53,0

650 Die Elektrizität in ihrem Verhältniss zu Zustandsänderungen und Reaktionen.

t.	H ₂ SO ₄ (bei 18° max.) %	MgSO ₄ (bei 18° max.) %	NaCl (bei t° gessättigt.) %
32	0,9099	0,06723	0,2933
	118	132	54,0
33	0,9217	0,06855	0,2987
	118	133	54,0
34	0,9335	0,06988	0,3041
	118	133	54,0
35	0,9453	0,07121	0,3095
	117	133	
36	0,9570	0,07254	

t.	KCl normal %	KCl ¹ / ₁₀ normal %	KCl ¹ / ₅₀ normal. %	KCl ¹ / ₁₀₀ normal. %
0°	0,06541	0,00715	0,001521	0,000776
	172	21	45	24
1	0,06713	0,00736	0,001566	0,000800
	173	21	46	24
2	0,06886	0,00757	0,001612	0,000824
	175	22	47	24
3	0,07061	0,00779	0,001659	0,000848
	176	21	46	24
4	0,07237	0,00800	0,001705	0,000872
	177	22	47	24
5	0,07414	0,00822	0,001752	0,000896
	179	22	48	25
6	0,07593	0,00844	0,001800	0,000921
	180	22	48	24
7	0,07773	0,00866	0,001848	0,000945
	181	22	48	25
8	0,07954	0,00888	0,001896	0,000970
	182	23	49	25
9	0,08136	0,00911	0,001945	0,000995
	183	22	49	25
10	0,08319	0,00933	0,001994	0,001020
	185	23	49	25
11	0,08504	0,00956	0,002043	0,001045
	185	23	50	25
12	0,08689	0,00979	0,002093	0,001070
	187	23	49	25
13	0,08876	0,01002	0,002142	0,001095
	187	23	51	26

t.	KCl. normal %	KCl $1/10$ normal %	KCl $1/50$ normal. %	KCl $1/100$ normal. %
14	0,09063	0,01025	0,002193	0,001121
	189	23	50	26
15	0,09252	0,01048	0,002243	0,001147
	189	24	51	26
16	0,09441	0,01072	0,002294	0,001173
	190	23	51	26
17	0,09631	0,01095	0,002345	0,001199
	191	24	52	26
18	0,09822	0,01119	0,002397	0,001225
	192	24	52	26
19	0,10014	0,01143	0,002449	0,001251
	193	24	52	27
20	0,10207	0,01167	0,002501	0,001278
	193	23	52	27
21	0,10400	0,01191	0,002553	0,001305
	194	24	53	27
22	0,10594	0,01215	0,002606	0,001332
	195	24	53	27
23	0,10789	0,01239	0,002659	0,001359
	195	25	53	27
24	0,10984	0,01264	0,002712	0,001386
	196	24	53	27
25	0,11180	0,01288	0,002765	0,001413
	197	25	54	28
26	0,11377	0,01313	0,002819	0,001441
	197	24	54	27
27	0,11574	0,01337	0,002873	0,001468
		25	54	28
28	—	0,01362	0,002927	0,001496
	—	25	54	28
29	—	0,01387	0,002981	0,001524
	—	25	55	28
30	—	0,01412	0,003036	0,001552
	—	25	55	29
31	—	0,01437	0,003091	0,001581
	—	25	55	28
32	—	0,01462	0,003146	0,001609
	—	26	55	29
33	—	0,01488	0,003201	0,001638
	—	25	55	29

t.	KCl normal %	KCl $1/10$ normal %	KCl $1/50$ normal. %	KCl $1/100$ normal. %
34	—	0,01513	0,003256	0,001667
	—		26	56
35	—	0,01539	0,003312	
	—		25	56
36	—	0,01564	0,003368	

Zur Umrechnung der alten Werthe auf die neuen ist der Werth 10690 im Mittel anzunehmen, da sich die Zahl 10630 wegen einiger Korrekturen noch etwas vergrößert. Es wird weiterhin empfohlen, die Berechnung des „molekularen“ Leitvermögens nicht auf g Mol im Liter, sondern im Kubicentimeter zu beziehen.

In einer weiteren ausführlichen Arbeit geben F. Kohlrausch und M. E. Maltby¹⁾ ausserordentlich genaue Messungen der Leitfähigkeit der Alkalichloride und Alkalinitrate sowie F. Kohlrausch²⁾ solche der Alkalijodate.

Maxima der Leitfähigkeit.

Die Elektrolyte zeigen in der wässrigen Lösung hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit häufig ein Maximum, d. h. mit Zunahme der Verdünnung steigt die Leitfähigkeit bis zu einem gewissen Grade und nimmt dann wieder ab. Solche Maxima befinden sich z. B. bei

Salpetersäure	bei etwa 31 0/0	HNO ₃ ,
Salzsäure	„ „ 20 0/0	HCl,
Phosphorsäure	„ „ 45 0/0	H ₃ PO ₄ ,
Essigsäure	„ „ 15 0/0	C ₂ H ₄ O ₂ ,
Weinsäure	„ „ 25 0/0	C ₄ H ₆ O ₆ ,
Lithiumchlorid	„ „ 20 0/0	LiCl,
Calciumchlorid	„ „ 25 0/0	CaCl ₂ ,
Magnesiumchlorid	„ „ 20 0/0	MgCl ₂ ,
Calciumnitrat	„ „ 25 0/0	CaN ₂ O ₆ ,
Kaliumacetat	„ „ 30 0/0	KC ₂ H ₃ O ₂ ,
Natriumacetat	„ „ 20 0/0	NaC ₂ H ₃ O ₂ ,
Magnesiumsulfat	„ „ 15 0/0	MgSO ₄ ,
Zinksulfat	„ „ 25 0/0	ZnSO ₄ ,
Kaliumkarbonat	„ „ 30 0/0	K ₂ CO ₃ ,
Kaliumhydrat	„ „ 29,4 0/0	KOH,
Natriumhydrat	„ „ 15 0/0	NaOH.

1) F. Kohlrausch u. u. M. E. Maltby, Wiss. Abh. d. physik. techn. Reichsanst. **3**, 157, 1900.

2) F. Kohlrausch, Sitzber. Berl. Akad. **44**, 1002, 1900.

Bei allen übrigen bekannteren Säuren, Salzen und Basen findet die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Zunahme der Konzentration zugleich statt.

Von besonderem Interesse ist noch das Verhalten der Schwefelsäure. Für dieselbe hat F. Kohlrausch¹⁾ folgende Werthe gefunden.

Proc. H ₂ SO ₄ .	Specif. Gewicht.	10 ³ k ₁₈	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
1	—	429	0,0112
10	1,0673	3665	0,0128
20	1,1414	6108	0,0145
30	1,2207	6912	0,0162
40	1,3056	6361	0,0178
50	1,3984	5055	0,0193
60	1,5019	3487	0,0213
70	1,6146	2016	0,0256
80	1,7320	1032	0,0349
85	1,7827	916	0,0365
90	1,8167	1005	0,0320
91	—	1022	0,0308
92	—	1030	0,0295
93	—	1024	0,0285
94	—	1001	0,0280
95	1,8368	958	0,0279
96	—	885	0,0280
97	1,8390	750	0,0286
99,4	1,8354	80	0,0400

Der Werth $\frac{\Delta k}{k_{18}}$ berechnet sich nach der Gleichung

$$k_t = k_0 (1 + \alpha t + \beta t^2),$$

woraus sich die relative Aenderung der Leitfähigkeit bei der Temperatur t ergibt zu:

$$\frac{\Delta k_t}{k_t} = \frac{\alpha + 2\beta t}{1 + \alpha t + \beta t^2}.$$

Es zeigt sich also, dass die Schwefelsäure ein Maximum besitzt bei 30,4% und aber auch ein solches bei 92%. Das Minimum der Leitfähigkeit fällt nicht ganz auf das Hydrat H₂SO₄. Nach Bouty²⁾ sollen die Maxima der Leitfähigkeit den Säuren SO₃ + 1,5 H₂O und SO₃ + 16 H₂O, das Minimum SO₃ + 2 H₂O entsprechen.

F. Kohlrausch³⁾ giebt folgende Tabelle über das Maximum der Leitfähigkeit der wässrigen Lösungen hauptsächlich anorganischer Ver-

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **159**, 257, 1877.

2) Bouty, Compt. rend. **108**, 393, 1889; Wied. Ann. Beibl. **13**, 524, 1889.

3) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **159**, 247, 260, 1876; Wied. Ann. **6**, 30, 1879.

bindungen, wobei die Bezeichnung m in der vierten Reihe das Vorhandensein eines Maximums bei der betreffenden Konzentration bedeutet und die kleinen Ziffern die Unsicherheit in der Bestimmung bedeuten.

Elektrolyt.	Procente.	Mol.-Zahl.	Spec. Gewicht.	$10^8 k_{18}$.
HNO ₃ ,	29,7	5,6	1,185	7330 m
HCl,	18,3	5,5	1,092	7174 m
HBr,	36,0	5,8	1,31	7170 m
H ₂ SO ₄ ,	30,4	7,6	1,224	6914 m
HF,	—	—	—	61 ₀₀ m
KOH,	28,1	6,4	1,274	5095 m
NH ₄ J,	>50,0	—	—	>4000
KJ,	58,5	6,0	1,70	41 ₀₀
NH ₄ Cl,	27,0	5,4	1,078	3980
KBr,	38,5	4,4	1,347	348 ₀
KHSO ₄ ,	31,0	2,8	1,24	344 ₀
NH ₄ NO ₃ ,	5,5	8,7	1,25	433 ₀ m?
NaOH,	15,2	4,5	1,172	3276 m
KCl,	25,8	4,1	1,175	321 ₀
LiOH,	11,0	5,0	1,12	30 ₀₀ m
NaJ,	64,0	8,5	2,0	27 ₀₀
KF,	33,7	7,6	1,308	2427 m
(NH ₄) ₂ SO ₄ ,	43,0	8,0	1,25	2350 m?
K ₂ CO ₃ ,	34,3	6,7	1,350	2117 m
AgNO ₃ ,	68,0	8,7	2,18	210 ₀
NaCl,	26,4	5,4	1,201	2016
H ₃ PO ₄ ,	46,8	18,7	1,307	1962 m
SrCl ₂ ,	34,4	6,0	1,38	177 ₀
K ₂ C ₂ O ₄ ,	22,8	3,2	1,17	170 ₀
CaCl ₂ ,	24,0	5,3	1,220	1669 m
NaNO ₃ ,	40,0	6,2	1,32	160 ₀ m
KNO ₃ ,	22,5	2,6	1,151	1550
LiCl,	21,2	5,6	1,122	1533
LiJ,	62,0	8,5	1,83	15 ₀₀ m?
BaCl ₂ ,	26,1	3,2	1,284	149 ₀
MgCl ₂ ,	19,4	4,8	1,170	1312 m
KC ₂ H ₃ O ₂ ,	35,6	4,3	1,178	1203 m
MgN ₂ O ₆ ,	28,0	4,7	1,25	120 ₀ m
CuN ₂ O ₆ ,	—	—	—	11 ₀₀ m
KHCO ₃ ,	20,8	2,4	1,15	11 ₀₀
CaN ₂ O ₆ ,	26,7	4,0	1,238	983 m
CuCl ₂ ,	—	—	—	9 ₀₀
Na ₂ SO ₄ ,	16,8	2,7	1,162	88 ₀

Elektrolyt.	Procente.	Mol.-Zahl.	Spec. Gewicht.	10 ⁸ k ₁₈
Na ₂ CO ₃ ,	17,5	3,9	1,187	812
K ₂ SO ₄ ,	10,0	1,25	1,081	806
H ₂ C ₂ O ₄ ,	7,0	1,6	1,033	734
Li ₂ SO ₄ ,	16,0	3,3	1,15	64 ₀ m
NaC ₂ H ₃ O ₂ ,	21,8	3,0	1,114	610 m
Ba(OH) ₂ ,	3,1	0,37	1,032	540
MgSO ₄ ,	17,3	3,4	1,187	456 m
ZnSO ₄ ,	23,7	3,8	1,285	452 m
CuSO ₄ ,	18,1	2,7	1,208	440
KClO ₃ ,	6,3	0,53	1,040	432
BaN ₂ O ₆ ,	8,4	0,69	1,071	330
KAl ₂ SO ₄ ,	6,4	0,26	1,061	300
Li ₂ CO ₃ ,	0,77	0,21	1,063	194
C ₄ H ₆ O ₆ ,	22,4	3,3	1,107	94 m
C ₂ H ₄ O ₂ ,	16,6	2,8	1,022	15,2 m
NH ₃ ,	5,3	3,0	0,977	10,4 m

Krystallwassergehalt und Uebersättigung.

Wie F. Kohlrausch¹⁾ gefunden hat, ist die Leitfähigkeit von Lösungen von Glaubersalz von 25,37 bzw. 24,67⁰/₁₀₀ Gehalt zwischen 15,95 und 80,1 bzw. 25,64 und 83⁰ durch folgende Formeln wiederzugeben:

$$15,37\%: k = 452 (1 + 0,0460t + 0,000080t^2),$$

$$24,67\%: k = 454 (1 + 0,0628t + 0,000100t^2).$$

Es ist also ein Einfluss des Wendepunkts bei 33 bis 34⁰, bei welchem das wasserhaltige Salz in der Lösung in wasserfreies übergeht, nicht zu bemerken. Dasselbe gilt für Magnesiumsulfat, Zinksulfat, Kupfersulfat, Natriumsulfat, Lithiumsulfat, Baryumchlorid, Zinkchlorid und wahrscheinlich auch Lithiumchlorid. Hier hat also das Krystallwasser scheinbar keinen Einfluss.

Einen solchen glaubt jedoch Trötsch²⁾ beobachtet zu haben und zwar bei Magnesiumsulfat, Kupfersulfat, Zinksulfat, Ferrosulfat, bei welchen die Differenzen der Leitfähigkeiten bis zu 30 oder 40⁰ wachsen und dann stetig abnehmen. Ausserdem zeigt sich bei Lösungen von Salzen, die wasserfrei in Lösung sind, eine Zunahme der Temperaturkoeffizienten mit der Temperatur, von einer bestimmten Temperatur bleiben sie konstant. Bei Hydratlösungen beobachtet man anfänglich ebenfalls ein schnelleres

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **6**, 28, 1879; **26**, 201, 1885; vgl. auch Bouty, Ann. de chim. et phys. (6), **3**, 13, 1884.

2) Trötsch, Wied. Ann. **41**, 259, 1890; vgl. G. Wiedemann, Lehre von der Elektrizität Bd. 647, 1893, wo die betr. Versuche ausführlicher beschrieben sind.

Wachsen der Leitfähigkeit bis zum Umwandlungspunkt; alsdann sinken die Temperaturkoeffizienten, und die Kurve der Leitfähigkeit zeigt einen Wendepunkt.

Uebersättigte Lösungen sind von F. Kohlrausch¹⁾, Beetz²⁾ und Heim³⁾ bei Zinkvitriol, Salmiak, essigsauerm Natron, Natriumsulfat, Natriumkarbonat und Calciumchlorid untersucht worden. Die Widerstandskurven zeigten im allgemeinen keinen Sprung. Ein solcher findet auch beim Umkrystallisiren nicht statt.

Einfluss von Druck und Temperatur.

Für den Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit anorganischer Verbindungen, der sich durch den Quotienten $\Delta k/k_{18}$ für 1° C darstellt, sind keine allgemein giltigen Regeln aufzustellen. Sie steigen oder fallen mit der Konzentration und schwanken für $m = 0,01$ pro Liter von 0,0240 bis 0,0216 bei neutralen Salzen⁴⁾. Der Temperaturkoeffizient der Alkalien ist kleiner als der der Salze, was auch für die einbasischen Mineralsäuren gilt.

Die elektrische Leitfähigkeit der Elektrolyte wurde bei höheren Temperaturen (bis 99°) von R. Schaller⁵⁾ untersucht. Derselbe fand, dass die von Arrhenius aufgestellten Gesetzmässigkeiten auch für höhere Temperaturen gelten. Alle vollkommen dissociirten Elektrolyte steigern ihre Leitfähigkeit mit wachsender Temperatur nahezu linear. Die Temperaturkoeffizienten der Natriumsalze mit Anionen von hoher Atomzahl sind gleich. Die Leitfähigkeit der nicht vollkommen dissociirten Säuren nimmt mit steigender Temperatur verzögert zu und kann schliesslich abnehmen. Ihr Dissociationsgrad und ihre Dissociationswärme nehmen mit steigender Temperatur ab.

Ueber den Einfluss des Druckes auf die Leitfähigkeit der Elektrolyte hat J. Fanjung⁶⁾ eine grössere Arbeit ausgeführt. Weitere Untersuchungen von A. Bogojawlensky und G. Tammann⁷⁾ schlossen sich hier an.

Vergleich zwischen Leitfähigkeit und Gefrierpunkts- erniedrigung.

Einen Vergleich der Grösse der elektrischen Dissociation der Salze nach den Methoden der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **6**, 28, 1879.

2) Beetz, *ibid.* **7**, 66, 1879.

3) Heim, *ibid.* **27**, 643, 1886.

4) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **6**, 194.

5) R. Schaller, Zeitschr. physik. Ch. **25**, 497, 1898.

6) J. Fanjung, Zeitschr. physik. Ch. **14**, 673, 1894.

7) A. Bogojawlensky u. G. Tammann, *ibid.* **17**, 725, 1895; **27**, 457, 1898; Wied. Ann. **69**, 767, 1899.

des Gefrierpunkts hat H. C. Jones¹⁾ durchgeführt im Ostwald'schen Laboratorium. Er erhielt dabei folgende Resultate:

I.						
NaCl		NH ₄ Cl		Chlorkalium		
n.	Kohlrausch.	Jones.	Kohlrausch.	Jones.	Kohlrausch.	Jones.
0,001	98,0 ⁰ / ₀	98,4 ⁰ / ₀	97,9 ⁰ / ₀	101,0 ⁰ / ₀	98,0 ⁰ / ₀	101,0 ⁰ / ₀
0,01	93,5 „	70,7 „	94,0 „	91,0 „	94,2 „	90,7 „
0,1	84,1 „	83,5 „	85,2 „	83,6 „	86,0 „	83,4 „

II.			
Substanz.	Grammäquival.	Kohlrausch.	Jones.
K ₂ SO ₄ ,	0,002	92,2 ⁰ / ₀	94,1 ⁰ / ₀
K ₂ SO ₄ ,	0,006	88,3 „	90,8 „
K ₂ SO ₄ ,	0,01	85,8 „	88,2 „
K ₂ SO ₄ ,	0,03	78,7 „	82,0 „
K ₂ SO ₄ ,	0,05	74,9 „	79,1 „
K ₂ SO ₄ ,	0,1	70,1 „	72,0 „
BaCl ₂ ,	0,002	93,9	94,1
BaCl ₂ ,	0,006	90,1	91,8
BaCl ₂ ,	0,01	87,9	88,4
BaCl ₂ ,	0,03	82,1	83,7
BaCl ₂ ,	0,05	79,0	81,8
BaCl ₂ ,	0,1	75,3	76,8
MgSO ₄ ,	0,002	83,4	80,0
MgSO ₄ ,	0,006	73,2	74,9
MgSO ₄ ,	0,01	67,7	70,0
MgSO ₄ ,	0,03	55,6	60,0
MgSO ₄ ,	0,05	50,4	54,8
MgSO ₄ ,	0,1	44,9	38,9.

Die Dissociation wurde aus Kohlrausch's Resultaten nach der Formel $x = \frac{\mu}{\mu_{\infty}}$ berechnet, worin x der Dissociationsgrad, μ die Leitfähigkeit der gegebenen Verdünnung und μ_{∞} die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ist. Die Uebereinstimmung ist sehr befriedigend.

Leitfähigkeit und Diffusionsvermögen,

Zwischen dem Leitvermögen und der Diffusionsfähigkeit der wässrigen Lösungen scheinen nahe Beziehungen vorhanden zu sein, indem im allge-

1) H. C. Jones, Zeitschr. physik. Ch. **11**, 116, 529, 1893.

meinen diejenigen Salze am raschesten in wässriger Lösung diffundiren, die auch das grösste Leitvermögen zeigen. Folgende Tabelle von Long¹⁾ giebt die betreffenden Vergleichswerthe. Die in der Tabelle mitgetheilten Werthe für die diffundirten Moleküle sind mit 10^6 zu dividiren und die Leitvermögen beziehen sich auf Lösungen, die 1 bzw. $\frac{1}{2}$ Molekül des Salzes enthalten:

Formel.	Diffundirte Moleküle.	Leitvermögen (für $\frac{1}{2}$ Mol.).	Formel.	Diffundirte Moleküle.	Leitvermöög. (f. $\frac{1}{2}$ Mol.).
KCl	803	97	BaN ₂ O ₆	656	69
NH ₄ Cl	689	95	SrN ₂ O ₆	552	—
NaCl	600	81	BaCl ₂	450	79
LiCl	541	70	SrCl ₂	432	77
KBr	811	104	CaCl ₂	429	75
NH ₄ Br	629	103	MgCl ₂	492	72
NaBr	509	81	CoCl ₂	306	—
KJ	823	103	NiCl ₂	304	—
NaJ	672	84	(NH ₄) ₂ SO ₄	724	76
KCN	767	101	Na ₂ SO ₄	678	63
NH ₄ NO ₃	680	93	MgSO ₄	348	37
KNO ₃	607	92	ZnSO ₄	332	34
NaNO ₃	524	86	CuSO ₄	316	33
LiNO ₃	512	—	MnSO ₄	298	—

Von Graham sind diesbezügliche Werthe für einige anorganische Säuren festgestellt worden (G. Wiedemann l. c.):

Formel.	Diffund. Mol.	Leitvermögen.
HCl	939	323
HBr	965	311
HJ	994	328
HNO ₃	977	334.

„Bei Vergleichung der Leitfähigkeiten L verschiedener alkoholischer Lösungen vom alkoholischen Gehalt v mit der Diffusionsgeschwindigkeit α des Salzes ergibt sich nach R. Lenz²⁾:

v	$\frac{1}{2} K_2J_2$		$\frac{1}{4} K_2J_2$		$\frac{1}{8} K_2J_2$		$\frac{1}{16} K_2J_2$		$\frac{1}{32} K_2J_2$	
	d	L	d	L	d	L	d	L	d	L
—	24,1	—	12,2	1150	6,24	605	3,27	313	1,56	162
27,9	—	—	6,09	578	3,06	293	—	—	—	—
51,0	—	—	4,62	395	2,36	201	1,30	102	—	—
74,7	—	—	3,50	292	1,78	152	0,94	81,5	—	—

1) Long, Wied. Ann. **9**, 632, 1880; G. Wiedemann, Lehre von der Elektrizität Bd. II, 921, 1894.

2) R. Lenz, Mém. de St. Pétersb. (7), **30**, 1882; Wied. Ann. Beibl. **7**, 403, 1882.

v	$4 \text{ Na}_2\text{J}_2$		$1/2 \text{ K}_2\text{CrO}_4$		$1/2 \text{ CdJ}_2$		$1/4 \text{ Cd}_2\text{J}_2$	
	d	L	d	L	d	L	d	L
—	10,06	921	—	1713	10,28	333	5,32	204
27,9	4,60	466	7,84	713	4,91	158	2,35	87
51,0	—	—	—	—	4,50	98	2,08	52
74,7	3,27	261	—	—	4,76	78	2,03	40.

Setzt man für $1/4 \text{ K}_2\text{J}_2$ d und L, für v = 0 gleich 100, so folgt:

v	$1/2 \text{ K}_2\text{J}_2$		$1/4 \text{ K}_2\text{J}_2$		$1/8 \text{ K}_2\text{J}_2$		$1/16 \text{ K}_2\text{J}_2$		$1/32 \text{ K}_2\text{J}_2$	
	d	L	d	L	d	L	d	L	d	L
—	195	—	100	100	51	52	27	27	13	14
27,9	—	—	50	50	25	25	—	—	—	—
51,0	—	—	28	35	19	18	11	9	—	—
74,7	—	—	39	26	15	13	8	8	—	—

v	$1/4 \text{ Na}_2\text{J}_2$		$1/2 \text{ K}_2\text{CrO}_4$		$1/2 \text{ CdJ}_2$		$1/4 \text{ CdJ}_2$	
	d	L	d	L	d	L	d	L
—	82	80	—	164	84	30	44	18
27,9	38	40	64	63	40	14	19	7,5
51,0	—	—	—	—	37	9	17	4,5
74,7	27	23	—	—	39	6	17	3,5.

„Hiernach sind für die verschieden concentrirten Lösungen des Jodkaliums, Jodnatriums und chromsauren Kalis die Leitfähigkeiten den Diffusionsgeschwindigkeiten proportional. Bei Jodkadmium zeigt sich eine solche Proportionalität nicht. Mit wachsendem Alkoholgehalt nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit langsam ab, und die Abweichung von der Proportionalität wächst mit zunehmender Concentration, was nach Lenz vielleicht auf Bildung von komplexen Molekülen des Jodkadmiums zurückgeführt werden könnte“, (wofür bekanntlich auch die Grösse der Ueberführungszahlen des Jods bei concentrirten Lösungen spricht).

„Eine Lösung von $1/4$ Mol. K_2J_2 in 8 Liter 73^o/igen Alkohols mit 15 ccm Petroleumnaphta hatte bei 18^o die Leitfähigkeit 286, eine äquivalente wässrige Lösung 1178; die Diffusionsgeschwindigkeiten waren 3,1 und 12,2. Sind die Werthe d und L für die wässrige Lösung gleich 100, so sind sie für die alkoholische 25,4 und 24,4, also wieder ungleich.“

„Demnach wäre das Leitvermögen proportional den Diffusionsgeschwindigkeiten derselben Lösung, unabhängig von der Natur des Salzes, der Stärke der Lösung, dem Lösungsmittel und auch nach früheren Erfahrungen von der Temperatur.“

„Da die Schnelligkeit der Diffusion einmal von der Differenz der Anziehungen der concentrirten und der verdünnten Lösung gegen das

gelöste Salzmolekül, dann von der Reibung desselben an der Lösung abhängt, die galvanische Wanderung der Ionen aber der ersten Bedingung nicht unterworfen ist, sondern nur von der Reibung der getrennten Ionen und der Salzmoleküle an der Lösung und untereinander abhängt, so können beide Erscheinungen nicht ganz übereinstimmen; selbst wenn man annehmen will, dass schon im Salz selbst die Ionen dissociirt hin und her schwingen und sich so bei der Diffusion für sich an der Lösung reiben.“ (G. Wiedemann.)

Von weiteren Arbeiten auf diesem Gebiete sei zunächst die von Nernst¹⁾ erwähnt, dem es gelang, die Diffusionsgeschwindigkeit in ihrer absoluten Grösse als den Quotienten von osmotischem Druck und Summe der galvanischen Reibungen für äusserste Verdünnung zu berechnen. Unter der Zugrundelegung der folgenden Zahlen für die Beweglichkeit der Ionen:

K = 60, NH₄ = 58, Na = 37, Li = 28, Ag = 49, H = 315,
Cl = 63, Br = 64, J = 64, NO₃ = 56, ClO₃ = 49, C₂H₃O = 30, OH = 166,
erhielt er nach der Formel:

$$k = \frac{u \cdot v}{u + v} \cdot 0,04768 \times 10^7,$$

folgende Werthe für k_{18} aus den Beobachtungen von Scheffer, Schuhmeister, de Heen und Wroblewski:

k_{18}	HCl	HNO ₃	KOH	NaOH	NaCl	NaBr	NaI	NaNO ₃	Natriumacetat
beob.	2,30	2,22	1,85	1,40	1,08	1,10	1,05	1,03	0,78
ber.	2,49	2,27	2,10	1,45	1,12	1,13	1,12	1,06	0,79

	Na-formiat	Benzolsulf.Na	KCl	KBr	KI	KNO ₃	NH ₄ Cl	LiCl	LiBr	LiI
beob.	0,78	0,74	1,29	1,40	1,34	1,22	1,30	0,97	1,05	0,94
ber.	0,79	0,74	1,47	1,48	1,48	1,38	1,44	0,92	0,93	0,93

Die Uebereinstimmung ist eine sehr gute zu nennen. Die mittlere Abweichung liegt vollständig innerhalb der Ungenauigkeiten, welche den zur Berechnung dienenden Grössen noch anhaften.

Ferner haben Untersuchungen auf diesem Gebiete ausgeführt: de Heen¹⁾, Weber²⁾, Wroblewski³⁾, Schuhmeister⁴⁾, Wiedeburg⁵⁾, Voigtländer⁶⁾, Scheffer⁷⁾, Arrhenius⁸⁾.

1) W. Nernst, Zeitschr. physik. Ch. **2**, 612, 1888.

2) de Heen, Bull. de l'Acad. de Belgique (3), **8**, 219.

3) H. F. Weber, Wied. Ann. **7**, 536, 1896.

4) Wroblewski, Wied. Ann. **13**, 608, 1881.

5) O. Wiedeburg, Wied. Ann. **41**, 675, 1890; Zeitschr. physik. Ch. **10**, 509,

1892; **9**, 143, 1892; vgl. auch E. Planck, *ibid.* **9**, 347, 1892.

6) Voigtländer, Zeitschr. physik. Ch. **3**, 316, 1889.

7) Scheffer, *ibid.* **2**, 390, 1888.

8) Sv. Arrhenius, *ibid.* **10**, 51, 1892.

Wiedeburg kommt dabei zu dem Schlusse, dass der von Nernst gegebene Ausdruck für die Diffusionskonstante noch mit einem von jenen Grössen abhängigen Faktor multiplicirt werden muss. Derselbe wird nur dann gleich 1, wenn man die van der Waals'schen Konstanten a und b gleich 0 setzt, also das Vorhandensein von Kräften zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoffe sowie zwischen den Bestandtheilen des letzteren leugnet, auch für beliebige hohe Konzentrationen. Gegen letztere Auffassung hatte sich aber auch bereits Wroblewski gewendet.

Weitere Beobachtungen.

Reines Eis leitet 15000 mal schlechter als Wasser. Die Leitfähigkeit des Wassers ist bereits ausführlich besprochen worden. Bd. I, S. 204.

Zum Vergleiche sei noch erwähnt, dass absoluter Alkohol bei 0° die Leitfähigkeit 0,1876 ($Hg = 10^{10}$) und den negativen Temperaturkoeffizienten $-0,00704$ bei 18° besitzt. Giebt man Wasser zu, so erhöht sich die Leitfähigkeit über die jedes der Bestandtheile.

Aether hat nur die Leitfähigkeit 0,003 ($Hg = 10^{10}$).

Bei den Alaunen sprechen die Ergebnisse der Leitfähigkeitsbestimmungen, nach denen in konzentrierteren Lösungen die Leitfähigkeit geringer ist als die Summe der Bestandtheile, dafür, dass noch Bildung von Doppelmolekülen bei diesen Lösungen stattfindet¹⁾.

Die Untersuchung folgender halbkomplexer Salze wie Kaliumkupfersulfat, Kaliumsilberjodid, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumquecksilbercyanid, Kaliumzinkcyanid, Kaliumkadmiumcyanid, Kaliumferrooxalat und Kaliumferrioxalat durch E. Rieger²⁾ hat ergeben, dass das edlere Metall zur Anode wandert. Somit ist es in allen diesen Salzen ein Bestandtheil eines anionischen Komplexes. Die Verminderung der Leitfähigkeit lässt gleichfalls auf Komplexbildung schliessen, denn das Leitvermögen von Salzgemischen, da Komponenten unverändert neben einander bestehen, setzt sich nahezu additiv aus den Leitfähigkeiten der einzelnen Salze zusammen.

Die Bestimmung der Löslichkeit schwerlöslicher Salze kann mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen ausgeführt werden³⁾.

Ueber die Vertheilung des Stromes auf mehrere Ionen in einer Lösung hat bereits Hittorf⁴⁾ hingewiesen. In neueren Arbeiten beschäftigte

1) H. C. Jones u. E. Mackay, Amer. Chem. Journ. **19**, 83, 1897.

2) E. Rieger, Zeitschr. f. Elektroch. **7**, 876, 1901. Vgl. auch Bd. I, S. 682.

3) Vgl. hierzu A. F. Holleman, Zeitschr. physik. Ch. **12**, 125, 1893; F. Kohlrausch u. F. Rose, ibid. **12**, 234, 1893.

4) W. Hittorf, Pogg. Ann. **98**, 16, **103**, 46.

sich A. Schrader¹⁾ und E. v. Stackelburg²⁾ mit dieser Materie, weiterhin K. Hopfgartner³⁾, H. Hoffmeister⁴⁾.

Ueber den Einfluss von Nichtelektrolyten auf das Leitvermögen von Elektrolyten hat auch A. Hantzsch⁵⁾ eine Arbeit publicirt. Erwähnt sei die grosse Abnahme der Leitfähigkeit von Silbernitrat durch Zusatz von Thioharnstoff und Pyridin.

Bei der Untersuchung des elektrischen Widerstandes bewegter Salzlösungen hat J. Bosi⁶⁾ folgende Resultate erhalten:

„Bei den Salzlösungen, in welchen durch die Elektrolyse eine grössere Konzentration am positiven Pole eintritt, nimmt der Widerstand zu, wenn die Flüssigkeit sich in entgegengesetzter Richtung bewegt wie der elektrische Strom, und nimmt ab, wenn die Flüssigkeit sich in demselben Sinne bewegt wie der Strom; aber die Zunahme ist grösser als die Abnahme.

Bei den Salzlösungen hingegen, in denen durch die Elektrolyse eine grössere Konzentration am negativen Pole entsteht, nimmt der Widerstand ab, wenn die Flüssigkeit sich in entgegengesetzter Richtung bewegt wie der elektrische Strom, und wächst, wenn die Flüssigkeit sich im selben Sinne bewegt. Auch hier ist die Zunahme grösser als die Abnahme.

In den Lösungen endlich, in denen durch die Elektrolyse sich kein Konzentrationsunterschied an den beiden Elektroden einstellt, erleidet der Widerstand keine merkliche Aenderung.“

Ueberschwefelsäure⁷⁾. Die Bildung der Ueberschwefelsäure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, welche beim Durchleiten eines elektrischen Stromes durch Schwefelsäure entsteht, hängt ab von dem Grade, in welchem neben SO_4 -Anionen auch HSO_4 -Anionen vorhanden sind. Vermuthlich wächst der Antheil an HSO_4 -Ionen mit der Gesamtzahl der Anionen von niedrigen zu mittleren Konzentrationen, von Null anfangend. Dementsprechend nimmt die Bildung der Ueberschwefelsäure zu. In concentrirter Lösung nimmt sie wieder ab, was durch den wieder erfolgenden sofortigen Zerfall der gebildeten Ueberschwefelsäure erklärt werden kann.

1) A. Schrader, Zeitschr. f. Elektroch. **3**, 498, 1897.

2) E. v. Stackelburg, Zeitschr. physik. Ch. **23**, 493, 1897.

3) K. Hopfgartner, *ibid.* **25**, 115, 1898.

4) H. Hoffmeister, *ibid.* **27**, 345, 1898; vgl. hierzu H. Jahn, *ibid.* **27**, 356, 1898.

5) A. Hantzsch, Zeitschr. anorg. Ch. **25**, 332, 1900.

6) J. Bosi, *Il nuovo Cimento* (4), **5**, 249, 1897; Naturw. Rundsch. **12**, 435, 1897.

7) D. Berthelot, *Ann. chim. phys.* (5), **14**, 345, 1878; F. Richarz, *Ber.* **24**, 184, 1885; *Ber.* **31**, 1673, 1888; Zeitschr. physik. Ch. **4**, 29, 1889; R. Löwenherz, *Chem. Ztg.* **1892**, 838; G. Bredig, Zeitschr. physik. Ch. **12**, 230, 1893; Möller, *ibid.* **12**, 555, 1893; W. Starck, *ibid.* **29**, 385, 1899.

Platin- und Goldchlorid-Wasserverbindungen.

Hierüber haben W. Hittorf und H. Salkowski¹⁾ eine ausführliche Untersuchung veröffentlicht. Die Resultate sind folgende:

Platinchlorid und Goldchlorid verhalten sich in wässriger Lösung ganz anders wie Quecksilberchlorid. Sie treten mit einem Molekül H_2O in engeren Zusammenhang und veranlassen die leichte Spaltbarkeit desselben ganz wie die Anhydride der Sauerstoffsäuren. Die Verbindung des Goldchlorids mit Wasser, $AuCl_3, H_2O$ bildet wahrscheinlich die Ionen $AuCl_3OH$ und H ; die des Platinchlorids $PtCl_4OH_2$ die Ionen $PtCl_4OH$ und H . Das Kalisalz der Säure $PtCl_4OK_2$ geht allmählig über in K_2PtCl_6 . Das Silbersalz $PtCl_4OAg_2 + H_2O$ wurde bereits von Jörgensen²⁾ dargestellt.

Die Existenz dieser Verbindung, $PtCl_4OH_2$, erklärt auch die merkwürdigen Erscheinungen, welche F. Kohlrausch³⁾ bei der Elektrolyse des Platinchlorids erhielt. Derselbe fand, dass bei grösserer Konzentration der Lösung und geringerer Stromdichte an der Kathode kein Platin abgeschieden wird; es bildet sich hier Platinchlorür, welches gelöst bleibt und die Flüssigkeit dunkler färbt. Erst in verdünnteren Lösungen erscheint Platin, dessen Menge mit Abnahme der Konzentration zunimmt, dem sich aber dann Wasserstoff zugesellt. An der Anode wird reiner Sauerstoff ohne Chlor abgeschieden.

15. Die Leitfähigkeit organischer Verbindungen.

Organische Säuren und ihre Natronsalze.

Die Leitfähigkeit der organischen Säuren und ihrer Natronsalze ist von W. Ostwald⁴⁾ gemessen worden. Ich gebe zunächst die Tabelle, bei welcher die Leitfähigkeit des Grammmoleküls Salzsäure in

1 Liter Lösung	=	100,
10 „ „	=	118,
100 „ „	=	123,8
1000 „ „	=	112,2

gesetzt ist.

1) W. Hittorf u. H. Salkowski, Zeitschr. physik. Ch. **28**, 546, 1899. Vgl. auch Bd. I, S. 672.

2) Jörgensen, Journ. pr. Ch. (2), **2**, 345, 1877.

3) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **63**, 423, 1897.

4) W. Ostwald, Journ. pr. Ch. **30**, 225, 1884, **31**, 433, 1885; **32**, 300, 1885.

1 Grammmolekül	Verdünnung in Ltr.:			
	1	10	100	1000
1. Salzsäure, HCl	100,0	118 0	123,8	112,2
2. Bromwasserstoffsäure, HBr	101,4	119,8	125,9	112,5
3. Salpetersäure, HNO ₃	99,4	116,7	122,5	107,4
4. Aethylsulfonsäure, HOSO ₂ C ₂ H ₅	80,3	106,8	113,5	101,8
5. Aethylschwefelsäure, HO ₄ SO ₂ OC ₂ H ₅	88,6	108,5	116,6	111,6
6. Isäthionsäure, HOSO ₂ C ₆ H ₄ OH	75,3	103,8	110,2	101,7
7. Phenylsulfonsäure, HOSO ₂ C ₆ H ₅	73,6	104,8	111,3	97,2
8. Ameisensäure, HCOOH	1,718	5,31	15,75	42,7
9. Essigsäure, CH ₃ COOH	0,436	1,557	4,96	14,48
10. Buttersäure, C ₃ H ₇ COOH	0,333	1,404	4,45	12,90
11. Isobuttersäure, „	0,329	1,403	4,41	12,65
12. Monochloressigsäure, CH ₂ ClCOOH	5,06	15,26	38,9	78,2
13. Dichloressigsäure, CHCl ₂ COOH	24,75	64,2	99,6	103,0
14. Trichloressigsäure, CCl ₃ COOH	61,1	100,3	110,2	104,4
15. Glykolsäure, CH ₂ OHCOOH	1,390	4,65	13,90	37,1
16. Methylglykolsäure, CH ₂ OCH ₃ .COOH	1,737	6,61	19,19	47,7
17. Aethylglykolsäure, CH ₃ OC ₂ H ₅ COOH	—	5,46	16,49	43,9
18. Milchsäure, CH ₃ CHOH.COOH	1,085	4,25	13,07	35,4
19. β-Oxypropionsäure, CH ₂ OHCH ₂ COOH	0,650	2,310	6,79	19,52
20. Glycerinsäure, CH ₂ OHCHOHCOOH	1,556	5,50	16,27	42,6
21. Brenztraubensäure, CH ₃ COCOOH	6,01	19,26	46,1	76,4
22. Oxyisobuttersäure, (CH ₃) ₂ COHCOOH	1,316	4,21	11,80	32,5
23. Schwefelsäure, H ₂ SO ₄	65,0	77,2	102,7	113,4
24. Oxalsäure, (COOH) ₂	19,50	38,7	53,0	52,8
25. Malonsäure, COOHCH ₂ COOH	3,16	9,52	24,35	43,9
26. Bernsteinsäure, COOH(CH ₂) ₂ COOH	0,695	2,061	6,16	16,91
27. Aepfelsäure, COOHCHOHCH ₂ COOH	1,401	4,79	13,88	33,2
28. Weinsäure, COOH(CHOH) ₂ COOH	2,370	6,89	20,90	45,5
29. Diglykolsäure, (COOHCH ₂) ₂ O	2,621	7,95	21,16	46,8
30. Pyroweinsäure, (COOH) ₃ C ₂ H ₆	1,109	3,31	8,26	20,22
31. Citronensäure, (COOH) ₃ C ₃ H ₄ OH	1,728	5,49	14,32	28,32

Die schwachen Säuren Nr. 8 bis 22 zeigen sämmtlich ein sehr rasches Anwachsen des Leitungsvermögens mit steigender Verdünnung, und zwar konvergiren alle einbasischen Säuren gegen denselben Grenzwert von etwas über 100, welchen die starken Säuren zeigen. Dabei ergibt es sich, dass die Verdünnungen, bei welchen die molekularen Leitfähigkeiten der einbasischen Säuren gleiche Werthe haben, stets in konstanten Verhältnissen stehen, eine Thatsache, welche zur Aufstellung von Ostwalds Verdünnungsgesetz führte, und dass nachfolgend noch eine Erläuterung und Anwendung findet. Dasselbe gilt, wie erwähnt, für schwache Säuren und entsprechende Salze, nicht aber für die elektrolytisch nahezu vollständig dissociirten Elektrolyte.

Nachstehend seien zur näheren Erläuterung noch etwas ausführlicher die Messungen einiger Säuren gegeben.

Ameisensäure, HCOOH.

v	m ₁	m ₂	m
2	1,759	1,757	1,758
4	2,468	2,462	2,465
8	3,430	3,432	3,431
16	4,800	4,792	4,796
32	6,646	6,622	6,634
64	9,180	9,180	9,180
128	12,59	12,58	12,59
256	16,95	17,00	16,98
512	22,32	22,54	22,43
1024	29,00	29,04	29,02
2048	35,65	36,00	35,83

Essigsäure, CH₃COOH.

2	0,5196	0,5196	0,5796
4	0,7546	0,7556	0,7550
8	1,069	1,088	1,078
16	1,512	1,516	1,514
32	2,120	2,126	2,123
64	2,936	2,950	2,943
128	4,076	4,092	4,084
256	5,622	5,662	5,642
512	7,736	7,770	7,753
1024	10,46	10,48	10,47
2048	14,40	14,48	14,44
4096	19,33	19,37	19,35
8192	29,00	29,04	29,02
16384	35,65	36,35	36,00

Propionsäure, C₂H₅COOH.

2	0,4012	0,4046	0,4029
4	0,5996	0,6024	0,6010
8	0,8698	0,8738	0,8718
16	1,243	1,251	1,247
32	1,762	1,772	1,767
64	2,485	2,498	2,492
128	3,494	3,504	3,499
256	4,900	4,940	4,920
512	6,862	6,892	6,877
1024	9,576	9,550	9,563
2048	13,17	13,20	13,19
4096	18,17	18,22	18,20

Affinitätskonstanten schwacher organischer Säuren.

Die Affinitätskonstanten der Phenole sind nach den Versuchen von Bader¹⁾ nicht nur sehr gering, sondern sollen vielfach gar nicht bestimmbar sein. A. Hantzsch²⁾ hat die von Bader angegebenen Schwierigkeiten nicht beobachtet.

1) Bader, Zeitschr. phys. Ch. **6**, 289.

2) A. Hantzsch, Ber. **32**, 3067, 1899.

Phenol. Käuflich reines Phenol gab stets etwas schwankende und mit der Verdünnung wachsende Werthe; so wurde z. B. beobachtet: bei 25° aus den Messungen bei v_{32} : $K = 0,00000094$, bei v_{64} : $K = 0,000001220$, während Bader fand: bei v_{25} : $K = 0,00000056$, bei v_{100} : $K = 0,00000120$. Zwei sehr reine Präparate dagegen zeigten fast dieselben recht konstanten Werthe bei 25° ($\mu_{\infty} = 357$).

Phenol aus Salicylsäure.			Phenol aus Anilin.	
v	μ	k	μ	k
32	0,14	$4,8 \times 10^{-7}$	0,14	$4,8 \times 10^{-7}$
64	0,20	$4,9 \times 10^{-7}$	0,19	$4,4 \times 10^{-7}$
128	0,26	$4,2 \times 10^{-7}$	0,32	$6,2 \times 10^{-7}$
256	0,43	$5,7 \times 10^{-7}$		
Im Mittel $k = 5,0 \times 10^{-7}$				

Resorcin soll nach Bader besonders stark wachsende Affinitätskonstanten besitzen. A. Hantzsch fand nur eine innerhalb der Versuchsfehler schwankende Affinitätskonstante und zwar nicht nur bei 25° , sondern auch bei 0° und bei 40° . Die Grenzwerte für 0° wurden aus den Messungen am Nitrophenolnatrium berechnet, die für höhere Temperaturen den Bestimmungen Schallers¹⁾ entnommen.

Bei 0° ; $\mu_{\infty} = 221$.			Bei 25° ; $\mu_{\infty} = 356$.		Bei 40° ; $\mu_{\infty} = 422$	
v	μ	k	μ	k	μ	k
8	0,03	$3,0 \times 10^{-7}$	0,09	$7,7 \times 10^{-7}$	—	42×10^{-7}
16	0,05	$3,2 \times 10^{-7}$	0,11	$6,3 \times 10^{-7}$	—	32×10^{-7}
32	0,07	$3,2 \times 10^{-7}$	0,14	$4,9 \times 10^{-7}$	0,49	37×10^{-7}
64	—	—	—	—	0,61	
128	—	—	—	—	0,91	
k im Mittel $3,1 \times 10^{-7}$			Mittel	$6,4 \times 10^{-7}$	Mittel	37×10^{-7}

Resorcin ist also bei 25° nur äusserst wenig stärker als Phenol; auffallend ist die starke Zunahme der Affinitätskonstante mit der Temperatur. Sie wächst von 0° bis 25° etwa um das Doppelte, von 25° bis 40° aber fast um das Sechsfache. Da ein derartig abnorm starkes Wachstum z. B. bei der Violursäure auf intramolekulare Aenderungen hindeutet, so könnte man auch hier ähnliches vermuthen, nämlich dass das Resorcin nicht nur als Dioxybenzol, sondern auch als Ketodihydrophenol in Lösung vorhanden ist.

2.4 Dichlorphenol; bei 25° ; $\mu_{\infty} = 356$.

v	μ	k	
64	0,47	27×10^{-7}	} Mittel 31×10^{-7}
128	0,67	28	
256	1,10	37	

Dichlorphenol ist also etwa 6mal stärker als Phenol.

1) Schaller, Zeitschr. phys. Ch. **25**, 497, 1898.

2.4.6 Trichlorphenol; bei 25°; $\mu_{\infty} = 356$.

v	μ	k	Mittel 100×10^{-6}
256	3,4	0,0009	
512	8,1	0,0012	
1024	12,3	0,0012	

Trichlorphenol ist unvergleichlich stärker, nämlich etwa 200 mal stärker als Phenol und mehr als 30 mal so stark als Dichlorphenol.

p-Cyanphenol.

Bei 0°; $\mu_{\infty} = 221$.			Bei 25°; $\mu_{\infty} = 356$.		Bei 35°; $\mu_{\infty} = 100$.	
v	μ	k	μ	k	μ	k
32	0,25	40×10^{-7}	0,52	67×10^{-7}	0,70	95×10^{-7}
64	0,31	31	0,74	68	0,91	81
128	0,40	27	0,95	56	1,32	86
256	0,52	22	1,28	51	2,05	102
Mittel: k = 30×10^{-7}			k = 61×10^{-7}		k = 81×10^{-7}	

Auch hier tritt zu Tage, dass Cyan viel stärker negativ wirkt als Chlor; denn das Monocyanphenol ist etwa noch einmal so stark wie Dichlorphenol. Seine Konstante wächst ebenfalls nicht unerheblich mit der Temperatur.

p-Nitrophenol.

Bei 0°; $\mu_{\infty} = 221$.			Bei 25°; $\mu_{\infty} = 355$.		Bei 35°; $\mu_{\infty} = 400$.	
v	μ	k	μ	k	μ	k
32	0,32	66×10^{-7}	—	—	0,99	188×10^{-7}
64	0,40	51	0,89	98×10^{-7}	1,25	161
128	0,53	45	1,28	102	1,65	133
256	0,71	41	1,79	99	2,28	128
512	1,14	47	2,53	100	—	—
Im Mittel: k = 51×10^{-7}			k = 96×10^{-7}		k = 152×10^{-7}	

o-Nitrophenol.

Bei 0°; $\mu_{\infty} = 221$.			Bei 25°; $\mu_{\infty} = 355$.		Bei 35°; $\mu_{\infty} = 400$.	
v	μ	k	μ	k	μ	k
128	0,62	62×10^{-7}	1,13	79×10^{-7}	1,29	82×10^{-7}
256	0,88	62	1,52	72	1,80	80
512	1,20	58	2,17	74	2,67	87
1024	1,73	60	3,14	79	—	—
Im Mittel: k = 60×10^{-7}			k = 75×10^{-7}		k = 83×10^{-7}	

o- und p-Nitrophenol verhalten sich also nach diesen Messungen sehr ähnlich, sowohl hinsichtlich ihrer Stärke als auch hinsichtlich des Einflusses der Temperatur. Durch den Eintritt der Nitrogruppe wird das Phenol 15 bzw. 20 mal stärker, durch den der Cyangruppe etwa 10 mal stärker.

Durch diese Messungen ist nachgewiesen, dass auch sehr schwache Phenole doch annähernd bestimmbare Affinitätskonstanten besitzen. Obgleich sie sehr schwache Säuren sind, mit Ausnahme der negativ substituirt, so röthen sie doch sämmtlich Lackmus (ausgenommen Thymol) im Gegensatz zu gewissen neutral reagirenden Pseudosäuren, wie Nitroäthan.

Die Affinitätskonstanten echter Oxime¹⁾, bei denen intramolekulare Anlagerung ausgeschlossen ist, sind wegen der minimal sauren Natur von Aldoximen und Ketoximen so gering, dass sie — im Gegensatz zu denen der Phenole — meist kaum aus ihren sehr kleinen Leitfähigkeitswerthen zu berechnen sind. Damit steht in Uebereinstimmung, dass die meisten Oxime, wieder im Gegensatz zu den Phenolen, selbst empfindliches Lackmus nicht mehr röthen. Ja diese Indifferenz macht es sogar sehr wahrscheinlich, dass die etwas grössere Leitfähigkeit mancher Oxime, z. B. des Methylphenylketoxims, nicht von einer Dissociation in Form von Säuren, sondern in Form von Salzen herrührt, indem $2 >C : NOH$

übergehen könnte in $>C : N . O . \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$. Denn wenn die aus den

μ -Werthen berechneten Affinitätskonstanten (k für Methylphenylketoxim $= 4 \times 10^{-7}$) bisweilen die der Phenole erreichen, so sollte auch saure Indikatorreaktion eintreten.

Selbst die Aethylnitrolsäure, das Nitroaldoxim, $CH_3CNO_2 : NOH$, besitzt trotz der Nachbarschaft der Nitrogruppe nach den Messungen von A. Hantzsch²⁾ nur die Affinitätskonstante $1,4 \times 10^{-7}$, ist also noch etwa 4 mal schwächer als Phenol. Man kann schon aus dieser Thatsache schliessen, dass, wenn sogar ein Nitrooxim noch erheblich schwächer als ein Phenol ist, solche Oxime, welche wie die Violursäure sich zu ausgesprochenen Säuren ionisiren, Pseudosäuren sind, welche konstitutiv verschiedene Salze bilden.

Die Affinitätskonstanten einiger Stickstoffsäuren wurden von E. Baur³⁾ bestimmt. Die Leitfähigkeiten von Nitrourethan, Nitroharnstoff und Amidotetrazol wurden in wässriger Lösung bei verschiedenen Temperaturen gemessen, die des Benzolsulfonitramins bei 0°. Letztere Verbindung ist so stark dissociirt, dass sich für sie keine Konstante k berechnen lässt. Auch für die Natriumsalze der vier Verbindungen wurden die Leitfähigkeiten bestimmt.

1) A. Hantzsch, Ber. **32**, 3072, 1899.

2) A. Hantzsch, Ber. **31**, 2584, 1898.

3) E. Baur, Zeitschr. phys. Ch. **23**, 409, 1897.

Die für Nitroharnstoff, Nitromethan und Amidotetrazol gefundenen Werthe sind folgende:

	k für 0°	10°	20°	30°	46°
Nitroharnstoff	388×10^{-7}	555×10^{-7}	700×10^{-7}	—	—
Nitromethan	3030	3850	4830	5710×10^{-7}	6440×10^{-7}
Amidotetrazol	3,12	4,16	5,73	7,44	9,14

Hieran schliesst sich Methylnitramin, $\text{CH}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{H}$, dessen Affinitätskonstante von A. Hantzsch¹⁾ bestimmt wurde.

	0°	25°	40°
Methylnitramin	3×10^{-5}	$7,2 \times 10^{-5}$	$8,6 \times 10^{-5}$

Die Affinitätsgrössen der organischen Basen.

Ueber die Bestimmung der Affinitätsgrössen der organischen Basen hat G. Bredig²⁾ eine grössere Arbeit publicirt, hinsichtlich deren Resultate ich auf das Original verweise.

Die Methoden, welche zur Bestimmung der Affinitätsgrössen der Basen überhaupt gedient haben, kann man eintheilen in dynamische, statische und elektrische. Die dynamische Methode, d. h. die Messung der relativen Reaktionsgeschwindigkeit wurde zuerst von Warder³⁾ angewandt, der die Giltigkeit des Guldberg-Waage'schen Massengesetzes bei der Verseifung von Essigester durch Natron zeigte. Weitere Arbeiten über diesen Gegenstand wurden von Reicher⁴⁾ für Alkalien und alkalische Erden, von Ostwald⁵⁾ über organische Basen, von G. Bredig und W. Will⁶⁾ über die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Katalyse von Hyoscyamin zu Atropin ausgeführt.

Die statische Methode wurde von Berthelot⁷⁾ und Menschutkin⁸⁾ hinsichtlich des Theilungsverhältnisses einer Säure zwischen zwei um diese konkurrierenden Basen, sowie von Walker⁹⁾ bei der Hydrolyse der Salze schwacher Basen angewendet, wobei er eine spektrometrische Bestimmung anwandte. Auch die Arbeiten von Lellmann¹⁰⁾ und seinen Schülern beruhen auf der statischen Methode.

1) A. Hantzsch, Ber. **32**, 3073, 1899.

2) G. Bredig, Zeitschr. physik. Ch. **13**, 290, 1894.

3) Warder, Amer. chem. Journ. **3**, 5.

4) Reicher, Liebig's Ann. **228**, 257.

5) W. Ostwald, Journ. pr. Ch. (2), **35**, 112.

6) W. Will u. G. Bredig, Ber. **21**, 2777, 1888.

7) Berthelot, Ann. chim. phys. **6**, 442.

8) Menschutkin, Compt. rend. **96**, 256, 348, 381.

9) Walker, Zeitschr. physik. Ch. **4**, 319, 1889.

10) E. Lellmann und Gross, Liebig's Ann. **260**, 262; E. Lellmann und Görtz, ibid. **274**, 121, E. Lellmann, ibid. **263**, 286.

Konstitutionsbestimmung von Körpern mit labilen Atomgruppen¹⁾.

Die Konstitution sogenannter tautomeren Verbindungen kann bekanntlich direkt nur dann sicher bestimmt werden, wenn die verschiedenen möglichen Atomgruppierungen entsprechenden Formen auch wirklich isolirbar und vergleichbar sind. Dieser direkte Isomeriebeweis ist aber bisher nur in den wenigen Ausnahmefällen anwendbar, in denen die Tautomerie zur „Desmotropie“ oder zur wirklichen Isomerie wird, wie z. B. bei einigen Körpern von der Form CH_2CO (Enolen und Ketonen) und von der Form CH_2NO_2 (Nitro- und Isonitrokörper). Durch eine Kombination verschiedener Methoden ist es aber möglich, die Konstitution vieler tautomeren Verbindungen (gerade auch bei fehlender Isomerie) eindeutig zu bestimmen; nämlich dann, wenn von den beiden möglichen Formen die eine ein Elektrolyt (Säure oder Base), die andere ein Nichtelektrolyt sein müsste. Durch diese letzterwähnte Bedingung wird zwar die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methoden beschränkt; allein dafür gehören, wie sich ergeben wird, vielleicht mit Ausnahme einiger Fälle innerhalb der Enol- und Keton-Tautomerie, beinahe alle wichtigeren Tautomerien in diese Kategorie.

Nachstehend sind diejenigen Fälle, bei welchen die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit zur Ermittlung der Isomerieverhältnisse gedient hat, eingehend beschrieben.

Pseudosäuren.

Für die Erkennung der Pseudosäuren²⁾ gelten folgende Merkmale:

1. Wenn bei einer Wasserstoffverbindung langsame oder zeitliche Neutralisationsphänomene beobachtet werden, so ist dieselbe eine Pseudosäure.

2. Wenn eine nicht oder kaum leitende Wasserstoffverbindung ein nicht oder kaum hydrolysirtes neutrales Alkalisalz erzeugt, so hat dieses Salz eine andere Konstitution als die ursprüngliche Wasserstoffverbindung, d. h. letztere ist eine Pseudosäure.

3. Wenn eine farblose, namentlich auch farblos in Wasser lösliche Wasserstoffverbindung farbige Ionen und farbige feste Alkalisalze erzeugt, so wird dieselbe eine Pseudosäure sein, die bei der Salzbildung und Ionisation in die echte Säure übergeht. Diese Auffassung wird natürlich auch auf

¹⁾ Der Arbeit von A. Hantzsch, Ber. **32**, 575, 1899 entnommen.

²⁾ A. Hantzsch, l. c.

die meisten Indikatoren zu übertragen sein, wozu an dieser Stelle als einziges Beispiel das p-Nitrophenol angeführt sei, dessen farbige Salze und Ionen auch zufolge anderer Beobachtungen höchst wahrscheinlich andere Konstitution besitzen als die farblose Muttersubstanz.

4. Abnorm grosse und mit wachsender Temperatur wachsende Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit sowie abnorm stark mit der Temperatur veränderliche Dissoziationsgrade und Dissoziationskonstanten bei tautomeren Stoffen weisen auf das Vorhandensein von Ionisationsisomerie hin.

5. Die Pseudosäuren lassen sich von ihren Isomeren häufig unterscheiden durch ihr Verhalten gegen Phenylisocyanat¹⁾, gegen Säurechloride, wie Phosphorchloride, Acetylchlorid, sowie gegen Ammoniak. Dieselben wirken nur auf die Hydroxylgruppen, also die Pseudosäuren.

5a. Wenn eine Wasserstoffverbindung mit Ammoniak nicht direkt additiv ein Salz bildet, wohl aber indirekt, d. i. unter Mitwirkung von Wasser, so ist diese Wasserstoffverbindung eine Pseudosäure.

Beispiele hierfür sind:

1. Echte Antidiazohydrate: $\begin{matrix} R_1N \\ \ddot{N}.OH \end{matrix}$; Elektrolyte; also echte Säuren, reaktionsfähig gegen Phosphorchloride und Acetylchlorid, sowie gegen Ammoniak.

2. Echte primäre Nitrosamine: $\begin{matrix} R_2.NH \\ \ddot{N}O \end{matrix}$; nicht Elektrolyte, also Pseudosäuren, reaktionslos gegen Phosphorchloride und Acetylchlorid, sowie gegen Ammoniak (Pseudodiazohydrate).

Die Umkehrung des Satzes 5a ist jedoch nicht zulässig: dass direkte additive Bildung von Ammoniaksalzen bei Wasserausschluss ein ausschliessliches Kennzeichen echter Säuren sei. Denn da bekanntlich auch Ammoniak gleich dem Wasser ionisierend wirken kann, wie die Leitfähigkeit von Salzen in flüssigem Ammoniak²⁾ beweist, so ist es danach begreiflich, dass es auch auf gewisse Pseudosäuren ionisierend bzw. umlagernd wirkt und zwar gerade auf solche mit grosser Tendenz zur Ionisation und damit zur Isomerisation, aus denen also sehr leicht starke echte Säuren gebildet werden. Dies gilt z. B. für Nitroform, $HC(NO_2)_3$, das auch durch trocknes Ammoniak als Isonitroformammonium aus wasserfreien Lösungen gefällt wird.

1) H. Goldschmidt, Ber. **23**, 253, 1890.

2) E. C. Franklin u. Ch. A. Kraus, Americ. chem. Journ. **21**, 8, 1899; **23**, 277, 1899.

6. Für gewisse Tautomeriefälle ist das Auftreten von „abnormen Hydraten“ charakteristisch. Hierbei versteht man unter „abnormen Hydraten“ solche, die sich aus den wasserfreien Verbindungen nicht direkt durch Wasseraufnahme, sondern nur dann bilden können, wenn die betreffenden Substanzen vorher chemisch verändert worden sind, also wenn sie z. B. aus gewissen einfachen Derivaten (Salzen u. s. w.) abgeschieden werden. Hierher gehören verschiedene von Hantzsch erhaltene Hydrate aus der Gruppe des Succinylobernsteinesters, z. B. ein Hydrat des Dioxyterephthalesters (Chinonhydrodikarbonesters)¹⁾, die Hydrate der Dichlor- und Dibrom-Dioxyterephthalsäure²⁾ (Dichlor-Dibrom-Chinonhydrodikarbonsäure) u. a. m. Im weiteren Sinne können aber überhaupt alle solchen Hydrate als abnorm bezeichnet werden, die, wenn sie sich auch durch direkte Hydratisirung aus den Anhydriden regeneriren können, doch durch ihre blosse Existenz insofern abnorm sind, als sie einer Körperklasse zugehören, deren zahlreiche Vertreter bei Abwesenheit von Tautomerie sich nicht hydratisiren, bezw. nicht Hydrate bilden. Als Beispiele hierfür dienen die von Hewitt und Pope³⁾ zuerst dargestellten Hydrate von Benzolazophenolen, weil weder die zugehörigen einfachen Azokörper, noch die zugehörigen einfachen Phenole als Hydrate bekannt sind; ferner vielleicht auch die bei Chinonoximole und die kürzlich von Kehrman⁴⁾ bei sogenannten Azoniumbasen beobachteten Hydrate.“

„Diese Verhältnisse lassen sich am besten bei den sog. Oxyazokörpern und ihren Salzen illustriren. Wahrscheinlich ist nicht nur das o-Oxyazobenzol, was schon von Goldschmidt, Auwers⁵⁾ u. a. wahrscheinlich gemacht wurde, sondern auch das gewöhnliche freie p-Oxyazobenzol kein Phenol, also keine echte Säure, sondern vielmehr eine Pseudosäure, nämlich Chinonhydrazon, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_4O$.“

Dagegen bleiben die Oxyazobenzolsalze echte Oxyzoderivate vom Typus $C_6H_5N : NC_6H_4OMe$. Der Uebergang zwischen diesen „Ionisationsisomeren“ in wässriger bezw. alkalischer Lösung lässt sich nun am einfachsten durch Vermittlung einer zwischen beiden stehenden Hydroform, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_6H_4(OH)_2$ darstellen; und in der That werden viele Oxyazokörper als Hydrate aus ihren Salzen gefällt. Dass gerade für das einfache Oxyazobenzol kein Hydrat bekannt ist, ist unwesentlich, da zahlreiche substituirte Oxyazobenzole solche Hydrate bilden.

1) A. Hantzsch, Ber. **20**, 2800, 1887.

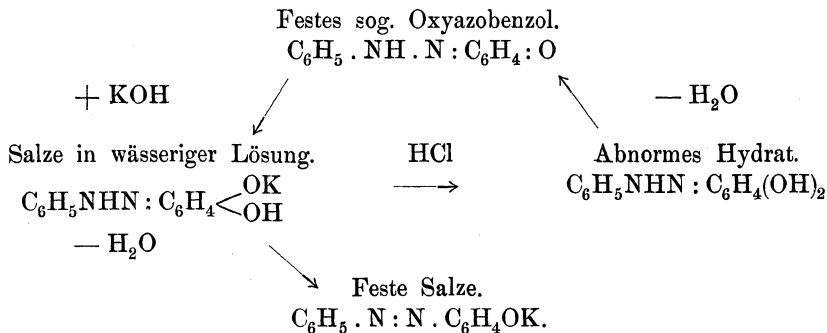
2) A. Hantzsch, Ber. **20**, 2397, 1887; **21**, 1758, 1888.

3) Hewitt u. Pope, Ber. **31**, 2114, u. a. O. 1897.

4) F. Kehrman, Ber. **31**, 2427, 1897.

5) Vgl. z. B. K. Auwers, Ber. **25**, 1332, 1892; Zeitschr. phys. Ch. **21**, 355.

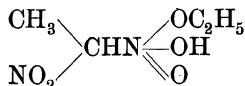
„Diese Beziehungen lassen sich etwa folgendermassen veranschaulichen:



Man kann also schliessen:

Die Existenz abnormer Hydrate bei tautomeren Stoffen ist ein Hinweis darauf, dass die betreffenden wasserfreien Substanzen Pseudosäuren sind, die nur indirekt, unter vorheriger Erzeugung eines Additionsproduktes vom Hydrattypus, Salze bilden.

Hierzu gehört auch die Bildung abnormer Alkoholate, wie sie z. B. Hantzsch und Rinckenberger¹⁾ für das Dinitroäthan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2)_2$ beschreiben, das nach seiner Struktur,



einem beim Uebergang von echten Nitrokörpern in Isonitrokörpern anzunehmenden hydratischen Verbindungsgliede entspricht.

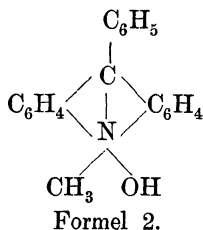
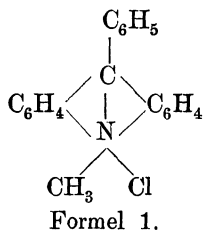
Pseudoammoniumbasen.

Wie es Pseudosäuren giebt, so existiren auch Pseudobasen, wobei unter Basen natürlich nicht Ammoniak und Amine, sondern Ammoniumhydrate verstanden sind. Es bestehen also Verbindungen, die den eigentlichen Ammoniumhydroxylobasen isomer sind, sich aber im Gegensatz zu diesen stark alkalischen Elektrolyten als indifferente Nichtelektrolyte erweisen, die also an sich durch Einwirkung von Säuren, wie es die Pseudosäuren umgekehrt durch Einwirkung von Basen thun, intramolekular verändert werden und Salze von einer anderen Konstitution erzeugen. Diese Pseudobasen besitzen somit nicht ein ionisierbares Ammoniumhydroxyl, sondern ein nicht ionisierbares, meist alkoholisches Hydroxyl. Sie sind ungemein verbreitet, aber bisher meist für echte Ammoniumhydrate gehalten worden; wenn ihre Eigenschaften mit dieser Auffassung in auf-

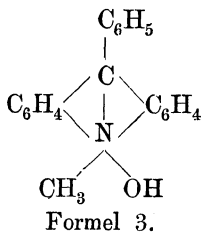
1) A. Hantzsch u. Rinckenberger, Ber. 32, 628, 1889.

fallendem Widerspruch standen, so wurde dies dadurch verschleiert, dass man sie als „abnorme“ oder gar als „unechte“ Ammoniumhydrate bezeichnete.

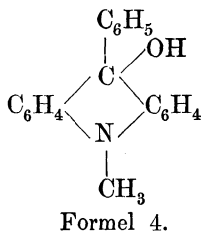
Ein Beispiel hierfür ist das Verhalten des Phenylmethylakridiniums: Seine Salze, z. B. das Chlorid (Formel 1) sind längst bekannt, ebenso auch das anscheinend zugehörige Hydrat, dem bisher die analoge Konstitution, also die eines echten Ammoniumhydrats (Formel 2) zugeschrieben wurde, obgleich es indifferent, in Wasser unlöslich, wohl aber in indifferenten Lösungsmitteln löslich ist:



Allein wie sich mit der grössten Schärfe nachweisen lässt, entsteht aus den echten Akridiniumsalzen (1) primär in wässriger Lösung eine äusserst starke, völlig dissociirte Base vom Dissociationsgrade des Kalis. Diese Lösung muss das wirkliche, völlig ionisirte Phenylmethylakridiniumhydrat enthalten. Ihr Leitvermögen geht jedoch, ganz ähnlich wie bei den meisten Isonitrokörpern, unter Trübung zurück und sinkt schliesslich auf Null, während sich alsdann dieselbe indifferente Substanz gebildet hat, die bisher für das echte Ammoniumhydrat gehalten wurde. Letzteres ist also die aus der echten Base unter dem Einfluss ihrer eigenen Hydroxylionen autokatalytisch erzeugte, isomere Pseudobase. Ihre Konstitution ist eindeutig: das vom Ammoniumstickstoff abdissociirte Hydroxyl setzt sich an dem gegenüberliegenden Kohlenstoffatom fest, indem aus dem Akridinderivat ein Hydroakridinderivat wird; die Pseudobase ist ein Karbinol, und zwar das dem ionisirten Phenylmethylakridiniumhydrat (3) isomere Phenylmethylakridol (3):



→



Wie man sieht, liegt auch hier ein Beispiel von Ionisationsisomerie vor: die dissociirte Verbindung hat eine andere Konstitution als die nicht

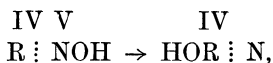
dissociirte. Aber auch die für die Pseudosäuren entwickelten Sätze 1 und 2 bestätigen sich in diesem Falle. Eine „langsame Neutralisation“ findet in der allmählig neutral werdenden, alkalischen Lösung statt; „abnorm“ ist die Neutralisation insofern, als ein neutrales, nicht hydrolytisch gespaltenes, quaternäres Ammoniumsalz durch Natron als stabilen, in anderen Fällen äusserst rasch erreichten Endzustand ein wiederum neutrales System erzeugt.

A. Hantzsch und N. Kalb¹⁾ geben folgende Eintheilung der Ammoniumhydrate je nach dem Grade ihrer Beständigkeit und nach dem Grade ihres Zerfalls.

1. Stabile Ammoniumhydrate, auch im undissociirten, festen Zustand beständig, also nicht freiwillig zerfallend; in Lösung völlige Analoge der Kaliumhydrate: Tetraalkylammoniumhydrate.

2. Labile Ammoniumhydrate mit Tendenz zum Uebergang in Anhydride vom Ammoniaktypus. Ammoniumhydrate mit ein bis vier Wasserstoffatomen, Tri-, Di-, Mono-Alkylammoniumhydrate, einschliesslich des Ammoniumhydrats selbst. Bekanntlich schwache Basen, aber weniger deshalb schwach, weil sie geringe Ionisationstendenz haben (also in undissociirtem Zustande) existiren, sondern vielmehr deshalb, weil sie sich selbst in wässriger Lösung anhydrisiren, so dass sie auch in wässriger Lösung nur untergeordnet als undissociirte Hydrate, z. B. als NH_4OH oder $(\text{CH}_3)_3\text{HNOH}$, sondern ganz vorwiegend als Anhydride H_3N , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ u. s. w. existiren²⁾.

3. Labile Ammoniumhydrate mit der Tendenz zur Bildung von Pseudoammoniumhydraten. Nur in völlig dissociirtem Zustande als labile Phase aus den echten Ammoniumsalzen primär entstehend, aber selbst in wässriger Lösung mehr oder minder rasch in die in fester Form stabilen isomeren Pseudobasen übergehend. Pseudoammoniumhydrate sind die meisten (wenn nicht alle) festen Basen, die aus den Jodalkylaten pyridinähnlicher Basen, namentlich der Chinolin- und Akridinreihe, aber auch die, welche aus vielen Farbstoffsalzen von chinoider Natur entstehen. Diese Umwandlung der echten, primär gebildeten Ammoniumhydrate in die Pseudoammoniumhydrate lässt sich allgemein etwa folgendermassen darstellen:



und erfolgt also dadurch, dass sich das ursprünglich am Ammoniumstickstoff befindliche, abdissoziirte, basische Hydroxyl an einem Kohlenstoffatom des mehrwerthigen Radikals festsetzt. Man kann sagen, dass sich hierbei ein zusammengesetztes organisches Alkali in ein indifferentes

1) A. Hantzsch u. N. Kalb, Ber. **32**, 3109, 1899.

2) Vgl. A. Hantzsch u. Sebaldt, Zeitschr. phys. Ch. **30**, 258, 1899.

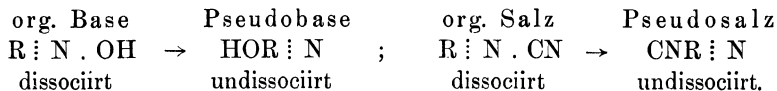
organisches Hydrat verwandelt, oder mit andren Worten: die Pseudoammoniumbasen sind (meistens) Karbinole.

Der direkte Beweis für diese Entwicklungen liegt in folgendem:

In einigen, wenn auch seltenen Fällen lässt sich die Existenz der echten Ammoniumbase, welche der festen Pseudobase isomer ist, mit aller Schärfe als primäre, direkt aus den Ammoniumsalzen gebildete Form nachweisen; allerdings nur in wässriger Lösung, aber in derselben quantitativ und von allen wesentlichen Eigenschaften des Kalihydrats. Dieses äusserst starke, zusammengesetzte Alkalihydrat isomerisirt sich als labile Form mehr oder minder schnell zu der stabilen, indifferenten Pseudobase.

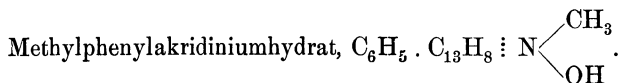
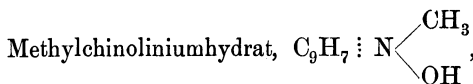
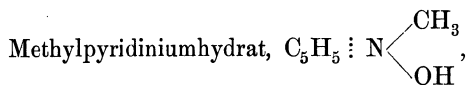
Ausser der Bestimmung der Leitfähigkeit können auch die abnormen Neutralisationsphänomene sowie rein chemische Reaktionen zur Diagnose von Pseudobasen dienen. Die Bezeichnung „abnorme Neutralisationsphänomene“ rechtfertigt sich am deutlichsten dadurch, dass man die Bildung von Pseudobasen wie die von Pseudosäuren einfach durch Titration nachweisen kann; versetzt man z. B. ein Neutralsalz, dessen echte Ammoniumbase sich äusserst rasch in die Pseudoammoniumbase isomerisirt, mit Natron, so bleibt die ursprünglich neutrale wässrige Lösung trotz Zufügung des Alkalis so lange neutral, bis alles Ammoniumsalz zersetzt, d. i. in Alkalichlorid und indifferente Pseudobase verwandelt ist. Es wird also das Alkali, die stärkste Base, nicht durch eine saure Flüssigkeit, sondern, wenigstens scheinbar, durch ein Neutralsalz neutralisirt. Oder umgekehrt: wenn die stärksten Säuren nicht durch basische, sondern durch indifferente Stoffe unter Bildung von Neutralsalzen neutralisirt werden, so sind die betreffenden indifferenten Stoffe keine echten Basen, sondern Pseudobasen.

Dem Verhalten der Hydrate entspricht das Verhalten der Cyanide. Aus solchen Ammoniumsalzen, welche durch Alkalien in Pseudoammoniumbasen übergehen, bilden sich durch Alkalicyanide häufig zuerst die ionisirten echten Ammoniumcyanide $R : N . CN$, die dem $K . CN$ ganz analog sind; aber wie sich das echte Ammoniumhydrat zum nicht dissociirten Pseudoammoniumhydrat isomerisirt, so geht auch das echte Ammoniumcyanid allmählig in das nicht dissociirte Pseudoammoniumcyanid über, welches sich durch seine Säurestabilität, Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in indifferenten Flüssigkeiten, ebenso als echte organische Verbindung von dem ihm isomeren ionisirten Salze unterscheidet, wie die Pseudobase von der echten Base. Die beiden Atomverschiebungen: Umlagerung eines organischen Alkalis und eines organischen Salzes (Cyanids) in indifferente organische Verbindungen, Pseudobase und „Pseudosalz“:

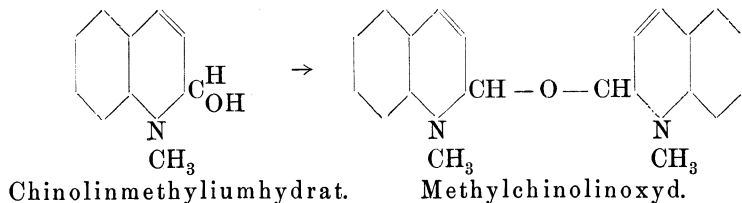


sind einander auch darin analog, dass sie autokatalytisch durch Hydroxylionen vor sich gehen, die nicht nur in der Lösung der echten Base vorhanden sind, sondern auch in der ihres Cyanids wie beim Kaliumcyanid durch Hydrolyse erzeugt werden. Damit stimmt es überein, dass sich die echten Ammoniumcyanide viel langsamer in die Pseudoammoniumcyanide verwandeln, als die echten Ammoniumhydrate in die Pseudoammoniumhydrate; denn die wässrigen Lösungen der Cyanide enthalten natürlich bei ihrer geringen Hydrolyse viel weniger Hydroxylionen als die der echten Ammoniumhydrate.

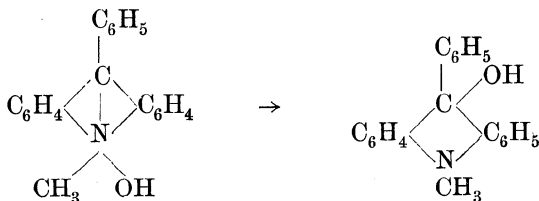
Derartige Umwandlungserscheinungen sind möglich bei



Sie sind nicht beobachtet worden beim Methylpyridiniumhydrat; dagegen findet bei Methylchinoliniumhydrat und ebenso bei Methylphenylakridiniumhydrat erst die Bildung der Ammoniumbase beim Versetzen des Jodids mit Silberoxyd statt. Das Methylchinoliniumhydrat wandelt sich in die Pseudoammoniumbasen (1) und diese in die entsprechenden Anhydride (2) um.



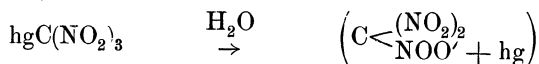
Das Methylphenylakridiniumhydrat dagegen bildet Methylenphenylakrididol.



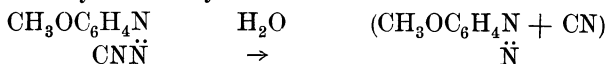
Pseudosalze.

Als Pseudosalze sehen A. Hantzsch und M. Kalb¹⁾ solche organische Verbindungen an, die in den dissociirend wirkenden Lösungsmitteln vom Wassertypus, hauptsächlich aber in Wasser selbst sich isomerisiren, aber nur unter gleichzeitiger Ionisation mehr oder minder vollständig sich zu den strukturverschiedenen Ionen der im festen Zustande nicht beständigen, echten Salze umwandeln. Der aus der Leitfähigkeit zu ermittelnde Dissociationsgrad giebt somit in verdünnten wässrigen Lösungen gleichzeitig auch den Ionisationsgrad an.

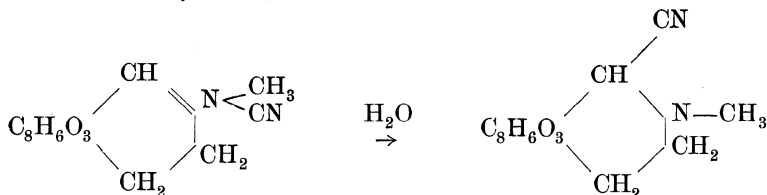
Beispiele für die Pseudosalze sind: Quecksilbernitroform, von Ley untersucht,



Anisol-Syndiazocyanid:



Kotarnincyanid²⁾:



Die Messungen der Leitfähigkeit des Kotarnincyanids bei verschiedenen Temperaturen ergaben folgendes Resultat:

	Kotarnincyanid bei v_{1024} zwischen 0—40°.							
t	0°	5°	10°	15°	20°	25°	35°	40°
μ (nach Abzug des Wasserwerthes)	7,0	9,5	12,2	15,2	20,4	26,1	38,1	48,4.

Wie man sieht, wächst die Leitfähigkeit, also der dissociirte Antheil, mit der Temperatur äusserst stark; es wird aus dem undissociirten Pseudosalz bei steigender Temperatur sehr viel mehr echtes, dissociirtes Salz erzeugt, ganz entsprechend dem Verhalten der Violursäure, die mit steigender Temperatur ebenfalls abnorm stark steigende Leitfähigkeiten aufweist. Im Einklange damit steht, dass eine Kotarnincyanidlösung von v_{1024} beim Erwärmen die deutlich gelbe Färbung der echten ionisirten Kotarniniumsalze infolge stark vermehrter Bildung von ionisirtem Kotarniniumcyanid annimmt und dieselbe beim Erkalten wieder nahezu völlig verliert. Wie

1) A. Hantzsch u. M. Kalb, Ber. **33**, 2201, 1900.

2) Vgl. hierzu M. Freund, Ber. **33**, 380, 1900.

bei der Violursäure erhält man deshalb auch hier abnorm hohe und mit der Temperatur stark steigende Temperaturkoeffizienten (β), wenn man dieselben nach der Eormel

$$\beta = \frac{\mu_{t^0} - \mu_{0^0}}{\mu_{0^0 t}} \text{ berechnet.}$$

Es ergibt sich

$$\beta = 0,0714 \quad 0,0743 \quad 0,0781 \quad 0,0957 \quad 0,1091 \quad 0,1269 \quad 0,1465.$$

Echte Salze besitzen bekanntlich zwischen 0 und 40° den sehr viel kleineren Temperaturkoeffizienten von 0,02. Hier jedoch zeigt sich das vorerwähnte abnorme Verhalten bei dem Kotarnincyanid.

16. Leitfähigkeit geschmolzener Salze.

Die Salze leiten gewöhnlich im festen Zustande nicht; erst wenn sie geschmolzen sind, ist die Ionenbildung möglich. Eine Ausnahme macht nach den Untersuchungen von W. Kohlrausch¹⁾ in gewisser Beziehung das Jodsilber, dessen Leitungswiderstand vom Erkalten bis zum Schmelzpunkt langsam zunimmt und dann unterhalb desselben noch; bei 150° dagegen ist die Zunahme auffallend stark, so dass beim Schmelzpunkt sich in der Kurve kein Sprung zeigt. Auch Chlorsilber und Bromsilber leiten noch etwas im festen Zustande; doch nimmt beim Uebergang aus dem geschmolzenen in den festen Zustand der Widerstand ausserordentlich rasch zu.

In geschmolzenem Zustande sind sehr gute bzw. gute Leiter:

LiCl	CsCl	CdCl ₂		BiCl ₃
LiBr	CsBr	CdBr ₂		BiCl ₂
LiJ	CsJ	CdJ ₂		BiBr ₃
NaCl	BeCl ₂	La ₂ Cl ₆		BiBr ₂
NaBr	MgCl ₂	GaCl ₂		UCl ₄
NaJ	CaCl ₂	GaCl ₃	(schlechter wie das vorige).	UO ₂ Cl ₃
KCl	CaBr ₂	SnCl ₂	sehr gut.	MnCl ₂
KBr	SrCl ₂	PbCl ₂	} leiten auch als Pulver.	FeCl ₂
KJ	BaCl ₂	PbBr ₂		CoCl ₂
RbCl	ZnCl ₂	PbJ ₂		NiCl ₂
RbBr	ZnBr ₂	Di ₂ Cl ₆	sehr gut.	
RbJ	ZnJ ₂			

1) W. Kohlrausch, Wied. Ann. **17**, 642, 1882.

Wenig oder gar nicht leiten im geschmolzenen Zustand:

HgCl ₂ sehr schlecht,	CCl ₄ nicht,
AlCl ₃ nicht,	SiCl ₄ nicht,
AlBr ₃ nicht,	TiCl ₄ nicht,
Y ₂ Cl ₆ nicht,	TiBr ₄ nicht,
JnCl ₃ schwach,	ZnCl ₄ nicht,
TlCl schwach,	SnCl ₄ nicht,
Ce ₂ Cl ₆ schwach,	VCl ₄ nicht,
ThCl ₂ sehr schwach,	VOCl ₃ nicht,
NbCl ₅ nicht,	PCl ₃ nicht,
SbCl ₅ schwach,	PCl ₅ nicht,
SbCl ₃ nicht,	POCl ₃ nicht,
SbJ ₅ nicht,	PBr ₃ nicht,
SbBr ₃ schwach,	PJ ₃ nicht,
SbJ ₃ schwach,	PJ ₂ nicht,
Cr ₂ Cl ₆ nicht,	AsCl ₃ nicht,
Fe ₂ Cl ₆ nicht,	WCl ₆ nicht,
MoCl ₅ nicht,	WCl ₅ nicht,
MoCl ₂ nicht,	WCl ₄ nicht,
MoCl ₄ nicht,	WOCl ₄ nicht,
OsCl ₄ nicht,	SCl ₂ nicht,
GeCl ₄ nicht,	S ₂ Cl ₂ nicht,
BCl ₃ nicht,	Se ₂ Cl ₂ schwach.

Einige dieser leiten in Alkohol oder Aether gelöst etwas, während sie in geschmolzenem Zustande nicht leiten.

Quantitative Bestimmungen sind von F. Braun ¹⁾, G. Foussereau ²⁾, Bouty und L. Poincaré ³⁾, L. Poincaré ⁴⁾, W. Kohlrausch (l. c.) und L. Grätz ⁵⁾ ausgeführt worden. Die Haloidsalze der Alkalien, der Erdalkalien leiten in geschmolzenem Zustande weit besser als die kalten Salzlösungen. Sehr erschwerend wirken hierbei die Polarisationserscheinungen.

Untersuchungen über die Giltigkeit des Faraday'schen Gesetzes bei der Zersetzung geschmolzener Leiter sind von F. Quincke ⁶⁾,

1) F. Braun, Pogg. Ann. **154**, 161, 1875.

2) G. Fousereau, Compt. rend. **98**, 1326, 1884; Wied. Ann. Beibl. **8**, 828, 1884.

3) Bouty u. L. Poincaré, Compt. rend. **107**, 88, 332, 1888; Beibl. **12**, 802, 803, 1888.

4) L. Poincaré, Compt. rend. **108**, 138, 1889; **109**, 174, 1889; Beibl. **13**, 523, 897, 1889.

5) L. Grätz, Wied. Ann. **40**, 18, 1890.

6) F. Quincke, Wied. Ann. **36**, 270, 1890; Zeitschr. anorg. Ch. **24**, 1900, 221.

R. Lorenz¹⁾, A. Helfenstein²⁾, Ch. C. Garrard³⁾ und A. Gockel⁴⁾ ausgeführt worden. Dieselben hatten das Ergebniss, dass die vorhandenen Differenzen auf Polarisationsströme und Diffusion zurückzuführen seien. Hierzu kommen noch die Substanzverluste durch die starken Depolarisationserscheinungen an Kathode und Anode. Nach Lorenz gewinnt es den Anschein, als wenn die geschmolzenen Elektrolyte bei jeder beliebigen Spannung elektrolytisch werden könnten.

Wie bereits erwähnt wurde, leiten die in der Nernstlampe verwendeten Metalloxyde (Magnesiumoxyd, Zirkonoxyd u. s. w.) als Leiter zweiter Klasse.

17. Elektrolyse.

Allgemeines.

Während die Bestimmung der Leitfähigkeit hauptsächlich mit Wechselstrom von hoher Frequenz geschieht und es demgemäss zu einer Abscheidung der Ionen nicht kommt, werden bei Anwendung von Gleichstrom an der Anode die Anionen und an der Kathode die Kationen ausgeschieden, sowohl bei der Elektrolyse der in Wasser gelösten Elektrolyten wie auch bei den geschmolzenen Elektrolyten.

Der Vorgang bei der Elektrolyse der in wässrigen Lösungen befindlichen Elektrolyte gestaltet sich also derart, wenn wir von der unitarischen Hypothese ausgehen, dass wie bei der Grotthus'schen Anordnung von einem Kation, das der Kathode am nächsten ist, ein Elektron weggenommen wird und zu dem nächsten Kation wandert, dessen Elektron wieder einen Impuls erhält. Mit dem Elektron wandert zugleich infolge der anziehenden Wechselwirkung zwischen Anion, Elektron und Kation das Anion an das nächste Kation. Das erste Kation, des Elektrons und des Anions beraubt, scheidet sich aus.

An der Anode alsdann wandert das Elektron von dem dort befindlichen System Anion, Elektron, Kation weg. Das erste Anion wird durch ein neues ersetzt, welches wieder nebst dem Elektron das Kation in Beschlag nimmt. Das Anion, mit dem zugleich der Rest $(\text{H}_2\text{O})_5$ gewandert ist, wird ausgeschieden und reagiert als solches unter Bildung von Sauerstoffmolekül, Chlormolekül, Ueberschwefelsäure u. s. w.

Die von dem elektrischen Strom auszuübende Wirkung beruht also in einer Trennung des Systems:

Anion, $(\text{H}_2\text{O})_5$, Elektron, Kation.

1) R. Lorenz, Zeitschr. anorg. Ch. **23**, 97, 1900; **24**, 222, 1900; **24**, 436, 1900.

2) A. Helfenstein, *ibid.* **23**, 255, 1900.

3) Ch. C. Garrard, Zeitschr. f. Elektroch. **6**, 214, 1900; Zeitschr. anorg. Ch. **25**, 273, 1900.

4) A. Gockel, Zeitschr. physik. Ch. **34**, 529, 1900.

Vorher waren bereits hinsichtlich der Gravitoaffinität Anion und Kation getrennt. Wenn es heisst, hinsichtlich der Gravitoaffinität getrennt, so bedeutet das, sie berühren sich nicht mehr direkt. Das betreffende Wechselspiel könnte man durch nebenstehende Fig. 74 wiedergeben. (Bd. I, S. 127.)

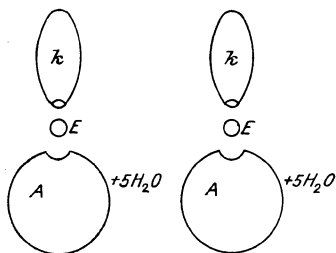


Fig. 74.

hier die Beziehung Anion, $5\text{H}_2\text{O}$ weg.

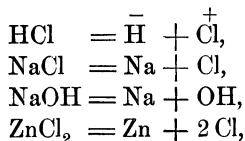
Nach den Annahmen von O. Lehmann¹⁾ lagern sich die Moleküle der sich bei der Elektrolyse ausscheidenden Metalle nicht direkt an die Elektroden an, sondern bleiben in der Flüssigkeit gelöst, und die Ausscheidung des Metalls, wenigstens wenn sie im krystallinischen Zustande stattfindet, ist eine Ausscheidung aus übersättigter Lösung.

Das Faraday'sche Gesetz.

Für die Abscheidung jedes Gramm-Aequivalents eines Moleküls ist die gleiche Elektrizitätsmenge erforderlich. Diese von Faraday gemachte Beobachtung hat er in folgendem Satze zusammengefasst:

Gleiche Elektrizitätsmengen scheiden aus verschiedenen Körpern eine gleich grosse Zahl von Aequivalenten der verschiedenen Körper ab.

Nehmen wir an, wir hätten folgenden Zerlegungen vorgenommen:



so sind Cl und OH die Anionen, H, Na und Zn die Kationen.

Zur Abspaltung jedes Grammäquivalents sind 96540 Coulomb nöthig, d. h. wir müssen diese Elektrizitätsmenge aufwenden, um 1 g Wasserstoff von 35,5 g Chlor, 23 g Natrium von 35,5 g Chlor oder 17 g Hydroxyl oder $\frac{65}{2}$ g Zink von $\frac{71}{2} = 35,5$ g Chlor zu trennen.

Die Gleichheit dieser Elektrizitätsmengen ist bedingt durch die gleich grosse Valenzladung, welche allen Hauptvalenzen der Elektrolyte zukommt.

1) O. Lehmann, Zeitschr. physik. Ch. 4, 527, 1889.

Kleinere Abweichungen vom Faraday'schen Gesetze zeigten sich bei der Elektrolyse von Silbernitrat in Pyridin, Anilin, Benzonitril, Chinolin, Aceton, ebenso bei Blei- und Antimonlösung. Sicherlich sind es sekundäre Reaktionen, die das Plus (häufig ca. 1 %) verursachen¹⁾.

Elektrochemische Aequivalente.

Ein Coulomb vermag 1,118 mg Silber oder 0,3284 mg Kupfer oder 0,0104 mg Wasserstoff auszuscheiden. Diese Zahlen sind elektrochemisch äquivalent. Rechnet man dies nun auf Grammäquivalentsgewichte, so ergibt sich, dass durch 96540 Coulomb neben den betreffenden Anionen folgende Aequivalentgewichte ausgeschieden werden:

Al = $\frac{27,1}{3} = 9,03$	Cu'' = $\frac{63,6}{2} = 31,8$
Ba = $\frac{137,4}{2} = 68,7$	Cu' = $63,6 = 63,6$
Pb = $\frac{206,9}{2} = 103,45$	Li = $7,03 = 7,03$
Br = $79,96 = 79,96$	Mg = $\frac{24,36}{2} = 12,18$
Cd = $\frac{112}{2} = 56$	Mn'' = $\frac{55}{2} = 27,5$
Ca = $\frac{40}{2} = 20$	Na = $23,05 = 23,05$
Cl = $35,45 = 35,45$	Ni = $\frac{58,7}{2} = 29,35$
Cr = $\frac{52,1}{2} = 26,05$	Hg' = $200,3 = 200,3$
Fe'' = $\frac{56,0}{2} = 28,0$	Hg'' = $\frac{200,3}{2} = 100,15$
Fe''' = $\frac{56,0}{3} = 18,7$	O = $\frac{16}{2} = 8$
Fl = $19,0 = 19,0$	Ag = $107,93 = 107,93$
Au = $\frac{197,2}{3} = 65,73$	Sr = $\frac{87,6}{2} = 43,8$
J = $126,85 = 126,85$	H = $1,008 = 1,008$
K = $39,15 = 39,15$	Zn = $\frac{65,4}{2} = 32,7$

1) L. Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. 4, 349, 1900.

Bei den Atomen, welche in mehrfacher Bindung mit Hauptvalenzen auftreten können, wie Fe, Cu, Hg, unterscheidet man dementsprechend verschiedene Aequivalente.

Das elektrochemische Aequivalent des Kohlenstoffs ist von H. C. Pease¹⁾ sowie früher bereits von Coehn²⁾ zu 3,32 bzw. 3,0 bestimmt worden, wodurch nachgewiesen wird, dass die Kohleanode fast quantitativ zu Kohlendioxyd oxydirt wird. Pease stellte seine Versuche in geschmolzenem Kalihydrat, Coehn in Schwefelsäure an. Die Bestimmung geschah durch Ermittlung des Gewichtsverlusts.

S. Skinner³⁾ beobachtete in einer Kaliumpermanganatlösung, dass sich an der Anode wesentlich Kohlendioxyd entwickelt, dessen Volum dem des durch den gleichen Strom entwickelten Sauerstoffs nahezu gleich ist; dabei bildet sich auch Kohlenoxyd. Seine Menge betrug 14—23% und nimmt mit steigender Stromdichte zu. Es wird angenommen, dass sich intermediär $C(MnO_4)_4$ bildet, das dann sofort in CO und Uebermangansäure zerfällt.

Die Zersetzungsspannung.

Der Eintritt der Entladung, d. h. die Abspaltung der Elektronen ist aber nicht nur von der Elektrizitätsmenge abhängig, sondern auch von der Spannung derselben. Die abzuseheidenden Elektronen sind gleich gross, daher auch die dazu nothwendige Elektrizitätsmenge, aber die zusammenhaltende Kraft ist verschieden. Demgemäss ist auch die Arbeitsleistung verschieden.

Die Arbeit eines elektrischen Stromes wird häufig in Watts ausgedrückt

$$1 \text{ Watt} = 1 \text{ Volt} \times 1 \text{ Ampère.}$$

Die Anzahl Ampère ist nach dem Faraday'schen Gesetze für die Abscheidung jedes Grammäquivalent des Anions von jedem Grammäquivalent des Kations gleich gross (= 96540 Coulomb); aber die Anzahl Volts ist verschieden. W. Nernst⁴⁾ giebt in seinem Vortrage „Die elektrolytische Zersetzung wässriger Lösungen“ folgende Zusammenstellung der wichtigeren Zersetzungsspannungen für normale Konzentrationen:

E_1 für Kationen.		E_2 für Anionen.	
+		-	
Ag,	— 0,78	J,	0,52
++		-	
Cu,	— 0,34	Br,	0,94

1) H. C. Pease, Journ. Phys. Ch. **4**, 38, 1900.

2) Coehn, Zeitschr. f. Elektroch. **3**, 424, 1897.

3) S. Skinner, Proc. Cambridge Phil. Soc. **10**, 261, 1900.

4) W. Nernst, Ber. **30**, 1557, 1897.

E_1 für Kationen.		E_2 für Anionen,	
$\overset{+}{\text{H}}$,	0,00	$\overset{-}{\text{O}}$,	1,08
$\overset{++}{\text{Pb}}$,	+ 0,17	$\overset{-}{\text{OH}}$,	1,68
$\overset{++}{\text{Cd}}$,	+ 0,38	$\overset{-}{\text{Cl}}$,	1,31
$\overset{++}{\text{Zn}}$,	+ 0,74	$\overset{-}{\text{SO}_4}$,	1,9
		$\overset{-}{\text{HSO}_4}$,	2,6

„Diese Zahlen beziehen sich auf Normalkonzentration der Ionen; eine Verminderung der Konzentrationen um eine Zehnerpotenz erhöht die Werthe um $\frac{0,058}{n}$ Volt, wo n = chemisches Äquivalent ist, also für $\text{Ag} = 1$, $\text{Cu} = 2$ u. s. w. Die Lösungstension des Wasserstoffs ist Null gesetzt; da wir ja immer Anode und Kathode haben, so kann zu allen obigen Zahlen ein beliebiges, aber gleiches additives Glied hinzugefügt werden, d. h. über einen Werth dürfen wir willkürlich verfügen. Die Werthe für

$\overset{-}{\text{O}}$ und $\overset{-}{\text{OH}}$ beziehen sich auf eine Lösung von normaler Konzentration der Wasserstoffionen. Um $\overset{-}{\text{O}}$, wie auch um $\overset{-}{\text{OH}}$ aus normaler $\overset{-}{\text{OH}}$ -Konzentration abzuscheiden, gebrauchen wir 0,8 Volt weniger, um H aus der gleichen Lösung in Freiheit zu setzen, 0,8 Volt mehr als in saurer Lösung, wie es sich aus der in diesen Fällen bekannten Konzentration der Ionen des Wassers berechnen lässt.“

„Aus den obigen Zahlen lassen sich eine Reihe wichtiger Schlüsse ziehen. So können wir zunächst die Zersetzungsspannungen aller Ionenkombinationen sofort angeben. Zinkbromid z. B. bedarf zur Zersetzung $0,94 + 0,74 = 1,68$ Volt, wenn sich die Ionen daselbst in Normalkonzentration befinden. Die Zersetzung der Salzsäure erfordert $1,31 + 0 = 1,31$ Volt u. s. w. Wir ersehen, dass es leicht möglich ist, Silber von Kupfer elektrolytisch zu trennen, weil die Differenz ihrer Lösungstensionen fast 0,5 Volt beträgt; aber auch die elektrolytische Trennung des Jodes vom Brom, und des Broms vom Chlor scheint principiell ausführbar. Die elektrolytische Zersetzung von Jodsilber in normaler Lösung würde nach obigen Zahlen nicht nur keine Kraft erfordern, sondern wir würden im Gegentheil bei der Zersetzung 0,26 Volt gewinnen ($0,52 - 0,78 = -0,26$). Jodsilber ist ja aber wegen seiner ungeheuer geringen Löslichkeit in Wasser in solchen Konzentrationen nicht zu erhalten; ja wir können aus obigen Zahlen schliessen, dass das bei gewöhnlicher Temperatur stabile Jodsilber äusserst schwer löslich sein muss, eine Schlussweise, die natürlich leicht zu verallgemeinern ist.“

Hier seien auch die von M. Le Blanc¹⁾ beobachteten Werthe wieder-

1) M. Le Blanc, Zeitschr. physik. Ch. 8, 299, 1896.

gegeben. Dieselben wurden in der Weise beobachtet, dass von dem Stromkreise von zwei oder drei Leclanchéelementen je um 0,2 bis 0,3 und nachher um 0,02 bis 0,03 Volt wachsende elektromotorische Kräfte zu einem ein Galvanometer und ein U-förmiges Rohr mit Platindrähten und einem Elektrolyte enthaltenden Stromzweige abgeleitet werden, bis plötzlich die Nadel des Galvanometers kräftig und dauernd ausschlägt. Durch Umschaltung der Verbindung mittels einer Wippe wird die dazu erforderliche elektromotorische Kraft mit der eines Normalclärkelementes verglichen und ergibt sich dabei in ihrem absoluten Werthe bis auf 0,05 Volt genau. Dies sind die Zersetzungspunkte, welche hier folgen:

1. Säuren.

Schwefelsäure,	1,67 Volt.	Brenztraubensäure,	1,57 Volt.
Salpetersäure,	1,69 „	Trichloressigsäure,	1,51 „
Phosphorsäure,	1,70 „	Chlorwasserstoffsäure,	1,31 „
Monochloressigsäure,	1,72 „	Stickstoffwasserstoffsäure,	1,79 „
Dichloressigsäure,	1,66 „	Oxalsäure,	0,95 „
Malonsäure,	1,61 „	Bromwasserstoffsäure,	0,95 „
Ueberchlorsäure,	1,65 „	Jodwasserstoffsäure,	0,52 „
Weinsäure,	1,62 „		

2. Salze.

	Volt.	Differenz.		Volt.	Differenz.
Na ₂ CO ₃	1,71		K ₂ CO ₃	1,74	
		0,44			0,43
NaNO ₃	2,15		KNO ₃	2,17	
		0,06			0,03
Na ₂ SO ₄	2,21		K ₂ SO ₄	2,20	
		0,23			0,24
NaCl	1,98		KCl	1,98	
		0,40			0,35
NaBr	1,58		KBr	1,61	
		0,46			0,47
NaJ	1,12	—	KJ	1,14	—
LiCl	1,86		CaCl ₂	1,98	
		0,25			0,22
LiNO ₃	2,11	—	Ca(NO ₃) ₂	2,11	—
SrCl ₂	2,01		BaCl ₂	1,99	
		0,27			0,26
Sr(NO ₃) ₂	2,28		Ba(NO ₃) ₂	2,25	

	Volt.	Differenz.		Volt.	Differenz.
$(\text{NH}_4)\text{NO}_3$	2,08		$\text{Pb}(\text{NO}_3)_{3/2}$	1,52	—
		0,03			
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2,11		AgNO_3	0,70	—
		0,41			
NH_4Cl	1,70		$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	1,98	0,05
		0,30			
NH_4Br	1,40		CdSO_4	2,03	0,15
		0,52			
NH_4J	0,88	—	CdCl_2	1,88	—
ZnSO_4	2,35		CoSO_4	1,92	0,14
		0,54			
ZnBr_2	1,80	—	CoCl_2	1,78	
NiSO_4	2,09				
		0,24			
NiCl_2	1,85				

Auf die Bedeutung der elektromotorischen Kraft für elektrolytische Metalltrennungen hat H. Freudenberg¹⁾ in einer ausführlichen Arbeit hingewiesen.

Weiterhin sind hier zu erwähnen die Arbeiten von B. Neumann²⁾ und Wilsmore³⁾. (Vgl. hierzu Bd. II, S. 593—599.)

Zerlegung des Wassers.

Bei einer grossen Reihe von Basen, Säuren und Salzen entstehen bei der Zerlegung durch den elektrischen Strom an der Anode Sauerstoff, an der Kathode Wasserstoff. Es findet also in Wirklichkeit hierbei eine Zerlegung des Wassers statt.

Nach den Untersuchungen von Le Blanc⁴⁾ zeigen die meisten Basen und Säuren einen Zersetzungspunkt, der bei ca. 1,67 bis 1,68 Volt liegt, und der von keinem derartigen Stoffe überschritten wird. Nur von den Säuren giebt es mehrere, die einen niederen und untereinander verschiedenen Zersetzungspunkt zeigen. Die Salze der Alkalien und Erdalkalien dagegen, die von stark dissociirten Säuren mit dem maximalen Zersetzungspunkt stammen, wie die Sulfate und Nitrate, zeigen wiederum annähernd denselben Zersetzungspunkt, rund 2,20 Volt. Die Chloride, Bromide, Jodide haben niedrigere Zersetzungspunkte, die aber unabhängig von der

1) H. Freudenberg, Zeitschr. physik. Ch. **12**, 97, 1893; vgl. auch M. Le Blanc, ibid. **12**, 333, 1893.

2) B. Neumann, Zeitschr. physik. Ch. **14**, 229, 1894.

3) N. T. M. Wilsmore, Zeitschr. physik. Ch. **35**, 291, 1900, **36**, 91, 1901.

4) M. Le Blanc, Zeitschr. physik. Ch. **8**, 299, 1891.

Natur des Alkalimetalls sind. Betrachten wir hier zunächst die Säuren, Basen und Salze, die bei der Elektrolyse eine Wasserzerlegung herbeiführen ohne Ausscheidung anderer Produkte, so finden wir folgende Differenz zwischen den Zersetzungspunkten der Salze gegenüber den Säuren und Basen $2,20 - 1,67 = 0,53$ Volt.

Nun ist L. Glaser¹⁾ zu folgenden Resultaten bezüglich der Zersetzung des Wassers gekommen: Für den Zersetzungspunkt von angesäuertem Wasser ist bisher übereinstimmend ungefähr 1,67 Volt gefunden worden. Glaser zeigt jedoch, dass ein bei 1,08 Volt liegender Zersetzungspunkt (= der Werth der Gaskette) bisher übersehen worden ist, weil er weniger scharf zu Tage tritt. Diese Erkenntniss ist das Resultat einer genauen Durchforschung der Vorgänge bei der Wasserelektrolyse von 0 bis 1,67 Volt. Neben dem Punkte 1,08 wurde noch eine Erhöhung bei ca. 0,5 Volt beobachtet. Genaue Messungen ergaben diesen Punkt zu 0,59 Volt. Dieser Zersetzungspunkt tritt nun bei den Versuchen, bei welchen die Versuchselektrode Anode ist, sowohl bei Säuren, als mit besonders hervorragender Deutlichkeit bei Basen auf. Diese Werthe geben addirt den längst beobachteten für Säuren und Basen gemeinsamen Werth von 1,67 Volt.

Die betreffenden Werthe 0,53 und 0,59 Volt, ersterer als Zunahme der Ladung der Salze gegenüber den Säuren und Basen, letzterer als erster Zersetzungspunkt bei der Wasserelektrolyse, zeigen eine gute Uebereinstimmung. Um jedoch ihre Bedeutung ganz zu verstehen, müssen wir auf den Vorgang bei der Elektrolyse und damit das Faraday'sche Gesetz näher eingehen und zwar hier speciell nur für die Sauerstoff und Wasserstoff als Endprodukte liefernden Elektrolyte. Nach dem Faraday'schen Gesetze bedarf jedes elektrochemische Aequivalent in Grammen zu seiner Abscheidung neben der des entsprechenden Anions oder Kations 96540 Coulombs. Dies ergibt für die Wasserzerlegung bei 1,67 Volt, also Ausscheidung von 1 g H und 8 g O, eine Wärmemenge von $96540 \cdot 1,67 \cdot 0,24104$ g cal. = 388,6 K. Bei dem Zersetzungspunkt von 0,59 Volt ergibt sich eine Wärmemenge von $96540 \cdot 0,59 \cdot 0,24104$ g cal. = 137,3 K. und bei dem Zersetzungspunkt von 1,08 Volt berechnet sich eine Wärmemenge von $96540 \cdot 1,08 \cdot 0,24104$ g cal. = 251,3 K.

Zunächst will ich den ersten Zersetzungspunkt von (0,53 bis) 0,59 Volt näher betrachten. Die Grösse von 137,3 K. lässt sich nach meiner Theorie folgendermassen erklären: Für die Bildung eines Grammmoleküls Wasser werden 683 K. frei. Von diesen kommen auf die eigentliche Bildung von Wasser aus den Ionen O und H₂ nur $683 - 121 - 21 = 541$ K. Die 21 K. ergeben sich aus meiner Hypothese, dass in den Molekülen eine zusammenhaltende Kraft wirkt, die direkt dem betreffenden

1) L. Glaser, Zeitschr. physik. Ch, 4, 371, 402, 1898.

Gewichte proportional ist; man erhält diese Grösse durch Multiplikation des betreffenden Gewichtes mit 1,122. 121 K. werden, wie schon vorher erwähnt, durch Bildung des flüssigen Wassermolekülkomplexes $(\text{H}_2\text{O})_6$ frei. Die Grösse 541 K. ist also der Werth, der auf die elektrische Ladung der Bestandtheile des H_2O -Moleküls entfällt. Die Hälfte ist annähernd gleich dem doppelten oben für 0,59 Volt erhaltenen Werthe, 271,5 K. anstatt 274,59 K. Auch entspricht der Werth $\frac{271,5}{2} = 137,8$

auffallend dem negativen Werth der für die Neutralisationswärme beobachteten Zahl von 137—138 K. Es dürfte jedoch schwierig sein, schon jetzt hierfür eine plausible Theorie zu finden.

Bei dem Zersetzungspunkt von 1,08 Volt berechnet sich die Wärmetönung von $96540 \cdot 1,08 \cdot 0,241 = 251$ K., bei dem Zersetzungspunkt von 1,67 Volt ergibt sich ein Wärmeverbrauch von $96540 \cdot 1,67 \cdot 0,24 = 388,6$ K.

Der Zersetzungspunkt mit 1,08 Volt entspricht ungefähr der Zerlegung des Systems

$\text{H} + \text{OH}$, für welches zur Dissociation $\frac{1}{2} (683 - 121 - 21) = 270,5$ statt 251,3 K. nothwendig sind.

Der dritte Zersetzungspunkt von 1,67 Volt entspricht dagegen der Zerlegung des Systems $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_5 + \text{H}$. Hierbei sind nothwendig zur Trennung von

$$\begin{array}{r} \text{OH von } (\text{H}_2\text{O})_5 = 120 \text{ K.} \\ \text{H von OH} = 271 \text{ K.} \\ \hline 391 \text{ K.} \end{array}$$

Die Summe beträgt also 391 statt der berechneten 388,6 K.

Wir hätten also folgende Tabelle:

System.	Zersetzungspunkt.	Wärmetönung.
?	0,59 V.	137,3 = $\frac{1}{2}$ 274,6 K.,
H . . . OH	1,08 V. (ber. 1,12 V.)	251,3 statt 271 K.,
$\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_5, \text{H}$	1,67 V.	388,6 statt 391 K.,

Die Uebereinstimmung ist also im allgemeinen durchaus befriedigend.

Arrhenius¹⁾ spricht sich für die sekundäre Wasserersetzung aus, Le Blanc²⁾ für die primäre. Nach der Annahme der sekundären Wasserersetzung wird das primär ausgeschieden, was durch Stromleitung an die Elektrode geführt wird, und dann wirken die ausgeschiedenen Bestandtheile sekundär auf das Wasser oder andere Stoffe. Nach der andern Auffassung stehen Stromleitung und Ausscheidung an der Elektrode nicht

1) Sv. Arrhenius, Zeitschr. physik. Ch. **11**, 805, 1893.

2) M. Le Blanc, **8**, 314, 1899; **13**, 163, 1894; vgl. auch Noyes, *ibid.* **9** 614, 1892.

in dem engen Zusammenhang; an der Stromleitung betheiligen sich sämtliche vorhandene Ionen, an der Elektrode werden jedoch stets die Ionen zuerst ausgeschieden, zu deren Ausscheidung die geringste Arbeitsleistung erforderlich ist. Auf diese Weise könnte es kommen, dass z. B. Wasser, welches an der Stromleitung kaum einen messbaren Antheil hat, bei der Zersetzung an den Elektroden eine Hauptrolle spielt, wie Le Blanc annimmt.

Nach den oben gemachten Annahmen kann die Wasserzerlegung eine primäre oder sekundäre sein, insofern als die erregende Wirkung des elektrischen Stromes unter dem Einflusse des vorhandenen Elektrolyten eine Neubildung der Systeme H , OH sowie H , $OH(H_2O)_5$ bewirkt, so dass diese zur Zerlegung kommen und nicht der eigentliche Elektrolyt. Man kann sich dies so denken, dass der Säurerest solchen Einfluss auf das Molekül H_2O eines Komplexes $(H_2O)_6$ ausübt, dass dieses sein H an den Säurerest abgibt und nun als OH zur Ausscheidung kommt. Das Gleiche gilt für das Kation, welches direkt nach der Wegnahme des Elektrons ein H freimacht, d. h. sich mit dem Elektron desselben vereinigt. Das H -Ion scheidet sich dann an der Kathode in Vereinigung mit einem andern ab als Molekül H_2 .

Verhalten des Chroms.

Chrom¹⁾ als Anode kann je nach der Temperatur und dem Lösungsmittel bei demselben Elektrolyten jede seiner drei Verbindungsstufen bilden; seine Oberfläche befindet sich dabei in verschiedenen Zuständen, welche nach der Trennung eine gewisse Zeit hindurch sich erhalten. Am stabilsten erscheint bei gewöhnlicher Temperatur der elektromotorisch inaktive Zustand, der vom Eisen schon lange bekannt ist, und als passiver bezeichnet wird; aber während die Passivität des Eisens durch eine dünne Oxydhaut bedingt ist, kann ein ähnlicher Ueberzug beim Chrom nicht angenommen werden, unter andern Gründen auch deshalb, weil Chrom im inaktiven Zustande als Anode in wässriger Salzsäure Chromsäure bildet.

In den drei Zuständen zeigt das Metall so verschiedene Eigenschaften, wie sie sonst nur verschiedene Metalle besitzen. In inaktivem Zustande ist es ein edles Metall, reducirt kein anderes Metall aus der Lösung seiner Salze und steht am Ende der Spannungsreihe beim elektronegativen Platin. Befindet es sich dagegen in dem Zustande, welchen es bei der Bildung seiner elektrolytischen, niedrigsten Verbindungsstufe hat, so nimmt es unmittelbar hinter dem Zink in der Spannungsreihe Stellung und verdrängt die Metalle, welche elektronegativer sind, aus ihren Salzen; als Anode

1) W. Hittorf, Sitzber. Berl. Akad. d. Wiss. 1898, 193; Zeitschr. physik. Ch.

bindet es bei gleichem Gewicht eine dreimal so grosse Menge des Anions als es im inaktiven Zustande aufnimmt. Hat es endlich den Zustand, bei welchem es die mittlere Verbindungsstufe giebt, so liegen seine Eigenschaften zwischen den angegebenen.

Der aktive Zustand, welchen Chrom bei der Bildung der niedrigsten Verbindungsstufe hat, scheint der ursprüngliche zu sein, da eine frisch hergestellte Bruchfläche ihn besitzt. Er ändert sich aber an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur langsam und geht in den inaktiven über. Dieser Wechsel erfolgt schneller, wenn das Metall als Anode eines elektrischen Stromes mit den austretenden Anionen in Berührung kommt, und zwar umso rascher, je stärker der Strom, je grösser also die ausgeschiedene Menge der Anionen ist. Der inaktive Zustand ist nach den vorliegenden Erfahrungen in niedriger Temperatur an der Luft wie in Salzlösungen beständig; hingegen bringt Temperatursteigerung in letzteren den aktiven Zustand in vielen Fällen wieder zurück. Dies erfolgt schon bei der geringsten Temperaturerhöhung, bei der Berührung mit Halogenwasserstoffen. Die Chlorsalze der Alkalien und alkalischen Erdmetalle bewirken die Zustandsänderung erst bei 100°, bei noch höherer Temperatur die Chlorverbindungen der Metalle der Magnesiumgruppe und zuletzt die der leicht reducibaren Metalle.

Der so wiedergewonnene aktive Zustand bleibt nach der Trennung von der Lösung und Erkaltung eine Zeit lang bestehen und scheint um so haltbarer zu sein, je höher die Temperatur des Wechsels war.

Kataphorese.

Unter Kataphorese versteht man eine Erscheinung, welche beim Durchgange eines konstanten elektrischen Stromes durch einen Elektrolyten beobachtet wird, und die zur Einführung von Lösungen in den unversehrten lebenden Organismus dient. Sie besteht darin, dass man Kathode und Anode auf der Oberfläche der zu behandelnden Stelle des Organismus anlegt und zwischen diese Elektroden und den Körper die einzuführende Lösung.

P. Meissner¹⁾ fasst seine Beobachtungen über Kataphorese und ihre Bedeutung für die Therapie in folgenden Sätzen zusammen:

1. Kataphorese kommt nur vom positiven Pol aus zu stande.
2. Die Elektrodenflüssigkeit muss besser leiten als die Körperflüssigkeit (Munck 1873).
3. Der Strom muss alle 5 Minuten gewendet werden.
4. Beide Elektroden müssen möglichst nahe bei einander auf der zu behandelnden Stelle liegen und mit der einzuführenden Flüssigkeit armirt sein.

1) P. Meissner, Arch. Anat. Physiol. Abtheil. 1899 11.

Elektrolyse geschmolzener Elektrolyte.

Den Untersuchungen der Elektrolyse geschmolzener Elektrolyte entstehen dadurch Schwierigkeiten, dass die Beobachtungen infolge sekundärer Erscheinungen, wie der Oxydation durch den Sauerstoff der Luft, durch Einwirkung der sich an den Elektroden ausscheidenden Ionen auf diese oder auf das Gefäss, in welchem die Elektrolyse ausgeführt wird u. s. w. sich nicht so exakt ausführen lassen wie in Lösungen. Im allgemeinen hat sich jedoch auch hier das Faraday'sche Gesetz bestätigt.

Elektrokapillarität.

Hierunter versteht man einmal die Erscheinungen, welche bei dem Quecksilber im Kapillarelektrometer auftreten, und die zur quantitativen Messung Verwendung finden können. Ausserdem wird hierzu eine besondere Art von Erscheinungen gerechnet, die bei dem Durchgang des Stromes durch einen Elektrolyten auftreten, bei dem die Anodenflüssigkeit mit der Kathodenflüssigkeit nur durch einen engen Spalt in Verbindung steht, oder durch eine semipermeable Wand, eine thierische Blase u. s. w. getrennt sind.

Hat man z. B. an der Anodenseite Kupfersulfat, an der Kathode Kalilauge, so scheidet sich an der Anode Sauerstoff, an der Kathode Wasserstoff ab; an der die Lösungen trennenden Blase scheidet sich Kupfer, Kupferoxyd, Kupferoxydhydrat neben wenig Gas ab.

Hat man schwefelsaures Palladium an der Anode, Kalilauge an der Kathode, so scheidet sich an der Blase Palladium ab, desgleichen Magnesium an der Anode, Quecksilbertröpfchen bei Anwendung von salpetersaurem Quecksilberoxydul an der Anode.

Verbindet man einfach Schwefelnatriumlösung mit Kupfernitrat nur durch einen Sprung im Glasrohr und nimmt Kupfernitrat als Anodenflüssigkeit, so scheidet sich an dem Sprung Kupfer in krystallinisch-metallischem Zustande ab, welches zuletzt die Röhre sprengt. Aehnlich verhalten sich Silber, Gold, Nickel, Kobalt, Blei, Wismuth, Eisen u. s. w., wobei auch Superoxyd und Schwefelverbindungen neben den Metallen auftreten können.

Auch hatte bereits Faraday beobachtet, dass an der Grenzfläche von Magnesiumsulfatlösung und Wasser beim Stromdurchgang eine Ausscheidung von Magnesia eintritt. G. Kümmell¹⁾ deutet diese Erscheinung dahin, dass es sich um die Fortführung suspendirter Theilchen im Sinne des negativen Stromes handelte. Dieselben stammen von der Elektrode und sammeln sich, da die Fortführung in gut leitenden Lösungen nicht stattfindet, an der Grenze zwischen gut- und schlechtleitender Lösung. Mehrfach abgeänderte Versuche bestätigen diese Annahme.

1) F. Kümmell, Wied. Ann. **46**, 105, 1892.

Ostwald¹⁾ hatte auf Grund seiner Versuche mit halbdurchlässigen Häuten aus Kupfereisencyanür dieselben als Siebe der Ionen angesprochen und ihnen eine metallische Leitfähigkeit beigelegt, da es ihm möglich war, einen elektrolytischen KupfERNiederschlag auf solcher Haut zu erzeugen.

J. Mijers²⁾, der die Versuche Ostwald's wiederholte, konnte auf der Kupfereisencyanürhaut während der ersten halben Stunde des Stromdurchgangs überhaupt keinen Niederschlag erhalten, erst nach zwei Stunden war der Niederschlag vorhanden. Quantitative Messungen zeigten, dass eine bestimmbare Menge Kupfer durch die Membran hindurchgegangen war. Das Natrium verliert also seine Ladung nicht, wenn es durch die halbdurchlässige Wand geht oder sie berührt, da es sich nicht in ein Metallpartikel verwandelt. Ebenso leiten die Niederschläge, welche die halbdurchlässigen Membranen bilden, den Strom nicht durch Transport ihrer eigenen Ionen. Auch erhielt Mijers einen galvanischen Strom, wenn er eine Kupfereisencyanürmembran mit einer solchen aus Zinksulfid, die beide in eine Lösung von Kaliumnitrat tauchten, in geeignete Verbindung brachte. Beide Membranen bilden somit, in die gleiche Flüssigkeit gebracht, eine galvanische Kette.

Die halbdurchlässigen Membranen dürfen also nicht als Ionensiebe angesehen werden und leiten den Strom anders als die Metalle und die Elektrolyte.

Ueber einen elektrokapillaren Versuch mit Quecksilber berichtet A. Chassy³⁾. „Ein offenes Gefäß enthält unten Quecksilber, welches die negative Elektrode bildet, und darüber angesäuertes Wasser, in das eine Platinplatte oder ein Platindraht als positive Elektrode tauchte. In einiger Entfernung von der positiven Elektrode taucht man eine Glasröhre so ins Wasser, dass ihr unteres Ende sich leicht in das Quecksilber senkt. Lässt man nun einen elektrischen Strom durchgehen, so beobachtet man ein Aufsteigen des Wassers in der Röhre, das je nach den Umständen verschieden ist und selbst 15 cm erreichen kann. Da nämlich Quecksilber das Glas nicht netzt, so besteht zwischen dem unteren Theil der Glasröhre und der Quecksilberoberfläche ein ultrakapillarer Zwischenraum, durch den die Flüssigkeit aus dem Gefäße in die Röhre filtrirt, bis ein bestimmter Druck in der Röhre erzeugt ist, der aber nicht etwa die Kraft der elektrischen Filtration misst, sondern nur dem Versuche ein Ende macht, weil er das Niveau des Quecksilbers aus der

1) W. Ostwald, Zeitschr. physik. Ch. **6**, 71, 1890.

2) J. Mijers, Rec. trav. chim. des Pays-Bas **17**, 177, 1898; Naturw. Rundsch. **13**, 535, 1898; vgl. auch F. Tammann, Götting. Nachr. 1891, 112; Wied. Ann. Beibl. **16**, 770.

3) A. Chassy, Journ. de Physique (3), **6**, 14, 1897; Naturw. Rundsch. **12**, 265, 1897.

Röhre drängt. Man kann aber den Versuch unbeschränkt andauern lassen, wenn man durch einen passend angebrachten Heber dafür Sorge trägt, dass die Flüssigkeit in der Röhre nicht in die Höhe steigt und das Hg drückt. Durch den Heber fliesst die Flüssigkeit, welche die elektrische Filtration in die Röhre hineinführt, wieder nach aussen ab.“

Die Ursache dieser Erscheinung ist in der von Lippmann nachgewiesenen Tangentialkraft zu suchen, die sich entwickelt, wenn die Oberflächenspannung des Quecksilbers sich von einem Ort zum andern ändert, wie dies hier der Fall ist, wo die vom Strom durchflossene Quecksilberoberfläche eine andere Spannung hat als die Oberfläche in der Röhre, in welcher kein Strom existirt.

Wanderungsgeschwindigkeit und Ueberführungszahlen.

Betrachtet man die Erscheinungen, welche bei der Elektrolyse mit Kupfersulfat mit Kupferelektroden auftreten, so zeigt sich nach einiger Zeit die Lösung an der Kathode verdünnter, an der Anode konzentrierter, wie man an der Farbenänderung wahrnehmen kann. Solche Untersuchungen sind nun von Hittorf¹⁾ in ausserordentlich weitgehendem Maasse nebst den zugehörigen Konzentrationsbestimmungen ausgeführt worden und haben zur Ableitung der von ihm Ueberführungszahlen genannten Werthe geführt, welche angeben, wie viel von dem betreffenden Ion als Theil des Aequivalents nach der Elektrolyse überführt worden war.

Nachstehend seien einige der betreffenden Werthe wiedergegeben. S bedeutet die Menge Wasser auf 1 Theil Salz, n den Ueberschuss an positivem (+) oder negativem (—) Ion an den betreffenden Elektroden in Theilen des Aequivalents nach der Elektrolyse.

	S.	n.
Schwefelsaures Silber,	123	+ 0,4457 Ag,
Essigsäures Silber,	126,7	+ 0,6266 Ag,
Chlorkalium,	4,845—6,610	+ 0,516 Cl,
Bromkalium,	2,359—116,5	+ 0,493—0,546 Br,
Jodkalium,	2,7227—170,3	+ 0,492—0,512 J,
Kaliumsulfat,	11,873—12,032	+ 0,500 ($\frac{1}{2}$ SO ₄),
Kaliumnitrat,	4,6216—94,09	+ 0,479—0,497 (NO ₃),
Chlorammonium,	5,275—175,28	+ 0,513 Cl,
Chlornatrium,	3,472—5,542	+ 0,648 Cl,
Jodnatrium,	22,053	+ 0,626 J.

Nach dem Faraday'schen Gesetze werden durch gleiche Elektrizitätsmengen die Elektrolyte ihrer chemischen

¹⁾ Hittorf, Pogg. Ann. **89**, 177; **98**, 1; **103**, 1; **106**, 337, 513, 1853—1859.

Aequivalenz entsprechend ausgeschieden. Je ein Gramm-Aequivalent irgend eines Elektrolyten wird durch eine Elektrizitätsmenge von 96540 Coulomb vollständig in seine Ionen gespalten.

Das Kohlrausch'sche Gesetz.

Wie Kohlrausch¹⁾ ausführt, wird, je mehr die Anzahl der Wassertheilchen diejenige des Elektrolyten überwiegt, desto mehr die molekulare Reibung der Ionen an den Wassertheilchen, nicht aber ihre Reibung an einander, in Betracht kommen. Dann wird es, um ein Beispiel zu wählen, für das Chloratom gleichgiltig sein, ob dasselbe aus KCl, NaCl, HCl u. s. w. elektrolysiert wird. Es ist ja in allen Fällen dasselbe Chlor, nach Faraday verbunden mit denselben mitgeführten Elektrizitätsmengen, welches von der elektrischen Scheidungskraft durch das Wasser getrieben wird. Hiernach muss also jedem elektrochemischen Elemente — z. B. dem H, K, Ag, NH₄, Cl, J, NO₃, C₂H₃O₂ — in verdünnter wässriger Lösung ein ganz bestimmter Widerstand zukommen, gleichgiltig aus welchen Elektrolyten dieser Bestandteil abgeschieden wird. Aus diesen Widerständen, welche für jedes Element ein für allemal bestimmbar sein müssen, wird sich das Leitungsvermögen jeder verdünnten Lösung berechnen lassen.

Nennt man das spezifische Leitungsvermögen eines gelösten Körpers μ und u und v die Beweglichkeit der beiden Ionen desselben, so ist

$$u + v = \mu.$$

Wie vorher erwähnt wurde, hatte Hittorf beobachtet, dass die Konzentrationen an der Anode und der Kathode bei der Durchleitung des Stromes sich verschieden ändern, abgesehen von den an den beiden Elektroden ausgeschiedenen chemisch äquivalenten Mengen des Anions und des Kations. Setzt man diese gleich 1 Gramm-Aequivalent und den Bruchtheil des Kations, der von der Anode nach der Kathode übergeführt wird = n , so ist $1 - n$ der Bruchtheil von einem Gramm-Aequivalent des Anions, der von der Kathode zur Anode übergeführt wird. Es gilt alsdann die Gleichung

$$\frac{n}{1 - n} = \frac{u}{v}.$$

Die Wanderungsgeschwindigkeiten u und v verhalten sich wie die entsprechenden Ueberführungszahlen μ und $n - 1$.

Sind z. B. durch den Strom aus Kupfersulfatlösung 0,2955 g Cu ausgeschieden worden und enthielt die Lösung vor der Elektrolyse an der Kathode soviel Kupfersulfat als 2,8543 g Kupferoxyd entsprechen

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **6**, 167, 1879.

und nach der Elektrolyse bezw. 2,5897 g Kupferoxyd, so ist die Differenz 0,2646 g Kupferoxyd = 0,2112 g Cu. Das Verhältniss $\frac{0,2112}{0,2955} = 0,715$ stellt also die relative Wanderungsgeschwindigkeit des SO_4 -Ions und $1 - 0,715 = 0,285$ die des Cu-Ions dar (u_1 und v_1).

Auf diese Weise kann also das Verhältniss der Wanderungsgeschwindigkeiten bestimmt werden. Die wirkliche Summe ist aber durch den Maximalwert der Leitfähigkeit (λ) gegeben. Es gelten die Gleichungen:

$$u_1 : 1 = u : \mu \quad \text{und} \quad v_1 : 1 = v : \mu.$$

Hieraus ergibt sich

$$u = u_1 \mu \quad \text{und} \quad v = v_1 \mu.$$

Die wirklichen Wanderungsgeschwindigkeiten u und v ergeben sich also aus den relativen, aus den Hittorf'schen Ueberführungszahlen berechneten, durch Multiplikation von letzteren mit dem Maximalwerth der Leitfähigkeit.

Kohlrausch¹⁾ giebt folgende Zusammenstellung der betreffenden wirklichen Wanderungsgeschwindigkeiten:

H	= 290	OH	= 165
K	= 60	Cl	= 62
Na	= 40	J	= 63
Li	= 33	NO_3	= 58
		ClO_3	= 52
NH_4	= 60	ClO_4	= 54
Ag	= 52	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	= 31.

Andere Verhältnisszahlen waren folgende:

K = 48, NH_4 = 47, Na = 31, Li = 21, Ag = 40, H = 278, Cl = 49, Br = 53, J = 53, CN = 50, OH = 141, F = 30, NO_3 = 46, ClO_3 = 40, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ = 23, $\frac{1}{2}$ Ba = 29, $\frac{1}{2}$ Sr = 28, $\frac{1}{2}$ Ca = 26, $\frac{1}{2}$ Mg = 23, $\frac{1}{2}$ Zn = 20, $\frac{1}{2}$ Cu = 29.

Diese Werthe sind jedoch nur giltig für die meist dissociirten Körper, die Salze der einbasischen Säuren und die starken Säuren und Basen. Für die etwas weniger dissociirten Sulfate und Karbonate erhielt er viel kleinere Werthe²⁾.

Elektrolyte mit mehrwerthigen Bestandtheilen, besonders die Schwefelsäure und Sulfate liefern für die Beweglichkeiten der einwerthigen Metalle und des Wasserstoffs bedeutend kleinere Werthe, als sie sich aus Elektrolyten mit nur einwerthigen Ionen ergeben. Nach

¹⁾ F. Kohlrausch, Wied. Ann. **6**, 167, 1879; **26**, 215, 1885; Wied. Electricität **1**, 610, **2**, 955.

²⁾ Vgl. hierzu W. Ostwald, Zeitschr. physik. Ch. **1**, 74 u. 97, 1887; Sv. Arrhenius, *ibid.* **1**, 646, 1887.

Helmholtz sollte dies darauf beruhen, dass die Ionen der Schwefelsäure nicht nur H und SO_4 , sondern auch H und HSO_4 sein können. Diese Art der Spaltung wird nun aber begünstigt durch die Zunahme der Konzentration und durch die Abnahme der Temperatur. Man kann sie aus der Bildung der Ueberschwefelsäure folgern, die nach der Annahme von Richarz¹⁾ ausschliesslich durch Vereinigung zweier Anionen HSO_4 entsteht.

Diese Erscheinungen bei der Schwefelsäure haben zu verschiedenen Untersuchungen Anlass gegeben, wie z. B. von G. Wiedemann und Bein sowie W. Stark²⁾. Letztere ergaben den Erwartungen gemäss, dass die Ueberführungszahl des Kations, unter der bisherigen Annahme des Zerfalls in H , H und SO_4 berechnet, von kleinen Säuregraden anfangend bis zu den höchsten Konzentrationen in auffallender Weise abnimmt, sowie ebenfalls aber auch unerwarteter Weise mit Zunahme der Temperatur.

Für organische Anionen hat W. Ostwald³⁾ folgende Werthe gefunden:

	Anion.	μ	λ
Ameisensäure	CHO_2	51,2	10,3
Essigsäure	$C_2H_3O_2$	38,4	9,5
Propionsäure	$C_3H_5O_2$	34,3	10,2
Buttersäure	$C_4H_7O_2$	30,7	10,0
Isobuttersäure	$C_4H_7O_2$	30,9	10,5
Valeriansäure	$C_5H_9O_2$	28,8	9,8
Kapronsäure	$C_6H_{11}O_2$	27,4	9,6
Akrylsäure	$C_3H_3O_2$	34,8	10,7
α -Krotonsäure	$C_4H_5O_2$	32,0	9,8
β -Krotonsäure	$C_4H_5O_2$	32,2	9,6
Angelikasäure	$C_5H_7O_2$	39,4	9,7
Tiglinsäure	$C_5H_7O_2$	39,6	9,4
Hydrosorbinsäure . . .	$C_6H_9O_2$	28,8	10,3
Tetrolsäure	$C_4H_3O_2$	35,7	10,0
Monochloressigsäure . .	$C_2H_2ClO_2$	37,3	11,2
Dichloressigsäure . . .	$C_2HCl_2O_2$	35,4	9,9
Trichloressigsäure . . .	$C_2Cl_3O_2$	32,8	9,6
α -Chlorisokrotonsäure .	$C_4H_4ClO_2$	31,9	10,8
β -Chlorisokrotonsäure .	$C_4H_4ClO_2$	31,9	10,6
β -Chlorisokrotonsäure .	$C_4H_4ClO_2$	31,7	10,5
Glykolsäure	$C_2H_3O_3$	37,6	10,7

1) F. Richarz, Ber. **21**, 1673, 1888.

2) W. Stark, Inaug. diss. Greifswald 1899.

3) W. Ostwald, Zeitschr. physik. Ch. **2**, 840, 1888.

Milchsäure	$C_3H_5O_3$	32,9	10,2
Trichlormilchsäure . . .	$C_3H_2Cl_3O_3$	28,4	9,2
Brenzschleimsäure . . .	$C_5H_3O_3$	33,5	10,8
Benzoëssäure	$C_7H_5O_2$	31,0	9,3
o-Toluylsäure	$C_8H_7O_2$	29,9	10,0
m- „	$C_8H_7O_2$	30,0	10,0
p- „	$C_8H_7O_2$	29,6	10,4
α - „	$C_8H_7O_2$	29,8	9,9
o-Chlorbenzoëssäure . . .	$C_7H_4ClO_2$	30,8	10,5
m-Brombenzoëssäure . . .	$C_7H_4BrO_2$	30,7	10,0
o-Amidobenzoëssäure . . .	$C_7H_6NO_2$	31,0	10,3
m- „	$C_7H_6NO_2$	29,9	9,6
o-Nitrobenzoëssäure . . .	$C_7H_4NO_4$	29,8	9,7
p- „	$C_7H_4NO_4$	30,1	9,0
Anissäure	$C_8H_7O_3$	38,6	9,4
Zimmtsäure	$C_9H_7O_2$	27,3	9,5
Tropasäure	$C_9H_7O_2$	29,1	9,6
Phenylpropiolsäure	$C_9H_5O_2$	27,5	9,6
Mandelsäure	$C_8H_7O_3$	28,3	10,4
Phenylglykolsäure	$C_8H_7O_3$	28,0	10,1
Succinursäure	$C_5H_7N_2O_4$	26,6	9,9
Phtalursäure	$C_9H_7N_2O_4$	24,6	10,2
Phtalanilsäure	$C_{14}H_{10}NO_3$	24,3	10,3

Es ergibt sich hieraus, dass isomere Ionen gleich schnell wandern, sowie dass mit zunehmender Anzahl der im Ion enthaltenen Atome die Wanderungsgeschwindigkeit abnimmt. Weiterhin hat die Natur der zusammensetzenden Elemente einen Einfluss auf die Wanderungsgeschwindigkeit, der indessen nur bei den einfacher zusammengesetzten Ionen deutlich ist. Sobald die Zahl der Atome im Anion mehr als 12 beträgt, hängt die Wanderungsgeschwindigkeit fast nur noch von dieser Zahl ab.

Bezüglich der Wanderungsgeschwindigkeit der organischen Kationen sei auf die Arbeit von G. Bredig über die Leitfähigkeit der Chlorhydrate organischer Basen verwiesen.

Eine bildliche Darstellung der Entstehung der verschiedenartigen Ueberführungszahlen ist von Hittorf gegeben worden.

Nehmen wir an, die Sachlage sei bei Beginn des Versuches derart, wie sie durch a in Fig. 75 wiedergegeben ist. Nach einiger Zeit wird sich der Zustand b ergeben. Es sind dann die Kationen um den vierfachen Betrag nach rechts gewandert. Vorher waren in der Kathode sechs Kationen, jetzt sind vorhanden zehn. Es sind also übergeführt worden vier

ausgeschieden sind fünf; wir haben also als Ueberführungszahl den Werth $\frac{4}{5} = 0,8$.

An der Anode befinden sich jetzt sieben Anionen gegen sechs vorher. Ausgeschieden wurden fünf, wir haben also das Verhältniss $\frac{1}{5} = 0,2$ als Ueberführungszahl des Anions.

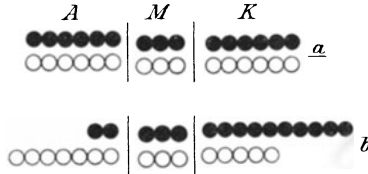


Fig. 75.

Die beiden Werthe von Kation und Anion stehen im Verhältniss 4:1 und zwar in demselben Verhältniss wie die Geschwindigkeiten der beiden Ionen.

Bestimmungen der Ueberführungszahlen sind von Hittorf¹⁾ ausgeführt worden, dann von G. Wiedemann, Weiske, Kirmis, Kuschel, Lenz, Löb und Nernst.

Modelle zur Darstellung von Ionenbewegung sind von E. Müller und F. Kohlrausch²⁾ sowie von W. Lash Miller³⁾ und Frank B. Kenrick angegeben worden. Weitere Vorlesungsversuche zur Veranschaulichung der elektrolytischen Dissociation u. s. w. sind von A. A. Noyes und A. A. Blanchard⁴⁾ sowie F. W. Küster⁵⁾ mitgetheilt worden.

Abnorme Ueberführungszahlen wurden von Hittorf bei Kadmiumjodid beobachtet, indem in 4,8%iger Lösung im Alkohol die Ueberführungszahl des Jodes zu 2,1, in einer 3%igen zu 1,3 gefunden wurde. Bei sehr grosser Verdünnung scheint der betreffende Werth seine Abnormität zu verlieren, d. h. unter 1 zu sinken, denn die Ueberführungszahlen müssen im normalen Zustande zwischen 0 und 1 liegen, andernfalls müssten die positiven oder negativen Ionen in entgegengesetzter Richtung wandern, als ihnen die Stromrichtung vorschreibt.

Die Abnormität bei Kadmiumjodid erklärt sich durch die Annahme komplexer Moleküle.

1) Hittorf, Pogg. Ann. **89**, 177, 1853; **98**, 1, 1856; **103**, 1, 1858; **106**, 337, 513, 1859.

2) E. Müller u. F. Kohlrausch, Zeitschr. physik. Ch. **4**, **34**, 559, 1900.

3) W. Lash Müller u. F. B. Kenrick, *ibid.* **35**, 440, 1900.

4) A. A. Noyes u. A. A. Blanchard, *ibid.* **36**, 1, 1901.

5) F. W. Küster, Zeitschr. f. Elektroch. **4**, 105.

Ueber die Ursache der Konzentrationsänderung bei der Elektrolyse von Salzen sind zwei Hypothesen aufgestellt worden. Hittorf nimmt an, dass die beiden Ionen des Elektrolyten sich durch die Flüssigkeit mit verschiedenen Geschwindigkeiten, die den Ueberführungszahlen proportional sind, bewegen; in derselben Zeit gelangen daher die Ionen in verschiedener Zahl zu den Elektroden und bewirken hierdurch eine verschiedene Konzentration der Flüssigkeit. Nach Arrhenius unterscheidet sich das eigentliche elektrolytische Molekül vom gewöhnlichen dadurch, dass in einer hinreichend konzentrierten Lösung ausser den einfachen auch doppelte, dreifache u. s. w. Moleküle vorkommen, welche sich durch die Elektrolyse in zwei Theile spalten wie die andern; aber ein Doppelmolekül $a_2 b_2$ zerfällt in a und ab_2 oder in b und ba_2 , und so erscheint an einer Elektrode das einfache Ion, während in der entgegengesetzten zu dem andern Ion noch das einfache Molekül hinzutritt, wodurch eine Konzentrationsänderung herbeigeführt wird.

Jedenfalls ist das zu beachten, dass die Ueberführung, wie die Versuche von Hittorf¹⁾ und von G. Wiedemann²⁾ ergaben, nichts mit der elektrolytischen Endomose zu thun hat. Beide sind vollständig unabhängig von einander.

Einige Versuche über die Abhängigkeit der Ueberführung von Salzen von der Beschaffenheit der Membranen, welche die Elektroden-Lösung von einander trennen, sind von W. Bein³⁾ bearbeitet worden.

Eine Abänderung der gewöhnlichen Methode zur Bestimmung der Ueberführungszahlen und Untersuchung des Einflusses der Konzentration auf diese letzteren im Falle einiger dreionigen Salze ist von A. A. Noyes⁴⁾ ausgeführt worden.

Elektrolytische Reibung in mechanischem Maasse in Dynen.

„Ein Strom von 1 Amp. scheidet aus einem Elektrolyten in der Sekunde 0,0000036 Gramm-Aequivalente jedes Ions desselben an der Elektrode aus. Jedes Gramm-Aequivalent desselben führt also eine solche positive oder negative Elektrizitätsmenge mit sich, wie sie von einem Strom von $1/0,00001036 = 96535$ Amp. in der Sekunde durch jeden Querschnitt des Elektrolyten befördert wird, also gleich 96535 Coulomb ist. Eine absolute elektromagnetische Einheit der Stromstärke ist aber gleich 10 Amp. Demnach wandert mit 1 Gramm-Aequivalent eines Ions in absolutem elektromagnetischen Maasse die Elektrizitätsmenge 9653

1) W. Hittorf, Pogg. Ann. **98**, 9, 1856.

2) G. Wiedemann, *ibid.* **99**, 177, 1856.

3) W. Bein, Zeitschr. physik. Ch. **27**, 32, 1898; **28**, 439, 1899; Wied. Ann. **460**, 54, 1892.

4) A. A. Noyes, Zeitschr. physik. Ch. **36**, 63, 1901.

(CGS). Da ferner die absolute Einheit der elektromotorischen Kraft (CGS) gleich 10^{-8} Volts ist, so kann das durch letztere pro Centimeter erzeugte Gefälle Eins dem Anion nur die Geschwindigkeit 10^{-8} ertheilen. Soll die Geschwindigkeit 1 cm/sec. sein, so muss demnach das Gefälle 10^8 h wirken.“

„Die auf 1 Gramm-Aequivalent wirkende Kraft beträgt also, wenn das Ion sich mit der Geschwindigkeit von 1 cm bewegen soll, für 1 Aequ. des Anions:

$$P_t = 9653 \cdot 108 \frac{1}{U} \text{ Dyn oder } \frac{9653}{980600} \frac{1}{U} = 984000 \frac{1}{U} \text{ kg,}$$

und auf jedes Gramm des Ions muss, wenn A sein Aequivalent ist, die Kraft wirken:

$$P_1 = 9653 \cdot 10^8 \frac{1}{A U} \text{ Dyn} = 984000 \frac{1}{A U} \text{ kg.}$$

„Diese Werthe sind in der folgenden, von F. Kohlrausch¹⁾ gegebenen Tabelle enthalten, wo u_0 die auf Quecksilber bezogene Beweglichkeit, U_0 die absolute Geschwindigkeit für das Gefälle Volt/cm sind.“

Beweglichkeit und elektrolytischer Reibungskoeffizient einiger Ionen in unendlicher Verdünnung.

Ionen.	Hg = 1	cm/sec.	Kg. Gewichte.	
K	$u_0 = 60.10^{-7}$	$U_0 = 66.10^{-5}$	$P_A = 15.10^8$	$P_1 = 38.10^6$
Na	41	45	22	95
Li	33	36	27	390
NH ₄	60	66	15	83
Ag	52	57	17	16
H,	290	320	3,1	310
Cl,	$v_0 = 63.10^{-7}$	$V_0 = 69.10^{-5}$	14	40
J,	63	69	14	11
NO ₃ ,	58	64	15	25
ClO ₃ ,	52	57	17	21
ClO ₄ ,	54	60	16	16
C ₉ H ₁₁ SO ₃ ,	21	23	43	21
CHO ₂ ,	44	49	20	44
C ₂ H ₃ O ₂ ,	33	36	27	46
C ₃ H ₅ O ₂ ,	30	33	30	41
C ₆ H ₁₁ O ₂ ,	24	26	38	33
OH	165	182	5,4	32

¹⁾ F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **159**, 274, 1876; Originalmith. an G. Wiedemann, Lehre von der Elektrizität Bd. II, 973, 1894.

18. Galvanische Elemente.

In den galvanischen Elementen findet die Erzeugung der Elektrizität unter gleichzeitig vor sich gehenden chemischen Reaktionen statt. Es wird also hierbei chemische Energie in elektrische umgewandelt. Besonders gut geeignet sind die Metalle, die durch ihre Berührung mit Wasser, wie nachher noch näher ausgeführt werden wird, eine Potentialdifferenz erzeugen.

Man unterscheidet galvanische Elemente mit einem Elektrolyten, in dem sich zwei verschiedene Metalle befinden. Solche sind z. B. die Pulvermacher'sche Kette, in der Kupfer und Zink, getrennt durch einen Thoncyliner, in verdünnte Schwefelsäure, Kochsalzlösung u. dgl. tauchen, dann die Kalorimotoren und Deflagratoren von Offershaus und Hare, bei denen zwei parallele Platten von Messing und Zink oder besser von Kupfer und Zink, getrennt durch einen zwischen beide Bleche gelegten Tuchstreifen um einen Holzcyliner aufgewickelt werden und in verdünnte Säure tauchen. In der Smeeschen Kette ist das Kupfer durch Platten von platinirtem Platin oder billiger von platinirtem Silber oder Blei vertauscht. Nach Poggendorff bezw. Bunsen verwendet man als Lösungsmittel doppelchromsaures Kali und Gaskohle und Zink als Anode und Kathode. Es sind dies die bekannten Chromsäureelemente.

Bei dem Elemente von Leclanché wird ein Gemisch von Kohlenpulver und Braunstein als Anode sowie Zink als Kathode verwendet. Als Lösungsmittel dient Salmiaklösung.

Von den Elementen mit zwei Elektrolyten sind die bekannteren nachstehend nebst der entsprechenden elektromotorischen Kraft angegeben.

Name.	Anode.	Kathode.	Elektr. Kraft.	Widerstand.
Daniell-Element,	Cu + CuSO ₄ (konc. Lösung)	Zn (amalg.) + H ₂ SO ₄ 1:10	1,06 Volt	0,70 Ohm
Grove-Element,	Pt in HNO ₃ (1,33)	„	1,90 Volt	0,70 Ohm
Bunsen-Element,	Kohle in HNO ₃	„	1,80 Volt	0,24 Ohm
Bunsen-Chromsäure- element,	Kohle in Chrom- säure (12 Thl. K ₂ Cr ₂ O ₇ , 25 Thl. H ₂ SO ₄ konc. + 100 H ₂ O)	Zink in Chrom- säure	1,8—2,0 V.	—
Leclanché- Element,	Kohle in einem Gemenge von MnO ₂ + Retort. Graphit	Zink in Sal- miaklösung	1,48 Volt	0,25 Ohm
Meidinger-Element,	Cu in CuSO ₄ (konc. Lösung)	Zn in MgSO ₄ - Lösung.	1,00 Volt	0,90 Ohm.

Ein besonders konstantes Element ist das von Latimer Clark¹⁾, in welchem Quecksilber in einem Brei von schwefelsaurem Quecksilberoxydul einem Zinkstabe in konzentrierter Zinkvitriollösung gegenüber steht. Dasselbe gilt als sog. Normalelement.

Theorie der Elektrizitätserregung beim galvanischen Element.

Die Elektrizitätserregung bei galvanischen Elementen hat im Laufe der Zeit verschiedene Deutung erfahren. Hier sei speciell die Ansicht von W. Nernst²⁾ wieder gegeben, der dieselbe auf die Lösungstension der Metalle zurückführt, bezw. auf die wechselseitigen Beziehungen zwischen Lösungstension und osmotischem Druck. Dadurch, dass die Metalle bei ihrer Lösung in Wasser nicht als elektrisch neutrale Moleküle wie die andern Substanzen sich in der Flüssigkeit zerstreuen, sondern in Gestalt ihrer positiv geladenen Ionen, entsteht eine elektromotorische Kraft. „Der Umstand, dass hierin die Metalle durchaus eigenartig sich verhalten, scheint damit eng zusammenzuhängen, dass die Metalle auch in chemischer Beziehung durchaus eine Sonderstellung einnehmen. Wir erkennen gleichzeitig, dass die Auflösung unmöglich ist, wenn die positive Elektrizitätsmenge irgend woher geliefert wird oder aber, was auf dasselbe herauskommt, irgendwo gleichzeitig die negative Elektrizitätsmenge auftritt.“

„Dieser Umstand liefert uns nun sofort den Schlüssel zur Erkenntniss, warum gerade die Auflösung von Metallen ein in so hohem Maasse elektromotorisch wirksamer Vorgang ist, und da die Lösungstension der Metalle wesentlich von der der andern Substanzen verschieden ist, so können wir sie passend als „elektrolytische Lösungstension“ bezeichnen.“

„Bringen wir ein Metall mit reinem Wasser in Berührung, so werden seine Ionen in Lösung gehen; hierdurch aber erhält das Wasser einen Ueberschuss von positiver Elektrizität, das Metall einen solchen von negativer Elektrizität, und wir erkennen, wie es im Momente der Berührung zu einer Potentialdifferenz kommen kann. Angezogen von der freien negativen Elektrizität des Metalles werden die in Lösung gegangenen positiven Ionen sich in nächster Nähe jenes, d. h. unmittelbar der Grenzfläche zwischen Metall und Flüssigkeit anlagern, und wir erkennen, dass es zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht kommen muss. Diese elektrostatischen Ladungen wirken nun offenbar einer weiteren Auflösung des Metalls entgegen, weil einerseits die freie negative Elektrizität des Metalls die positiv geladenen Ionen zurückzuhalten sucht, andererseits die schon in Lösung befindlichen freien positiven Ionen die weiter hinzukommenden abstoßen.“

¹⁾ Latimer Clark, Wied. Ann. Beibl. **2**, 562, 1878.

²⁾ W. Nernst, Zeitschr. physik. Ch. **4**, 129, 1889; Zeitschr. f. Elektroch. 1894, 243; Ber. **30**, 1547, 1897.

„Es tritt Gleichgewicht ein, wenn osmotische + elektrische Kraft = Lösungskraft geworden ist. Führen wir dem Metall positive Elektrizität zu, so wird das Gleichgewicht gestört, das Metall geht in Lösung; bei umgekehrter Stromrichtung fällt es aus. Für die Potentialdifferenz ε zwischen Metall und Lösung ergibt sich, wenn wir diese Erscheinung rechnerisch verfolgen:

$$\varepsilon = \frac{R \cdot T}{n} \ln \frac{P}{p}. \quad (1)$$

Hierin sind R = Gaskonstante, T = absolute Temperatur, n = chemisches Aequivalent des betreffenden Metalls, P = Lösungstension des Metalls, p = osmotischer Druck.“

„Schreiben wir (1) in der Form:

$$\frac{R T}{n} \ln p + \varepsilon = \frac{R T}{n} \ln P,$$

so erkennen wir, dass in obiger Gleichung in der That osmotische Kraft + elektrische Kraft = Lösungskraft gesetzt ist.“

„Wenn ε in Volt ausgedrückt werden soll, so beträgt R $0,860 \cdot 10^{-4}$; setzen wir $T = 291$ (= $283 + 18$) und führen Brigg'sche Logarithmen ein, so wird für Zimmertemperatur:

$$\varepsilon = \frac{0,0576}{n} \log \frac{P}{p}.$$

„Wenn $P > p$, so ladet sich die Lösung positiv, das Metall negativ, und ε sucht in einem geschlossenen Kreise einen Strom zu erzeugen, der vom Metall zur Lösung, d. h. im Sinne der stärksten Kraft, der Lösungstension fliesst. Je kleiner wir p machen, um so grösser wird ε , und zwar wächst ε in arithmetrischer Progression, wenn p in geometrischer abnimmt. Verringern wir p , oder was dasselbe bedeutet, die Ionenkonzentration auf

den zehnten Theil, so nimmt ε um $\frac{0,0576}{n}$ Volt zu; bei Silber z. B. wo

$n = 1$, um $0,0576$, bei Kupfer, wo $n = 2$, um $0,0288$ Volt u. s. w. Man sieht also, dass ε gegen nicht allzu grosse procentische Aenderungen der Ionenkonzentration ziemlich unempfindlich ist, und für Ueberschlagsrechnungen kommt es meistens wenig darauf an, ob z. B. die Konzentration der Ionen des Elektrodenmaterials normal oder zehntelnormal ist. Wenn $P < p$, so gilt das in diesem Absatz Gesagte natürlich mit entgegengesetztem Vorzeichen.“

„Haben wir ferner eine Elektrode, die bei ihrer elektrolytischen Auflösung Anionen liefert, wie eine mit Chlor beladene Platinelektrode, so tritt ebenfalls, während alle andern Betrachtungen umgeändert bleiben, ein Zeichenwechsel ein; die Potentialdifferenz dieser Elektrode beträgt also:

$$\varepsilon = - \frac{R T}{n} \ln \frac{P}{p},$$

worin P den elektrolytischen Lösungsdruck des betreffenden Metalloids z. B. des Chlors, p den osmotischen Druck der Ionen in der Lösung, z. B. der Chlorionen, und n wieder den chemischen Werth bedeutet.“

„Man bezeichnet passend Elektroden, die Kationen bzw. Anionen bei ihrer elektrolytischen Auflösung entsenden, als solche erster bzw. zweiter Art; wegen des Wechsels des Vorzeichens ist es wichtig, hier streng zu unterscheiden.“

„Kombiniren wir zwei verschiedene Elektroden, so erhalten wir ein galvanisches Element. Betrachten wir als Beispiel ein Daniell-Element, das wir etwa aus Kaliumnitrat als Elektrolyt kombiniren, dem wir dort, wo es das Zink bespült, ein Zinksalz, dort, wo es das Kupfer bespült, ein Kupfersalz zusetzen, so finden wir für seine elektromotorische Kraft die Gleichung:

$$E = \frac{RT}{2} \left(\ln \frac{P_1}{p_1} - \ln \frac{P_2}{p_2} \right), \quad (2)$$

und man sieht, dass E abgesehen von den Lösungstensionen durch den osmotischen Druck der Kupferionen p_2 und Zinkionen p_1 bedingt wird; jedoch ist, wie schon oben bemerkt, für nicht zu grosse Aenderungen der Ionenkonzentrationen die Aenderung von E ziemlich klein. Anders aber, wenn wir durch chemische Mittel jene Grössen ganz ungeheuer, d. h. um viele Zehnerpotenzen ändern.“

„Die Kraft des Daniellelements muss nach obiger Formel steigen, wenn wir p_1 sehr klein machen; wenn es gelingt, $\frac{p_1}{P_1}$ grösser als $\frac{p_2}{P_2}$ zu machen, so wechselt E sein Zeichen, und der Strom muss im Daniell-Element anstatt vom Zink zum Kupfer vom Kupfer zum Zink fliessen. Nun können wir in der That mit Hilfe chemischer Reagentien Ionenkonzentrationen äusserst klein machen, und zwar entweder, indem wir die Ionen in Gestalt eines schwerlöslichen Salzes ausfällen, oder aber, indem wir sie mit andern Ionen zu neuen komplexen Ionen zusammentreten lassen. Auf beide Methoden hat ja bekanntlich Ostwald¹⁾ hingewiesen. So können wir die Kupferionen sehr weitgehend aus der die Kupferelektrode bespülenden Elektrode entfernen, indem wir Cyankalium zufügen, und es gelingt in der That, auf diesem Wege p_2 so klein zu machen, dass die Pole des Elements ihr Zeichen wechseln; man sieht, dass nach Hinzufügen einer starken Cyankaliumlösung zum Kupferpol der Galvanometerausschlag sein Zeichen wechselt.“

Lösungstensionen der Metalle für andere Flüssigkeiten als Wasser sind von L. Kahlenberg²⁾, sowie H. C. Jones und

1) W. Ostwald, Allg. Ch. II Aufl. II, 878, 1893; vgl. auch Hittorf, Zeitschr. physik. Ch. **10**, 593, 1892.

2) L. Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. **3**, 379, 1899.

A. W. Smitt¹⁾ bestimmt worden. Wie zu erwarten, ergab sich keine Uebereinstimmung mit dem für Wasser erhaltenen Werth.

Beobachtungen von W. Ostwald²⁾, F. Paschen, G. Magnanini.

In einer Arbeit „Studien zur Kontaktelektricität“ untersuchte Ostwald die Potentialunterschiede einer Anzahl von Metallen gegen verschiedene Säuren. Die hierfür ermittelten Werthe gestatten eine grosse Anzahl von Schlüssen, von denen einige der wichtigsten hier wiedergegeben seien:

„Die Natur des Metalls hat auf die fraglichen Werthe offenbar den grössten Einfluss. Zink und Kadmium werden in allen untersuchten Säuren negativ, Kupfer, Antimon, Wismuth, Silber und Quecksilber in allen positiv; Zinn, Blei und Eisen zeigen positive und negative Werthe von 0,1 bis 0,2 Volt. Im Mittel erhält Zink das Potential $-0,7$ V., Kadmium $-0,3$, Zinn, Eisen, Blei ± 0 , Kupfer $+0,3$ bis $0,4$, Wismuth $+0,4$, Antimon $+0,3$, Silber $+0,5$ und Quecksilber $+0,8$ Volt. Das ist ein Ausdruck der „Spannungsreihe“ der Metalle in wässrigen Lösungen, welche im grossen und ganzen von der Natur der letzteren nur in sekundärer Weise beeinflusst wird, wenigstens so lange einigermaßen analoge Stoffe, d. h. solche, welche ähnliche Reaktionen auf die Metalle ausüben, in Betracht kommen.“

„Die Natur der gelösten Säure hat indessen innerhalb dieser engeren Grenzen eine sehr ausgeprägte Bedeutung. Insbesondere unterscheiden sich die Halogenwasserstoffsäuren auf das deutlichste von den Sauerstoffsäuren, welche eine gesonderte Gruppe für sich bilden. Ein Ueberblick über die Sauerstoffsäuren zeigt zunächst, dass bei den meisten Metallen die beobachteten Werthe innerhalb der Grenzen von etwas mehr als einem Zehntelvolt, unabhängig von der Natur der Säuren, belegen sind. Namentlich bei verdünnteren Lösungen tritt diese Beziehung ein, die nur in einzelnen Fällen durch Ausnahmen durchbrochen wird.“

„Die Halogenwasserstoffsäuren weisen besondere Verhältnisse auf, indem sie unter einander und von den Sauerstoffsäuren viel mehr verschieden sind, als die letzteren unter sich. Beim Zink bedingt von den dreien die Chlorwasserstoffsäure die stärksten negativen, beim Quecksilber und Silber die stärksten positiven Potentiale; ebenso giebt Jodwasserstoffsäure mit Zink einerseits, und mit Quecksilber und Silber andererseits die kleinsten Unterschiede. Während also eine Kette Zink-Quecksilber in den meisten Sauerstoffsäuren eine ziemlich beständige elektromotorische Kraft von annähernd $1,4$ V. zeigt, fällt dieser Werth bei Chlorwasserstoff

1) H. C. Jones u. A. W. Smitt, Amer. Chem. Journ. **23**, 397, 1900.

2) W. Ostwald, Zeitschr. physik. Ch. **1**, 583, 1887.

auf etwa 1,2, bei Bromwasserstoff auf 1,0 und bei Jodwassersto auf 0,8 V. Das in der Mitte zwischen beiden Metallen stehende Kupfer zeigt gegen die drei Säuren annähernd gleiche Potentialunterschiede.“

„Auch für den Einfluss der Verdünnung lassen sich einige allgemeine Gesetzmässigkeiten aufstellen. In bei weitem den meisten Fällen rücken die Zahlen mit steigender Verdünnung nach der negativen Seite; negative Potentiale werden numerisch grösser, positive kleiner. Gleichzeitig nähern sich die mit verschiedenen Säuren erhaltenen Werthe einander mit zunehmender Verdünnung, so dass vorhandene Unterschiede sich ausgleichen, und die oben erwähnten Gesetzmässigkeiten bei grosser Verdünnung genauer zutreffen als bei geringer.“

„Ob der Einfluss der Verdünnung gross oder klein ist, hängt sowohl von der Natur des Metalls wie von der Säure ab. Zink, Eisen, Wismuth sind Metalle, bei welchen die Verdünnung der Säuren grosse Veränderungen in dem erwähnten Sinne mit sich bringt; bei Kadmium, Blei, Kupfer, Wismuth, Silber und Quecksilber sind die Werthe viel weniger veränderlich. Insbesondere sind die Zahlen dann meist unabhängig von der Verdünnung, wenn das Salz, welches durch die Einwirkung der Säure auf das Metall entsteht oder entstehen könnte, unlöslich ist. Ein zweiter Fall, wo die Verdünnung mit Ausnahme der Propionsäure, keinen grossen Einfluss hat, findet sich bei den Fettsäuren fast allen Metallen gegenüber.“

Unter Verwendung der Beziehung

$$E = 0,004302 K., \text{ wo } 1 K. = 100 \text{ cal.},$$

berechnen sich folgende elektromotorischen Kräfte aus den thermochemischen Daten, für eine Verdünnung der Grammäquivalente der Säuren auf 10 l, also 2 HCl in 10 l u. s. w., wobei dieselben wie auch die thatsächlich beobachteten in Millivolt angegeben sind.

Chlorwasserstoffsäure.

e_1 beob.	e_2 ber.	Diff. $e_2 - e_1$	e_1 beob.	e_2 ber.	Diff. $e_2 - e_1$
Zn — 652	— 735	+ 83	Cu + 367	+ 277	— 90
Cd — 282	— 378	+ 96	Bi + 367	+ 279	— 88
Sn — 50	— 54	+ 4	Sb + 417	+ 378	— 39
Pb — 33	+ 6	+ 39	Ag + 536	+ 426	— 110
Fe + 10	— 458	+ 468	Hg + 525	— 86	— 611

Bromwasserstoffsäure,

Zn — 583	— 738	+ 155	Cu + 394	+ 412	+ 18
Cd — 244	— 409	+ 165	Ag + 457	+ 241	— 216
Pb + 25	+ 2	— 23	Hg + 470	— 252	— 722
Fe + 90	— 464	— 545			

Jodwasserstoffsäure.

	e_1 beob.	e_2 ber.	Diff. $e_1 - e_2$		e_1 beob.	e_2 ber.	Diff. $e_1 - e_2$
Zn	— 448	— 727	+ 279	Cu	+ 320	+ 127	— 193
Cd	— 120	— 458	+ 338	Ag	+ 385	— 22	— 363
Pb	+ 136	0	+ 136	Hg	+ 394	— 468	— 862
Fe	+ 140	— 426	— 566				

Schwefelsäure.

Zn	— 708	— 809	+ 101	Fe	— 66	— 542	+ 476
Cd	— 303	— 452	+ 149	Cu	+ 369	+ 269	— 100
Pb	— 111	— 114	+ 3	Ag	+ 657	+ 1034	+ 377

Salpetersäure.

Zn	— 595	— 733	+ 138	Cu	+ 394	+ 342	— 52
Cd	— 179	— 385	+ 206	Ag	+ 460	+ 1109	+ 649
Pb	+ 4	+ 6	+ 2	Hg	+ 828	+ 439	— 389

Die beobachteten elektromotorischen Kräfte stimmen in den seltensten Fällen mit den aus den Wärmetönungen berechneten überein, doch ist ein Parallelgehen in den meisten Fällen unzweideutig vorhanden.

F. Paschen¹⁾ beobachtete nach einer etwas verbesserten Methode folgende Werthe:

Pt, H ₂ SO ₄ (1,03 spec. Gew.),	0,738 V.
Zn, H ₂ SO ₄ (1,03 „ „)	— 0,568 „
Pt, HCl (1,014),	0,514 „
Zn, HCl (1,014),	— 0,536 „
Pt, KCN (1,163),	0,636 „
Zn, KCN (1,163),	— 0,781 „
C, HNO ₃ (1,06),	1,245 „
Pt, HNO ₃ (1,06),	0,879 „
Zn, HNO ₃ (1,06),	— 0,432 „
Zn, Chromatlösung,	— 1,326 „
C, „	0,473 „

Weitere Untersuchungen führten G. Magnanini²⁾, H. M. Goodwin³⁾ aus. Letzterer ging von dem von Ostwald begründeten Satze aus: „Der Potentialunterschied zwischen einem Metalle und einer Flüssigkeit bestimmt sich, abgesehen von einer Kon-

1) F. Paschen, Wied. Ann. **41**, 42, 1890.

2) G. Magnanini, Rend. Acc. Lincei. **6**, 182, 1890; Zeitschr. physik. Ch. Ref. **6**, 371, 1890.

3) H. M. Goodwin, ibid. **13**, 577, 1894.

stante, die sich stets berechnen lässt, durch eine für das Metall charakteristische Konstante (seinen elektrolytischen Lösungsdruck nach Nernst), und die Kationkonzentration der Lösung, in der das Metall sich befindet.“

Chemische Energie und Spannung der galvanischen Elemente.

Nach den Untersuchungen von Joule ist, wie vorher mitgeteilt wurde, 1 Watt = 0,240 cal. Wir wissen nun aus den Berechnungen von Clausius³⁾, dass

$$W = \frac{1}{\mathcal{A}} I \cdot E = \frac{1}{\mathcal{A}} \frac{E^2}{R}$$

ist, wobei W die im Stromkreise erzeugte Wärme, \mathcal{A} das mechanische Wärme-Aequivalent, I die Stromintensität, E die elektromotorische Kraft, R der Widerstand ist. Die zweite Gleichung ergibt sich unter Benutzung des Ohm'schen Gesetzes, nach welchem ja

$$E = \frac{I}{R} \text{ ist.}$$

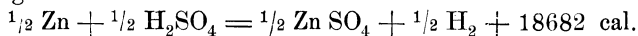
Aus der Gleichung $W = \frac{1}{\mathcal{A}} I \cdot E$ berechnet sich $IE = W\mathcal{A}$.

Hierbei ist IE die betreffende Arbeitsleistung in Watt (1 Watt = 1 Volt \times 1 Ampère). Setzen wir $\mathcal{A} = 1/0,240 = 4,167$ und $I = 1$ Amp., so ergibt sich für die Berechnung von E folgende Gleichung

$$E = 4,167 W,$$

wobei für W die für 1 Sek. Ampère zu verbrauchende Energie in cal. einzusetzen ist.

Nehmen wir als Beispiel zunächst das von Favre⁴⁾ geprüfte, welches die Wärmetönung betrifft, die bei der Bildung von Zinksulfat am Zink auftritt. Dieser Forscher bildete sich ein Element aus einer Platinplatte und einer Zinkplatte in 5 0/0 Schwefelsäure. Der chemische Vorgang war die Auflösung von Zink zu Zinksulfat. Hierbei gilt folgende Gleichung:



Favre beobachtete in dem Stromkreise eine Wärmeerzeugung von 18124 bis 18137 Wärmeeinheiten.

Es würden sich bei diesem Vorgange berechnen:

Für 33 g Zink werden frei 18444 cal.,

$$\begin{array}{ccccccc} & & & & & 18444 & \\ & & & & & \frac{18444}{33} & \\ \text{„} & 1 \text{ g} & \text{„} & \text{„} & \text{„} & & \text{„} \end{array}$$

1) Clausius, Pogg. Ann. **87**, 415, 1852; Abh. 2, Aufl. 2, S. 138.

2) Favre, Ann. de Chim et de Phys. (3), **40**, 293, 1854; Compt. rend. **47**, 599, 1858.

Vorgang.	Gramm-Kalorien.	Elektromotorische Kraft,	
		berechn.	beob.
Zn, HCl aq, AgCl aq	112840 — 58760 = 54080	1,08	1,06
Zn, H ₂ SO ₄ + 100 aq, HNO ₃ , Kohle	106090 — 10010 = 96080	1,92	1,86
Zn, H ₂ SO ₄ + 100 aq. + 100 aq, CrO ₃ + SO ₃ aq, Kohle	106090 — 6300 = 99790	1,99	1,85
Cu, H ₂ SO ₄ + 100 aq, HNO ₃ , Kohle	55960 — 10010 = 45950	0,92	0,88
Cu, H ₂ SO ₄ + 100 aq, HNO ₃ , + 7 aq, Kohle	55960 — 23280 = 32680	0,65	0,73
Fe, FeCl ₂ aq, Fe ₂ Cl ₆ aq, Kohle	99950 — 55520 = 44430	0,89	0,90.

Weitere Untersuchungen sind von Raoult¹⁾, Fr. Exner²⁾, F. Braun³⁾, A. Wright⁴⁾ mit C. Thompson⁵⁾, von W. Ostwald und W. Hittorf⁶⁾ angestellt worden. Dieselben sind ausführlich in G. Wiedemann's Lehre von der Elektrizität, Bd. II. 1026—1043 wiedergegeben. Als allgemeineres Resultat hat sich ergeben, dass häufiger die wirklich beobachtete elektromotorische Kraft hinter der aus den Wärmetönungen der chemischen Prozesse abgeleiteten zurückbleibt. Doch ist sie umgekehrt in gewissen Fällen grösser wie bei den Ketten PbAc₂ | CuAc₂; ZnSO₄ | FeSO₄; PbAc₂ | CuSO₄; CdCl₂ | CuCl₂; ZnBr₂ | CuBr₂; AgNO₃ | AuCl₃; ZnCl₂ | PtCl₄; CdCl₂ | PtCl₄; PbAc₂ | PtCl₄; AgNO₃ | PtCl₄ beobachtet worden.

Es finden also noch gewisse sekundäre Prozesse statt, über die wir wohl Vermuthungen anstellen können, deren zahlenmässige Wiedergabe und dementsprechendes Einsetzen in die Berechnung jedoch vorerst meist nicht möglich ist.

Eine besondere Beziehung ist jedoch durch die Untersuchungen von Helmholtz⁷⁾, Gibbs⁸⁾ und Duhem⁹⁾ aus theoretischen Betrachtungen abgeleitet worden, nachdem sich bereits vorher Hirn¹⁰⁾ und Braun (l. c.) mit denselben beschäftigt hatten. Es ergibt sich hieraus, dass

1) M. Raoult, Ann. de Chim. et Phys. (4), **2**, 354, 1864; (7), **4**, 392, 1865.

2) Fr. Exner, Wied. Ann. **6**, 348, 1879.

3) F. Braun, *ibid.* **5**, 182, 1878; **16**, 561, 1882; **17**, 593, 1882.

4) A. Wright, Phil. Mag. (5), **14**, 188, 1882; Wied. Ann. Beibl. **6**, 949, 1882.

5) A. Wright u. C. Thompson, Phil. Mag. (5), **19**, 1, 209, 1885; Wied. Ann. Beibl. **9**, 452, 1885.

6) W. Hittorf, Zeitschr. physik. Ch. **10**, 593, 1892.

7) H. v. Helmholtz, Berl. Monatsber. **1882**, 825.

8) W. Gibbs, (1873) Thermodynamik deutsch von Ostwald, 1892, 387.

9) Duhem, Electricité et Magnetisme 2. éd. **1**, 542.

10) Hirn, Exposition analytique expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur 3. ed. **2**, 348, 1876.

$$W_e = W_e + W_s,$$

$W_e =$ chemische Wärmetönung,
 $W_e =$ für elektromotorische Kraft verbrauchte Wärme,
 $W_s =$ für sekundäre Prozesse verbrauchte Wärme.

Helmholtz hat nun für W_s folgende Beziehungen abgeleitet unter Zugrundelegung des Temperaturkoefficienten dE/dT

$$W_s = -T \frac{dE}{dT}$$

oder in Calorien gemessen als W_σ

$$W_\sigma = -\frac{1}{R} T \frac{dE}{dT}.$$

„Hierdurch ist eine Beziehung der sekundären Wärme zur Aenderung der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur und auch der Aenderung der elektromotorischen Kraft bei Veränderung des Druckes zur Volumänderung gegeben.“

„Aus diesen Beziehungen folgt:

1. Ist die sekundäre Wärme W_σ positiv, also die chemische Wärme grösser als die Joule'sche, so vermindert sich die elektromotorische Kraft der Kette durch Steigerung der Temperatur. Sie wächst, wenn W_σ negativ, die chemische Wärme kleiner als die Joule'sche ist.

Sind beide Wärmen gleich, so ist die elektromotorische Kraft unabhängig von der Temperatur, Nur wenn $\frac{T dE}{dT} = 0$ ist, geht alle chemische Energie in Joule'sche Energie über; ausserdem ist die sekundäre Wärme Null.

2. Bedingen die Reaktionen in der Kette eine Volumvermehrung, so sinkt die elektromotorische Kraft bei gesteigertem Druck, bedingen sie eine Verminderung, so steigt sie. Ist keine Volumänderung vorhanden, so hat auch der Druck keinen Einfluss auf die elektromotorische Kraft.“

An Stelle der Gleichung von W_σ findet man auch häufiger dieselbe in folgender Form:

$$E_e = E_c + \varepsilon T \frac{d\pi}{dT},$$

worin E_e die elektrische Energie, E_c die chemische Energie, π das Potential und ε die in dem Element bewegte Elektrizitätsmenge bedeutet.

Diese theoretisch abgeleiteten Beziehungen zwischen sekundärer Wärme und Temperaturkoefficient sind durch die Untersuchungen von Czapski¹⁾ und besonders von H. Jahn²⁾ sowie von Crustschoff und Sidni-

1) Czapski, Wied. Ann. **21**, 209, 1884.

2) H. Jahn, Wied. Ann. **28**, 21, 491, 1886; **31**, 925, 1887; **37**, 403, 1889; **50**, 189, 1893.

koff¹⁾ bestätigt worden; von der Versuchen Jahn's seien noch nachstehend die Resultate wiedergegeben:

Elemente.	Elektromotorische Kraft E. 0° C. Volt.	Stromwärme. Kalorien.	Chem. Wärme Kalorien.	Temperatur- Koeffizient Volt.	Sekund. Wärme. Kalorien.	
					gefund.	berech.
1. Cu, CuSO ₄ + 100H ₂ O ZnSO ₄ + 100H ₂ O, Zn	1,0962	50,526	50,110	+ 0,000034(G)	- 0,416	- 0,428
2. Cu, Cu(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ aq Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ + 100H ₂ O, Pb	0,4764	21,960 (21,684(J))	16,523	+ 0,000385(G)	- 5,437	- 4,844
3. Ag, AgCl ZnCl ₂ + 100H ₂ O, Zn	1,0306	47,506 46,907(J)	52,170	- 0,000409(J)	+ 4,66	+ 5,148
4. Ag, AgCl ZnCl ₂ + 50H ₂ O, Zn	1,0171	46,896 46,293(J)	49,082	- 0,00021(J)	+ 2,186	+ 2,644
5. Ag, AgCl ZnCl ₂ + 25H ₂ O, Zn	0,9740	44,903 44,332(J)	47,147	- 0,000202(J)	+ 2,239	+ 2,540
6. Ag, AgBr ZnBr ₂ + 25H ₂ O, Zn	0,8409	38,772 38,276(J)	39,936	- 0,000106(J)	+ 1,164	+ 1,334
7. Ag ₂ , Ag ₂ (NO ₃) ₂ Pb(NO ₃) ₂ , Pb . . .	0,932	42,98	50,87	- 0,000632(J)	7,95	7,890
8. Ag ₂ , Ag ₂ (NO ₃) ₂ Cu(NO ₃) ₂ , Cu . . .	0,458	21,12	30,04	- 0,000708(J)	8,92	8,920

In der Tabelle bedeutet (G) Gockel²⁾, (J) Jahn. Die sekundäre Wärme setzt sich zusammen aus einem der Peltier-Wärme entsprechenden, sowie aus einem dem chemischen Vorgang an der Elektrode entsprechenden Theil. Untersuchungen von Gockel³⁾ ergaben deshalb auch keine Uebereinstimmung hinsichtlich der Grösse der Peltier- und der sekundären Wärme.

Berechnung der elektromotorischen Kraft des Clarkelementes.

Nachstehend sind die von E. Cohen⁵⁾ in betreff dieses Elementes ausgeführten Berechnungen wiedergegeben:

¹⁾ Crustschoff u. Sidnikoff, Compt. rend. **108**, 937, 1889; Wied. Ann. Beibl. **13**, 821, 1889.

²⁾ J. M. Lovén, Zeitschr. physik. Ch. **20**, 456, 1895.

³⁾ Gockel, Wied. Ann. **24**, 618, 1886; **33**, 10, 1888.

⁴⁾ E. Cohen, Zeitschr. physik. Ch. **34**, 62, 179, 1900; vgl. hierzu Kahle, Zeitschr. f. Instrkd. **12**, 117, 1892; **13**, 191, 293, 1893; Wied. Ann. **51**, 174, 203, 1894; **64**, 92.

a) „In erster Linie sei E_c (die chemische Energie) berechnet unter Zugrundelegung der elektrischen Messungen von Kahle, Jaeger und Wachsmuth, Callendar und Barnes und zwar für $T = 2910$, da die kalorischen Messungen, welche wir später benutzen werden, bei dieser Temperatur ausgeführt worden sind.

Die E. K. des Clarkelementes kann nach Kahle dargestellt werden durch folgende Gleichung:

$$E_t = E_{15} - 0,00119 (t - 15) - 0,000007 (t - 15)^2 \dots (1)$$

während Callendar und Barnes ihre Messungen in der folgenden Gleichung zum Ausdruck bringen:

$$E_t = E_{15} - 0,001200 (t - 15) - 0,0000062 (t - 15)^2 \dots (2)$$

Aus (1) ergibt sich:

$$\frac{dE}{dt} = - 0,00119 - 0,000014 (t - 15) \quad (1a)$$

$$\text{aus (2)} \quad \frac{dE}{dt} = - 0,00120 - 0,0000124 (t - 15) \quad (2a)$$

Die E. K. des Clarks bei 15^0 ist nach Jaeger und Kahle:
1,4328 Volt.

Berechnen wir nun bei 18^0 den Temperaturkoeffizient nach (1a) bzw. (2a), so ergibt sich:

$$\text{nach (1a):} \quad \left(\frac{dE}{dT} \right)_{T=291} = - 0,001232 \text{ Volt,}$$

$$\text{nach (2a):} \quad \left(\frac{dE}{dT} \right)_{T=291} = - 0,001237 \text{ Volt,}$$

Die E. K. des Clarkelementes bei $T = 271$ finden wir:

$$E_{291} = 1,4291 \text{ Volt.}$$

Setzen wir diese Werthe für E bzw. $\frac{dE}{dT}$ in der Gibbs- von

Helmholtz'schen Gleichung:

$$E = \frac{E_c}{n \varepsilon_0} + \frac{T dE}{dT}$$

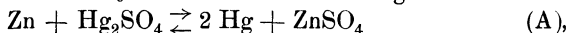
ein, und bringen nach Jahn's¹⁾ Messungen für 1 Volt-Ampère-Sek. 0,2362 Kalorien in Rechnung, so ist:

$$E_c = 2 \times 40745 = 814900 \text{ Kalorien.}$$

1898; Jaeger u. Wachsmuth, Elektrotech. Zeitschr. **15**, 507, 1894; Wied. Ann. **59**, 575, 1896; W. Jaeger, Elektrotech. Zeitschr. **18**, 647, 1897; Wied. Ann. **63**, 354, 1897; Jaeger u. Kahle, Zeitschr. f. Instrumkd. **18**, 161, 1898; Callendar u. Barnes, Proc. Roy. Soc. **62**, 117, 1897; Rep. Brit. Assoc. 1899, Sektion A. Phys. Rev. X. 202, 1900

1) H. Jahn, Wied. Ann. **25**, 49, 1885; Zeitschr. physik. Ch. **26**, 386, 1898.

b) „Berechnet man E_c nach der Gleichung:



so findet man:

$$E_c = \text{Bildungswärme } \text{ZnSO}_4 - \text{Bildungswärme } \text{Hg}_2\text{SO}_4.$$

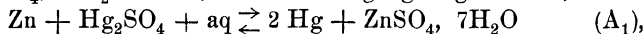
Die Bildungswärme ZnSO_4 hat Thomsen¹⁾ zu 230090 Kalorien bestimmt; diejenige des Hg_2SO_4 ist von Varet²⁾ auf zwei verschiedenen Wegen zu 175000 Kalorien bestimmt worden.

Aus diesen Zahlen ergibt sich:

$$E_c + 23090 - 175000 = 55090 \text{ cal.}$$

welcher Werth um nicht weniger als 26000 Kalorien von dem auf elektrischem Wege berechneten verschieden ist.

Zieht man, wie es auch von Mac Intosh geschah, in Rechnung, dass sich ZnSO_4 , 7 H_2O bildet, also der Vorgang folgender ist,



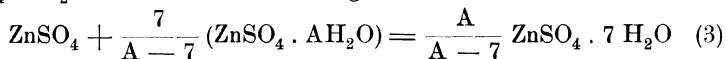
so findet man, dass nach Thomsen die Hydratationswärme des ZnSO_4 zu $\text{ZnSO}_4 - 7 \text{H}_2\text{O}$ 22690 Kalorien beträgt:

$$E_c = 252780 - 175000 = 77780 \text{ cal.}$$

welche Zahl noch um etwa 4000 Kalorien von der auf elektrischem Wege berechneten abweicht.“

c) „Nachdem gezeigt worden ist, dass die Gleichungen A und A' den Reaktionsmechanismus nicht darstellen, wollen wir untersuchen, welche Vorgänge thatsächlich im Elemente stattfinden:

Sind 2×96540 Coulomb durch das Element geflossen, so ist 1 Grammatom Zink in Lösung getreten. Dieses wird sich mit der äquivalenten Menge SO_4 aus Hg_2SO_4 zu ZnSO_4 verbinden. Das gebildete ZnSO_4 entzieht nun sofort der gesättigten Lösung von $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$, welche sich im Elemente befindet, Wasser und hydratisirt sich damit zu $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Diese Wasserentziehung wird stattfinden nach der Gleichung:



Hierin ist A die Anzahl Molekeln Wasser, welche sich bei der Temperatur t° , bei welcher das Element arbeitet, neben einer Molekel ZnSO_4 in der gesättigten Lösung des $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ befinden. Das gebildete $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ wird sich in der gesättigten Lösung des Elementes zu Boden setzen.

Die Wärmetönung im Elemente ist nun gleich dem Unterschiede der Bildungswärmen des ZnSO_4 und Hg_2SO_4 vermehrt um die Wärmetönung, welche den in Gleichung (3) dargestellten Vorgang begleitet. Diese letztere lässt sich im allgemeinen aus andern thermochemischen Daten berechnen.

1) Jul. Tomsen, Thermochem. Unters. III, 275 u. II, 245.

2) Varet, Ann. chim. phys. (7), 8, 1896; Berthelot, Thermochem. 2, 360, 1897.

Den Werth von A können wir den Löslichkeitsbestimmungen von Callendar und Barus¹⁾ und denjenigen von Cohen²⁾ entnehmen, welche vollständig übereinstimmende Ergebnisse geliefert haben. Diese Bestimmungen führen zu der Gleichung:

$$L = 41,80 + 0,522 t + 0,00496 t^2,$$

wo L die Anzahl Gramme $ZnSO_4$ angiebt, welche sich bei t° in 100 g Wasser lösen. Aus dieser Gleichung findet man bei $18^\circ A = 16,81$. Bei dieser Temperatur nimmt also Gleichung (3) folgende Form an:

$$ZnSO_4 + 0,713 (ZnSO_4 \cdot 16,81 H_2O) = 1,713 ZnSO_4 \cdot 7 H_2O.$$

Die Wärmetönung, welche bei dieser Reaktion stattfindet, können wir bestimmen, indem wir die Systeme links und rechts von dem Gleichheitszeichen in so viel Wasser lösen, bis an beiden Seiten die Endkonzentration $ZnSO_4, 400 H_2O$ erreicht ist. Wir finden in dieser Weise:

$$\text{Lösungswärme } ZnSO_4 - ZnSO_4, 400 H_2O = + 18430 \text{ cal.}^3)$$

Die Verdünnungswärme ($ZnSO_4, 16,81 H_2O$) — $ZnSO_4 \cdot 400 H_2O$ berechnen wir folgendermassen:

$$\text{Verdünnungswärme } ZnSO_4 \cdot 20 H_2O - ZnSO_4 \cdot 50 H_2O = + 318 \text{ cal.}^3)$$

$$\text{Verdünnungswärme } ZnSO_4, 16,81 H_2O - ZnSO_4 \cdot 20 H_2O = \frac{318}{20} \text{ cal.}$$

$$20 - 16,81 = + 33,8 \text{ cal.}$$

Dann die Verdünnungswärme

$$ZnSO_4 \cdot 20 H_2O - ZnSO_4 \cdot 200 H_2O = + 390 \text{ cal.}$$

(nach Thomsen 37)

und Verdünnungswärme

$$ZnSO_4, 200 H_2O - ZnSO_4, 400 H_2O = + 10 \text{ cal.}$$

(nach Thomsen 91),

so ist die gesuchte Verdünnungswärme

$$ZnSO_4, 16,81 H_2O - ZnSO_4, 400 H_2O = + 433,8 \text{ cal.}$$

Weiter ist die Lösungswärme:

$$ZnSO_4, 7 H_2O - ZnSO_4 \cdot 400 H_2O = - 4260 \text{ cal.}$$

(nach Thomsen 275).

Die Gleichung (3) ergiebt nun:

$$W = 18430 + 0,713 \times 433,8 + 1,713 \times 4260 = + 26037 \text{ cal.}$$

Die gesammte Wärmetönung E_c ist nun:

$$E_c = (230090 + 26037) - 175000 = 81127 \text{ cal.},$$

welcher Werth mit dem auf elektrischem Wege gefundenen 81490 cal. in sehr befriedigender Uebereinstimmung steht.“

1) Callendar u. Barus, Proc. Roy. Soc. **62**, 117, 1897.

2) E. Cohen, Verslagen de koninklijke Akad. van Wetensch. te Amsterdam. **1900**, 365.

3) Jul. Tomsen, l. c. III, 275, 90.

„Es versteht sich von selbst, dass wir dieses Resultat auch auf andere Weise darstellen können, und zwar durch Berechnung des Temperaturkoeffizienten nach der Gibbs- von Helmholtz'schen Gleichung und Vergleich dieser Zahl mit den direkt experimentell bestimmten.

Es ergibt sich dann:

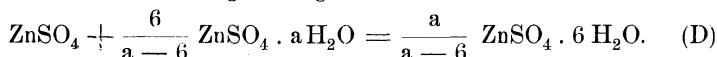
$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{291^{\circ}} = - \frac{8006}{291 \times 22782} = - \mathbf{0,001207} \text{ Volt,}$$

während experimentell gefunden wurde — **0,001235** Volt.

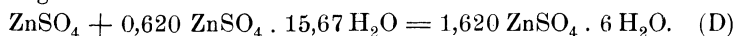
d) „Bis dahin haben wir nun den Fall betrachtet, welcher sich auf die Elemente bezieht, wie sie wohl in der Praxis am meisten zur Verwendung kommen, d. h. wenn der Bodenkörper $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ist.

Befindet sich aber das Element oberhalb 39° , der Umwandlungstemperatur des Salzes mit sieben Molekeln Krystallwasser, oder ist es, nachdem es oberhalb dieser Temperatur erwärmt gewesen ist, nach völliger Umwandlung des Bodenkörpers, unterhalb 39° abgekühlt worden, so haben wir ein Element, wo $\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ als Bodenkörper, zugegen ist.

Gleichartige Betrachtungen, wie die, welche oben entwickelt wurden führen dann zur Reaktionsgleichung:



Auch für dieses Element können wir E_c aus Jaeger's elektrischen Messungen berechnen und mit dem E_c -Werth vergleichen, welcher thermochemisch hergeleitet werden kann. Wir wollen die Rechnung für 15° ausführen. Bei dieser Temperatur ist $a = 15,67$. Gleichung (D) nimmt dann folgende Form an:



Mit Thomsen's Daten, wie oben weiterrechnend, findet man:

$$W = 18430 + 0,6020 \times 441 + 1,620 \times 843 = + 20069 \text{ cal.}$$

Die gesammte Wärmetönung in der Kette stellt sich dann auf:

$$E_c = (23090 + 20069) - 175000 = \mathbf{75159} \text{ cal.}$$

Nun gilt weiter für Jaeger's Messungen für die Kette, in welcher $\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ als Bodenkörper zugegen ist:

$$E_t = 1400 - 0,00102(t - 39) - 0,000004(t - 39)^2$$

also

$$E_{15^{\circ}} = 1,4225 \text{ Volt.}$$

Aus (3) ergibt sich:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{288^{\circ}} = - 0,00102 + 48 \times 0,000004 = - 0,000828 \text{ Volt,}$$

also wird:

$$E_c = 2(1,4225 + 288 \times 0,000828) 22782 = \mathbf{75677} \text{ cal.,}$$

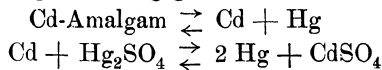
während die kalorischen Bestimmungen für $E_c = 75159$ cal. ergeben, welche Zahl mit ersterer in völliger Uebereinstimmung steht.“

Berechnung der elektromotorischen Kraft des Weston-Elementes.

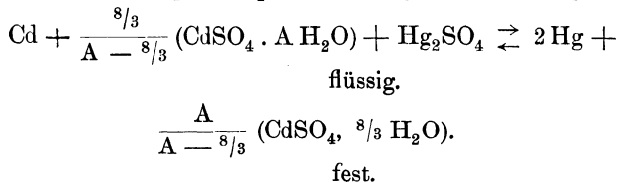
In den nach Weston genannten Kadmiumelementen haben wir es mit folgender Kombination zu thun:

Hg — Hg_2SO_4 — gesättigte Kadmiumsulfatlösung — Kadmiumamalgam 14,3 0/0.

Der Vorgang wird jedoch nach der Untersuchung von E. Cohen¹⁾, der sich dabei auf Messungen von Jaeger und Wachsmuth²⁾ stützte, durch folgende Gleichungen wiedergegeben:



oder unter Berücksichtigung des Lösungsvorganges und darauffolgender Ausscheidung von $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ durch folgende Gleichung:



Während Zink und Zinkamalgam nach den Untersuchungen von Lindeck³⁾ bzw. Hockin und Taylor⁴⁾ gegen die nämliche Zink-sulfatlösung dieselbe Potentialdifferenz zeigen, sobald die Menge des Zinks im Amalgam ein gewisses Minimum (etwa 2 0/0) überschreitet, verhält sich nach Jaeger's Versuchen das im Weston-Element benutzte Amalgam wesentlich anders als das Kadmium, wie folgende Tabelle zeigt:

Zusammensetzung der Amalgame.		E. K. gegen das Amalgam von 14,3 0/0 Cd.
0/0 Cd.	Cd:Hg.	Volt.
1	1:100	— 0,021
2	2:100	— 0,013
5	5,3:100	fast 0
10	11,1:100	0
11,4	12,9:100	0
13,0	15,0:100	0
14,3	16,7:100	0

} bis auf Hundertstel Millivolt.

1) E. Cohen, Zeitschr. physik. Ch. **34**, 612, 1900.

2) Jaeger, u. Wachsmuth, Wied. Ann. **59**, 575, 1896.

3) Lindeck, Wied. Ann. **35**, 311, 1888.

4) Hockin u. Taylor, Journ. Soc. Telegraph-Engineers **7**, 282, 1879.

Zusammensetzung der Amalgame.		E. K. gegen das Amalgam von 14,3 % Cd.	
% Cd.	Cd. : Hg.	Volt.	
15,5	18,2 : 100	0	bis + 0,001
20,0	25,0 : 100	+ 0,001	bis + 0,011
Cd-Amalgam	—	0	bis ca. + 0,044
Cd rein	—	+ 0,051.	

Hiernach setzt sich also die Wärmetönung im Weston-Element aus folgenden Einzelwerthen zusammen:

α) Es wird dem Kadmiumamalgam 1 Grammatom Cd entzogen (Wärmetönung W_1).

β) Das freigewordene Kadmium verbindet sich mit SO_4 des Hg_2SO_4 zu CdSO_4 (Wärmetönung W_2).

γ) Das gebildete CdSO_4 entzieht der gesättigten Kadmiumsulfatlösung des Elements Wasser und bildet $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$, welches sich in der gesättigten Lösung zu Boden setzt (Wärmetönung W_3).

W_2 ergibt sich als der Unterschied der Bildungswärme des CdSO_4 und Hg_2SO_4 zu $219900 - 175000 = 44900$ cal.

W_1 wurde von E. Cohen experimentell ermittelt und zu -5436 cal. bestimmt.

W_3 berechnet sich nach der Gleichung

$$\text{CdSO}_4 + \frac{\frac{8}{3}}{A - \frac{8}{3}} \text{CdSO}_4 \cdot A \cdot \text{H}_2\text{O} = \frac{A}{A - \frac{8}{3}} \text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}.$$

Der Werth von A (Löslichkeit in 100 g. H_2O) lässt sich aus den Löslichkeitsbestimmungen von Mylius und Funk¹⁾, sowie Kohnstamm und Cohen entnehmen. Bei 18° ist $A = 15,17$. Aus der obigen Gleichung wird dann

$$\text{CdSO}_4 + 0,212(\text{CdSO}_4 \cdot 15,17 \text{H}_2\text{O}) = 1,212 \text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}.$$

Lösen wir die Systeme zu beiden Seiten des Gleichheitszeichens in so viel Wasser, dass zu beiden Seiten die Endkonzentration CdSO_4 , $4\text{H}_2\text{O}$ erreicht wird, so lässt sich W_3 berechnen.

Aus noch nicht veröffentlichten Werthen von Holsboer liessen sich folgende Zahlen entnehmen:

Verdünnungswärme:

$\text{CdSO}_4 \cdot 13,6 \text{H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 30 \text{H}_2\text{O}$	= + 1034 cal.
$\text{CdSO}_4 \cdot 15,6 \text{H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 20,6 \text{H}_2\text{O}$	= + 405 „
$\text{CdSO}_4 \cdot 20,6 \text{H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 30,6 \text{H}_2\text{O}$	= + 285 „
$\text{CdSO}_4 \cdot 30,6 \text{H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 50,8 \text{H}_2\text{O}$	= + 231 „
$\text{CdSO}_4 \cdot 50 \text{H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 100 \text{H}_2\text{O}$	= + 220 „
$\text{CdSO}_4 \cdot 100 \text{H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 200 \text{H}_2\text{O}$	= + 171 „
$\text{CdSO}_4 \cdot 200 \text{H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O}$	= + 108 „

Hieraus ergibt sich die Verdünnungswärme von:

$$\text{CdSO}_4 \cdot 15,17 \text{ H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 20,6 \text{ H}_2\text{O} = \frac{405}{5} \cdot 0,43 + 405 = + 440 \text{ cal.}$$

$$\text{CdSO}_4 \cdot 20,6 \text{ H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 30,6 \text{ H}_2\text{O} = + 285 \text{ ,,}$$

$$\text{CdSO}_4 \cdot 30,6 \text{ H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 50 \text{ H}_2\text{O} = + 222 \text{ ,,}$$

$$\text{CdSO}_4 \cdot 50 \text{ H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 400 \text{ H}_2\text{O} = + 499 \text{ ,,}$$

$$\text{Verdünnungswärme } \text{CdSO}_4 \cdot 15,17 \text{ H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 400 \text{ H}_2\text{O} = + 1446 \text{ cal.}$$

Es ist nun ferner nach Thomsen, Thermoch. Unters. III 201, die Lösungswärme des

$$\text{CdSO}_4 - \text{CdSO}_4 \cdot 400 \text{ H}_2\text{O} = + 10740 \text{ cal.}$$

und die Lösungswärme des

$$\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{ H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 400 \text{ H}_2\text{O} = + 2660 \text{ cal.}$$

Dann ist also

$$W_3 = 10740 + 0,2112 \times 1446 - 1,212 \times 2660 = + 7832 \text{ cal.}$$

Hierbei ist 0,2112 die Anzahl Grammmoleküle, denen durch Wasseraufnahme des neugebildeten CdSO_4 Wasser entzogen wird, und 1,212 ist die Gesamtheit der sich ausscheidenden Moleküle $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{ H}_2\text{O}$.

$$E_c \text{ ist also} = W_1 + W_2 + W_3 = -5436 + (219900 - 175000) + 7822 = + 47286 \text{ cal.}$$

Jaeger und Wachsmuth geben folgende Temperaturgleichung:

$$E_t = 1,0186 - 0,000038(t - 20) - 0,00000065(t - 20)_2 \text{ Volt,}$$

also bei 18°

$$E = 1,0186 \text{ Volt}$$

$$\text{und } \left(\frac{dE}{dT_{18^\circ \text{ C.}}} \right) = -0,0000354 \text{ Volt}$$

und somit

$$E_c = + 47889 \text{ cal.}$$

Auch hier zeigt sich also wieder befriedigende Uebereinstimmung.

Versuche von Cohen¹⁾ ergaben ferner, dass das $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{ H}_2\text{O}$ bei 15° eine Änderung erleidet, er glaubt, dass deshalb das Weston-Element nicht unterhalb 15° als Normalelement benutzt werden darf; auch aus dem Grunde, dass das Kadmiumamalgam von $14,3\%$ unterhalb 23° metastabil ist. Die betreffende Formel von Jaeger und Wachsmuth soll deshalb nur zwischen 23 und 26° brauchbar sein. Dies wird jedoch, wie Jaeger und Lindeck²⁾ ausführen, durch die Erfahrung widerlegt. Auch verwenden sie neuerdings 13% iges Cd-Amalgam.

1) Cohen, Zeitsch. physik. Ch. **34**, 621, 1900.

2) W. Jaeger u. St. Lindeck, *ibid.* **35**, 98, 1900; vgl. auch H. T. Barnes, Journ. Phys. Chem. **4**, 339, 1900.

Gaselemente.

Die Ströme, welche durch mit Gasen beladene Elektroden, die sich in einer Flüssigkeit befinden, erzeugt werden, sind zuerst von Grove untersucht worden. Eine sogenannte Wasserstoff-Sauerstoffkette kann dadurch erzeugt werden, dass man durch zwei platinirte Platinbleche, die sich in verdünnter Schwefelsäure befinden, einen Strom durchgehen lässt. Die Anode belädt sich dann mit Sauerstoff, dem noch etwas Ozon beigemischt ist, und die Kathode mit Wasserstoff. Das Platiniren geschieht durch Abscheidung von Platinmohr aus einer Platinchloridlösung auf je einer Platinplatte als Kathode.

Ausser durch den elektrischen Strom lässt sich die Wasserstoff-Sauerstoffkette auch durch Einleiten von Wasserstoff bezw. Sauerstoff in die Flüssigkeit an je eine Elektrode herstellen. Bei Stromschluss geht die mit Wasserstoff beladene Elektrode zur Anode, die mit Sauerstoff beladene zur Kathode, d. h. der Strom fliesst also in der umgekehrten Richtung, als er sich vorher beim Laden der Elektrode bewegt hatte. Es ist also ein Polarisationsstrom, der dem ladenden Strom entgegenwirkt. Hat man als leitende Flüssigkeit Schwefelsäure, so wird an der Wasserstoffelektrode Sauerstoff und an der Sauerstoffelektrode Wasserstoff abgeschieden, die sich mit dem auf der Elektrode condensirten Gas zu Wasser vereinigen.

Hat man die Elektroden in Röhren mit den betreffenden Gasen stehen, so dass die unten offenen Röhren in die Flüssigkeit tauchen und immer neue Mengen Gas zur Verfügung stehen, so kann der Strom ziemlich konstant erhalten werden. Füllt man nur die Röhre mit Wasserstoff, so entsteht auch ein Strom, dessen Intensität jedoch bald abnimmt. Füllt man nur die Röhre mit Sauerstoff, so erhält man kaum einen Strom. Ozonhaltiger Sauerstoff wirkt etwas stärker, doch wird durch Zerstörung des Ozons durch den frei werdenden Wasserstoff die Wirkung desselben bald aufgehoben.

Je nach der Gasart, die auf dem Platin condensirt wird, erhält man eine verschiedene elektromotorische Wirksamkeit. Wie Grove gefunden hat, lassen sich die Gase in eine Spannungsreihe ordnen, derart, dass das mit jedem folgenden Körper beladene Platin elektropositiv gegen das mit dem vorhergehenden beladene ist:

„Platin mit Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Stickoxyd, Kohlensäure, Stickstoff, Metalle, die Wasser für sich nicht zersetzen, Platin mit Kampher, ätherische Oele, Aethylen, Aether, Alkohol, Schwefel, Phosphor, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Metalle, die Wasser für sich zersetzen.“

Nimmt man an Stelle des Platins ein anderes Metall, so ändert sich dies Verhältniss. So verhält sich eine Palladiumplatte in verdünnter Säure gegen Platin elektronegativer; tauchen beide in Wasserstoff, so ist letzteres elektropositiv.

Ausführliche Untersuchungen über die Gasketten sind von Schönbein, de la Rive, Beetz, Matteucci, Thoma, Buff, Peirce, Morley, Markovski, Alder Wright und C. Thompson, Mond und Langer u. s. w. ausgeführt worden (vergl. G. Wiedemann [l. c.]).

Nachstehend sei zunächst eine Tabelle von Beetz¹⁾ gegeben, bei der die elektromotorische Kraft einer Grove'schen Kette gleich 42 gesetzt ist (Grove: Daniell = 100:170,8), die aber infolge der sonstigen ungenauen Angaben eine Umrechnung nicht gut gestattet. Die elektromotorischen Kräfte waren in verdünnter Schwefelsäure:

		G = 42	D = 2
Platin in Sauerstoff	gegen Platin in Wasser	3,49	0,042
„ „ Wasserstoff	„ „ Sauerstoff	23,98	0,293
„ „ „	„ „ Wasser	20,48	
„ „ „	„ „ Kohlenoxyd	12,12	
„ „ Kohlenoxyd	„ „ Brom	16,37	
„ „ Wasserstoff	„ „ „	28,32	
„ „ Luft	„ „ Chlor	9,50	
„ „ Wasserstoff	„ „ „	30,25	
„ „ „	„ „ Luft	20,50	

Morley²⁾ fand folgende Resultate, bei denen D = 100 gesetzt ist und reines Wasser als Flüssigkeit angewendet wurde, und die von den von Beetz in verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Resultaten erheblich abweichen.

	gewöhnl. Temp.	75—78°.
H und O	87,4	82,8
H „ CO ₂	98,1	87,5
H „ NO	93,3	94,5
H „ N ₂ O	79,0	78,0
H „ H ₂ O	80,7	95,4
H „ CO	40,4	—

Es zeigt sich auch in dieser Tabelle, dass Erhöhung der Temperatur eine meist geringere Abnahme der elektromotorischen Kraft bewirkt.

Die Untersuchungen von Peirce³⁾ ergaben weiterhin, dass die Art der verwendeten Flüssigkeit von erheblichem Einfluss ist, was wir auch schon bei den von Beetz in verdünnter Schwefelsäure und von Morley in reinem Wasser angestellten Versuchen sahen.

Die Occlusion der Gase in den Metallen muss gewissermassen eine Ladung bewirken, infolge der gegenseitigen Beziehungen, sei es durch

¹⁾ Beetz, Pogg. Ann. **77**, 549, 1849; **90**, 42, 1853; **132**, 460 1867; Wied. Ann. **5**, 1, 1877.

²⁾ Morley, Phil. Mag. (5), **5**, 292, 1878.

³⁾ B. O. Peirce jun., Wied. Ann. **8**, 98, 1879.

Reibung oder eine andere ähnliche Ursache. Diese Reibung bewirkt eine Ansammlung oder besser eine Erregung der Elektronen, die je nach dem Grade der wirkenden Ursachen eine verschiedene Grösse erreichen kann.

Haben wir Platin-Wasserstoff gegenüber Platin in reinem ausgekochtem Wasser, so vertheilt sich die betreffende Erregung infolge der Wanderung von Wasserstoffatomen und Elektronen auf die beiden Elektroden; die Spannung zwischen beiden wird beseitigt, wobei ein Strom von der einen Elektrode zur andern geht.

Besondere Beachtung verdienen die Versuche von S. J. Smale¹⁾. Derselbe beobachtete folgende elektromotorische Kräfte:

Kombination.	Elektrolyt.	Elektromotorische Kraft		
		nach Smale.	Peirce.	Beetz.
Wasserstoff-Sauerstoff	Schwefelsäure	1,073	1,019	1,080
„ „	Salzsäure	0,878	—	—
„ „	Phosphorsäure	1,068	—	—
„ „	Essigsäure	1,028	—	—
„ „	Chloressigsäure	1,070	—	—
„ „	Natronlauge	1,084	—	—
„ „	Kalilauge	1,092	—	—
„ „	Chlorkalium	0,971	—	—
„ „	Chlornatrium	0,969	0,843	—
„ „	Kaliumsulfat	1,066	0,768	—
„ „	Natriumsulfat	1,065	0,768	—
Wasserstoff-Chlor	Chlorwasserstoff	1,429	1,50	1,43
„ „	Chlornatrium	1,578	1,53	—
„ „	Chlorkalium	1,589	1,53	—
Wasserstoff-Brom	Bromwasserstoff	1,111	—	—
Wasserstoff-Jod	Jodwasserstoff	0,530	—	—

Es ergibt sich also überall, wo Wasserstoff-Sauerstoff ohne Nebenreaktionen zur Wirkung kommt, bei Anwendung der geeigneten Elektroden eine elektromotorische Kraft von 1,07 Volt.

Diese Werthe vertheilen sich auf die einzelnen Elektroden folgendermassen:

Elektrolyt.	Werth der		
	Wasserstoff-Elektrode.	Sauerstoff-Elektrode.	Chlor-Elektrode.
H ₂ SO ₄	— 0,262	+ 0,811	—
HCl	— 0,271	+ 0,607	+ 1,158
n/10 HBr	— 0,218	+ 0,555	—

1) F. J. Smale, Zeitschr. physik. Ch. **14**, 602, 1894.

Elektrolyt.	Werth der		
	Wasserstoff- Elektrode.	Sauerstoff- Elektrode.	Chlor- Elektrode.
H_3PO_4	— 0,236	+ 0,832	—
CH_3COOH	— 0,161	+ 0,832	—
KCl	— 0,028	+ 0,943	+ 1,561
NaCl	— 0,030	+ 0,939	+ 1,548
Na_2SO_4	— 0,036	+ 1,029	—
K_2SO_4	— 0,034	+ 1,032	—
KOH	+ 1,070	+ 0,024	—
NaOH	+ 1,066	+ 0,018	—
NH_3	+ 1,107	—	—

Diese Werthe sind sämmtlich von dem mit 0,560 Volt angesetzten Werthe der Normalkalomelektrode abgeleitet.

„Von den allgemeinen Resultaten seien noch folgende erwähnt:

1. Die elektromotorische Kraft der Gaskette ist unabhängig von der Grösse und der Beschaffenheit der Elektroden, wenn diese unangreifbare sind.

2. Die elektromotorische Kraft der Gaskette ist unabhängig von der Natur und Koncentration des Elektrolyten, insofern sich bei Verwendung von Säuren, Basen und Salzen als Elektrolyte ein konstanter Werth von ungefähr 1,075 Volt ergab.

3. Die elektromotorische Kraft der Gaskette lässt sich in zwei Komponenten auflösen, die die an jedem der Pole herrschenden Potentiale darstellen. Es wurde versucht, die absoluten Werthe dieser Potentiale durch direkte Messung und nachfolgende Elimination der Kontaktelektrizität festzustellen.

4. Es wurde die Aenderung in der elektromotorischen Kraft mit steigender Temperatur gemessen und daraus der Temperaturkoeffizient bestimmt. Die Weiterentwicklung der Nernst'schen Formel für steigende Temperatur liess sich in dem folgenden allgemeinen Satze formuliren: Die Lösungstension ändert sich mit der Temperatur, und zwar nimmt sie mit steigender Temperatur, proportional der absoluten Temperatur, ab.“

In einer neuen Arbeit kommt E. Bose ¹⁾ zu folgendem Resultate bei seiner ausführlichen Untersuchung der Gasketten: „Die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase ist bedingt durch ihre Löslichkeit in den Elektrodenmetallen. Die im Metall gelösten Gase sind wegen der hohen dissociirenden Kraft der Metalle als ganz oder theilweise in Einzelatome dissociirt zu betrachten. Die Ionen einer elektromotorisch wirksamen Substanz sind als schon in der Elektrode vorgebildet an-

¹⁾ E. Bose, Zeitschr. physik. Ch. **34**, 701, 1900; **38**, 1, 1901; **39**, 114, 1902; vgl. auch Wilsmore, **35**, 291, 1900.

zusehen. Die elektrolytische Lösungstension ergibt sich alsdann als das Produkt aus dem osmotischen Druck dieser vorgebildeten Ionen und einem für jedes Lösungsmittel konstanten Faktor, den man am einfachsten als elektrolytischen Vertheilungskoeffizienten bezeichnet. Unter diesen Gesichtspunkten lässt sich die allgemeine Theorie der Gasketten, in denen Bildung des Lösungsmittels stattfindet, entwickeln.“

„Die Sättigung der Elektroden mit den Gasen ist ein ausserordentlich langsam verlaufender Diffusionsvorgang im Elektrodenmetall. Die Grove'sche Kette arbeitet reversibel, aber die elektromotorische Kraft derselben ist bei Anwendung von Gasen von Atmosphärendruck jedenfalls höher als angenommen wurde. (Bose findet im Maximum 1,1046 V direkt gemessen und beobachtete eine zeitliche Zunahme von 1,0900 bis 1,1242 in ca. 16 Tagen.)“

„Die saure und die alkalische Wasserstoff-Sauerstoffkette unterscheiden sich von einander durch den Ort der Wasserbildung, welche in dem sauren Elemente an der Sauerstoffelektrode, im alkalischen an der Wasserstoffelektrode stattfindet.“

„Der zweite Wasserzersetzungspunkt (von Glaser zu 1,67 Volt bestimmt) entspricht einem irreversibeln Vorgang, da ein und derselbe Vorgang nur einen einzigen Werth der maximalen Arbeit und also auch der elektromotorischen Kraft ergeben kann.“

Als Maximalzahl wird schliesslich 1,1542 Volt angesehen. Hieraus ergibt sich somit als wahrscheinlichster Werth bei 25° und 760 mm Druck

$$E_{25}^{760} = 1,1392 + 0,0150 \text{ Volt,}$$

welchem eine freie Bildungswärme des Wassers von

$$F = 52654 + 693 \text{ cal.}$$

entsprechen.

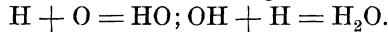
„Die Gaspolarisationen von Edelmetallen sind in weitaus den meisten Fällen keine durchgreifenden Sättigungen, sondern nur ziemlich oberflächliche Beladungen mit den betreffenden Gasen. An der Sauerstoffelektrode des Grove'schen Gaselementes haben wir ein Gleichgewicht zwischen Wasserstoffsperoxyd, Wasser und Sauerstoff. Diesem Wasserstoffsperoxyd kommt bei genügender Konzentration ein höheres Oxydationspotential zu als dem Sauerstoff von Atmosphärendruck entgegen dem gewöhnlichen Hydroperoxyd, welches das Oxydationspotential herabsetzt. Die Einstellung dieses Wasserstoffsperoxydgleichgewichtes erfolgt bei Zimmertemperatur sehr langsam; namentlich an glatten Elektroden hält sich das hohe durch anodische Polarisation bei kleinen Stromdichten erreichte Oxydationspotential monatelang.“

„Starke Temperaturerhöhung bedingt einen Umschlag des Potentials auf niedrige Werthe weit unter dem des reinen Sauerstoffs, also wahrscheinlich entsprechend einer Umwandlung einer Wasserstoffsperoxyd-

modifikation in die andere. Das Oxydationsmittel verwandelt sich in das Reduktionsmittel.“

„Durch die Betheiligung des H_2O_2 an den Vorgängen in der Gaskette wird die Theorie derselben, solange sich dieselbe nur auf Gleichgewichtszustände bezieht, nicht beeinflusst.“

Ich habe bereits in Band I S. 124 gezeigt, dass für die Gaskette Sauerstoff — Wasserstoff die Reaktion folgende ist:



Hierfür berechnen sich $\frac{542}{2}$ K (K = 100 cal.), während die von

Glaser gefundene elektromotorische Kraft von 1,08 V = $\frac{514}{2}$ K ist.

Legen wir den von Bose gefundenen Werth von 1,114 Volt. zu Grunde, so ergeben sich $1,1243 \cdot 96540 \cdot 0,24 = 26049 \text{ cal.} = \frac{522}{2}$ K.

Auch bei der Gaskette aus Chlor-Wasserstoff ergab sich annähernd Uebereinstimmung, nämlich für den Werth 1,42 V. von Beetz 328 K statt 351, berechnet aus der Bildungswärme von HCl.

E. Müller¹⁾ beobachtete folgende Werthe für diese Gaskette bei Anwendung von HCl:

Konc. der Säure	Gef.
N	1,3660 Volt.
N/10	1,4849 „
N/100	1,5460 „
N/1000	1,5868 „

Legt man den letzten Werth von 1,5868 V. der Berechnung zu Grunde, so ergeben sich 367,8 statt 351 K.

19. Einwirkung des elektrischen Stromes und der elektrischen Strahlung auf chemische Reaktionen.

Allgemeines. Im galvanischen Elemente finden unter gleichzeitiger Bildung von elektrischer Energie chemische Umsetzungen statt. Umgekehrt werden gewisse chemische Verbindungen, die Elektrolyte, durch den elektrischen Strom in ihre Ionen zerlegt. Dieselben können zu verschiedenen andern Reaktionen verwendet werden, so der elektrolytische Wasserstoff zu Reduktionen, der elektrolytische Sauerstoff zu Oxydationen sowie die elektrolytisch abgeschiedenen Halogene zu Halogenierungen u. s. w.

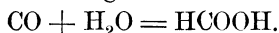
Weiterhin finden Bildungen von chemischen Verbindungen statt unter dem Einflusse des elektrischen Funkens, des elektrischen Bogenlichtes wie

¹⁾ E. Müller, Zeitschr. physik. Ch. **40**, 158, 1902.

bei Calciumcarbid, bei Fluor, bei Aluminium, Karborundum u. s. w. Hierbei findet speciell die durch den Lichtbogen erzeugte grosse Hitze ihre Anwendung. Als besonders geeignet ist bei diesen Umsetzungen der Moissan'sche Ofen zu betrachten.

Ueber chemische Synthesen mittels der dunklen elektrischen Entladung haben S. M. Losanitsch und M. Z. Jovitschitsch¹⁾ Untersuchungen angestellt. Während die dunkle elektrische Entladung neben der Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon noch eine Reihe von chemischen Veränderungen hervorbringt, die nach den vorliegenden Erfahrungen theils Zersetzungen, theils Polymerisationen entsprechen, werden hierdurch auch eine Reihe von Synthesen bedingt. Berthelot zeigt, dass die elektrische Entladung die Bildung von Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff bewirkt. Den von Berthelot verwendeten Ozonisorator bezw. Elektrisator benützten auch Losanitsch und Jovitschitsch. Sie verwendeten einen Strom von etwa 70 Volt und 3 bis 5 Amp., leiteten denselben durch einen grossen Ruhmkorff'schen Induktionsapparat, dessen Pole mit den Belegungen des Elektrisators verbunden waren und beobachteten nachstehende Synthesen:

Kohlenoxyd, in den mit Wasser angefeuchteten Apparat geleitet und nach Verdrängung der Luft dem Effluvium ausgesetzt, gab Ameisensäure entsprechend der Gleichung



Kohlenoxyd und Wasser geben Ameisensäure und Sauerstoff.

Kohlenoxyd und Wasserstoff bildeten Formaldehyd, der nach kurzer Zeit verschwand und Tröpfchen einer dicken Flüssigkeit bildete.

Kohlenoxyd und Wasserstoff gaben Ameisensäure; Kohlenoxyd und Methan lieferten Acetaldehyd, das in Aldol überging und sich weiter polymerisirte. Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff bildeten Thioformaldehyd, Kohlenoxyd und Ammoniak Formamid, Schwefelkohlenstoff und Wasserstoff bildeten das Monosulfid des Kohlenstoffs und Schwefelwasserstoff. Stickstoff und Wasserstoff gaben Ammoniumnitrit, eine Reaktion, die bereits Berthelot 1838 beschrieb. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe polymerisirten sich.

Untersuchungen über die chemische Wirkung elektrischer Schwingungen sind ausgeführt worden von A. de Hemptinne²⁾.

Nach den Untersuchungen von W. J. Russel³⁾ wirken auch andre Stoffe, ähnlich den Becquerel'schen Strahlen im Dunkeln auf die photographische Platte. Unter Anwendung verschieden langer Exposition

1) S. M. Losanitsch u. M. Z. Jovitschitsch, Ber. **30**, 135, 1897.

2) A. de Hemptinne, Zeitschr. physik. Ch. **22**, 358, 483, 1897; **25**, 284, 1898.

3) W. J. Russel, Proc. Roy. Soc. **61**, 424, 1897; Naturw. Rundsch. **12**, 595,

auf bestimmte empfindliche Platten wirkten die Metalle: Hg, Mg, Cd, Zn, Ni, Al, englisch Zinn, Löthmetall, Pb, Bi, Sn, Co und Sb; ferner zeigten eine Wirkung Copal, Dammar- und Kanadabalsam, verschiedene Gummiarten, verschiedene Holzarten, Stroh, Heu, Bambus, Wachstaffet, manche Arten von Zeitungspapier, Pillenschachteln und andere Gegenstände. Die von diesen Körpern ausgehenden Wirkungen wurden von manchen Substanzen, z. B. von Glas aufgehalten, während sie durch andere hindurchgingen.

In seinen experimentellen Untersuchungen der elektrochemischen Aktinometer stellt H. Rigollot¹⁾ folgende Tabelle auf über die Empfindlichkeitsmaxima der verschiedenen untersuchten Aktinometer:

Wellenlänge in μ .	Elektrode.
1,040	Schwefelsilber,
660	Schwefelzinn,
657	Kupferverbindungen mit Malachitgrün,
622	„ „ Methylviolett,
622	„ „ Cyanin,
614	„ „ Formylviolett,
588	„ „ löslichem Blau,
570	Bromkupfer,
560	Kupferverbindungen mit Safranin,
554	„ „ Eosin,
540	Kupferchlorür,
472	Kupferoxydul,
464	Schwefelkupfer,
460	Oxydirtes Zinn,
410	Kupferjodür,
410	Ultraviolettes Kupferfluorür.

Da die Maxima sehr ausgeprägt sind und die Aktinometer praktisch monochromatisch wirken, kann man mit Hilfe derselben photometrische Messungen machen, ohne dass man eine spektrale Zerlegung allzu sorgfältig vornimmt.

20. Beziehungen zwischen mechanischen Wirkungen und elektrischem Strom.

Von mechanischen Wirkungen des elektrischen Stromes ist bereits eine grosse Zahl bekannt geworden. Es seien ausser den bereits vorher erwähnten Zerstäubungserscheinungen folgende Beispiele gegeben:

¹⁾ H. Rigollot, Journ. de Phys. (3), 6, 520, 1897; Ref. Zeitschr. physik. Ch. 25, 188, 1898.

a) für Dielektrika;

Beim Elektrisieren einer Leydener Flasche wird ihr innerer Raum grösser. Vulkanisirter Kautschuk nimmt beim Elektrisieren an Länge zu, dasselbe gilt für Glas, Glimmer u. s. w., wobei sich auch zugleich die Elektrizität derselben ändert.

Auch das Volum der dielektrischen Flüssigkeiten wird beim Elektrisieren verändert, und zwar nimmt es fast immer zu.

Die Kohäsion bezw. die Kapillarität von Flüssigkeiten wird nicht beeinflusst.

b) für Leiter erster Klasse.

Schon Peltier hatte beobachtet, dass Drähte von Kupfer und Messing nach sehr langem Gebrauche für die Durchleitung des elektrischen Stromes brüchig werden. Auch soll die Zerreiassungsfestigkeit abnehmen, dagegen entsprechend den Veränderungen der Elasticität der Widerstand zunehmen. (Dufour u. Quintus Icilius). Die Versuche von Wertheim¹⁾ schienen dies vorerst zu bestätigen, doch haben weitere Untersuchungen ergeben, dass es anscheinend nur die betreffenden Temperaturänderungen sind, welche diese Veränderungen bewirken.

Bei den thermoelektrischen Strömen ist die Elasticität des Materials von ausserordentlichem Einfluss. So zeigen sich Thermostrome bei Herstellung einer Thermosäule aus gespannten und ungespannten Metall.

Unter Piezoelektricität versteht man die Elektrizitätserscheinungen, welche bei Krystallen auftreten, wenn man sie einem Drucke aussetzt. Dieselben schliessen sich eng an die Erscheinungen der Pyroelektricität²⁾.

21. Wechselwirkung zwischen Licht und Elektrizität.

Allgemeines.

Die Wechselbeziehungen zwischen Licht und Elektrizität sind insofern mannigfaltige, als der elektrische Strom durch die Wärmewirkungen, welche er in Leitern der Elektrizität erzeugt, dieselben bei entsprechendem Widerstande zum Glühen bringt. Auch die Nernstlampe, sowie das elektrische Bogenlicht sind hierher zu rechnen, weil auch beim letzteren neben der Funkenentladung glühende Kohlentheilchen die Aussendung von Lichtstrahlen verursachen.

¹⁾ Wertheim, Ann. de Chim. et de Phys. (3), **12**, 610, 1844; H. Streintz, Wien. Ber. (2), **67**, 323, 1873; Pogg. Ann. **150**, 368, 1873; F. Exner, Pogg. Ann. Ergänzbd. **7**, 431, 1876; Wied. Ann. **2**, 100, 1877.

²⁾ Vgl. hierzu E. Riecke u. W. Voigt, Wied. Ann. **45**, 523, 1892.

Ausserdem sind hier zu erwähnen die Funkenentladungen, die wir beim Blitz beobachten und in kleinerem Massstabe bei jedem Stromschluss oder jedem Oeffnen des Stromes beobachten können.

Weiterhin gehören hierher die Luminiscenzercheinungen, welche in Geissler'schen Röhren erzeugt werden, bei denen die in grosser Verdünnung vorhandenen Gasmoleküle zum Leuchten gebracht werden.

Dann sei auch noch der Drehung der Polarisationssebene des Lichts gedacht, die durch den Entladungsstrom der Leydener Batterie eintritt.

Die Wechselbeziehungen sind also sehr weitgehende, was in Anbetracht des Umstandes, dass wir es bei beiden mit besonders gearteten Aethererregungen, mit Bewegungen der Elektronen, zu thun haben, nicht Wunder nehmen kann.

Nicht verändert werden meist durch den Einfluss der elektrischen Ladung: der Brechungsexponent, die Drehung der Polarisationssebene des Lichtes, Dagegen tritt mitunter in festen Dielektrika, welche zwischen zwei entgegengesetzt elektrisirte Leiter gebracht werden, Doppelbrechung auf; auch kann der ordentliche oder ausserordentliche Strahl eines Nicols beim Durchgang durch ein elektrisirtes Dielektrikum verzögert oder beschleunigt werden, infolge der Wirkung der Kraftstrahlen. Kerr¹⁾ hat hierfür ein reichhaltiges Beobachtungsmaterial zusammengetragen; doch lassen sich hieraus keine allgemeinen Schlüsse ziehen.

Weitere Untersuchungen ergaben, dass „die Intensität der Wirkung oder die Differenz der Verzögerungen des ordentlichen oder ausserordentlichen Strahles in der Einheit der Dicke des Dielektrikums dem Quadrate der wirkenden elektrischen Kraft proportional ist.“

Das Licht hat die Eigenschaft, an elektrisch negativ geladenen Metallen Entladung hervorzurufen. J. J. Thomson hatte dies dadurch zu erklären versucht, dass er von der Annahme ausging, die Metalle ziehen die positive Elektrizität stärker an als das umgebende Dielektrikum und streben sich positiv zu laden; dies kann aber nicht stattfinden, wenn die negative Ladung des Metalls nicht entweichen kann. Wird nun der Leiter von ultraviolettem Lichte bestrahlt, so erfolgt Zerstäubung des Leiters und eine solche Aenderung der Luft in seiner Umgebung, dass sie eine negative Ladung aufnehmen kann; die Folge der Bestrahlung ist daher eine positiv elektrische Ladung der Metalle.

G. C. Schmidt²⁾ suchte diese Annahme zu prüfen, indem er folgerte, dass alsdann Körper, die eine stärkere Anziehung für die negative Elek-

¹⁾ Kerr, Phil. Mag. (5), **13**, 153 u. 248, 1882; **20**, 363, 1885; vgl. auch Röntgen, Wied. Ann. **10**, 77, 1880; Brongersma, *ibid.* **16**, 222, 1882.

²⁾ G. C. Schmidt, Wied. Ann. **62**, 407, 1897; vgl. auch O. Knoblauch, Zeitschr. physik. Ch. **29**, 527, 1899.

tricität besitzen, bei Belichtung die positive Ladung zerstreuen müssten. Als Substanzen, die im Lichte sich negativ laden, wählte er den Flusspath und das Selen, und mass an den Stellen der Oberfläche der Flusspathkrystalle, die im Lichte negative Elektrizität zeigen, die Zerstreung bei der Ladung mit positiver und negativer Elektrizität. Flusspath, der sich an den Ecken und besonders an frischen Bruchflächen stets positiv, in der Mitte dagegen negativ ladet, zerstreute an allen Stellen nur die negative Elektrizität. Auch am Selen, welches eine grosse Verwandtschaft zur negativen Elektrizität zeigt, fand nur eine Zerstreung der negativen Elektrizität statt, während die Zerstreung der positiven Elektrizität so klein war, dass sie nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Die Erklärung J. J. Thomson's ist also durch diese Versuche nicht bestätigt worden.

Photochemische Ströme.

Von E. Becquerel¹⁾ wurde beobachtet, dass bei ungleich belichteter, mit Chlorsilber überzogener Silberplatte in Salzsäure ein Strom fliesst, der von der unbestrahlten Platte als Kathode zur bestrahlten als Anode geht. Aehnlich verhalten sich die bis zum Braunwerden oxydirten Kupferplatten²⁾ in Kochsalzlösung. Auch hier wird der belichtete Pol Anode, und zwar steigt die elektromotorische Kraft bei Belichtung mit den einzelnen Farben des Spektrums von Roth bis Violett und fällt dann wieder innerhalb des ultravioletten Spektrums.

Weitere Untersuchungen haben ergeben, dass die Frage, welche Elektrode Anode oder Kathode wird, von den in der Lösung vorhandenen Salzen abhängig ist, und auch die Wirkung der einzelnen Strahlenarten ist eine entsprechend verschiedene.

Auch über die Aenderung der elektromotorischen Kraft des Selens beim Kontakt mit Wasser durch Bestrahlung sind Untersuchungen angestellt worden.³⁾ Es stellte sich heraus, dass das Selen im Dunkeln elektropositiv gegen Platin wird, bei Bestrahlung dagegen elektronegativ.

Wenn man zwei identische Metallplatten in eine Flüssigkeit stellt, die eine belichtet und die andere im Dunkeln hält, so findet man nach den Beobachtungen von Becquerel, dass zwischen beiden Platten eine Potentialdifferenz auftritt, die je nach den Versuchsbedingungen verschieden ist. H. Rigollot⁴⁾, der diese Untersuchungen über ein elektrochemisches Aktinometer weiter ausdehnte, fand bei verschiedenen Körpern folgende Resultate:

1) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. (3), **32**, 176, 1851.

2) Gouy u. Rigollot, Wied. Ann. Beibl. **12**, 681.

3) Sabine, ibid. **3**, 435.

4) H. Rigollot, Journ. de physique (3), **6**, 520, 1897.

Die Empfindlichkeit war am grössten für $\lambda = 1,04 \mu$ beim Schwefelsilberaktinometer, für $\lambda = 0,660 \mu$ beim Schwefelzinn, für $0,657 \mu$ bei Kupferverbindungen mit Malachitgrün gefärbt, für $0,622 \mu$ bei Kupferverbindungen mit Methylviolett gefärbt, für $0,620 \mu$ bei Kupferverbindungen mit Cyanin, für $0,614 \mu$ bei Kupferverbindungen mit Formylviolett, für $0,588 \mu$ bei Kupfer mit löslichem Blau, für $0,570 \mu$ bei Bromkupfer, für $0,560 \mu$ bei Kupfer mit Eosin, für $0,540 \mu$ bei Chlorkupfer, für $0,472 \mu$ bei Kupferoxyd, für $0,464 \mu$ bei Schwefelkupfer, für $0,460 \mu$ bei Zinnoxid, für $0,410 \mu$ bei Jodkupfer, für Ultraviolett bei Fluorkupfer.

Bei allen diesen Aktinometern hörte die von einer Belichtung erzeugte elektromotorische Kraft augenblicklich mit der Belichtung auf. Man ist in der Lage bei Intensitätsmessungen bestimmter Strahlenarten sich hierfür das empfindlichste Aktinometer auszusuchen.

Nach den Untersuchungen von E. Bose und H. Kochan¹⁾ zeigen längere Zeit anodisch polarisirte Goldelektroden deutliche Lichtempfindlichkeit, z. B. folgt das Potential der Elektrode deutlich dem Verlauf der Tageshelligkeit. Es wirken erniedrigend auf das Oxydationspotential der Elektrode: Kohlenlichtbogen, Magnesiumbandlampe, Quecksilberlichtbogen, Auerbrenner, Quecksilberlichtbogen mit Kaliumpermanganatlösung davor (reines intensives Violett, weiterhin Spektralviolett); erhöhend wirken Bogenlicht mit rother Scheibe davor (das ganze Spektralroth), Quecksilberlichtbogen desgleichen (aber sehr lichtschwach), Bogenlicht mit rother und gelber Scheibe (lichtschwächer als 10, aber nur schmales Bereich des inneren sichtbaren Roth), Lithiumflamme, Lichtbogen mit alkoholischer Jodlösung davor (fast undurchsichtig, nur Spuren des äussersten sichtbaren Roths), Spektralroth.

Keine Einwirkung zeigt: Quecksilberlichtbogen mit gelber Glasscheibe davor (nur die grünen und orangefarbenen Linien des Bogens), Kohlenbogen oder Magnesiumlicht mit grüner Glasscheibe (das grüne Bereich des Spektrums sehr rein, Natriumflamme, entleuchtete Bunsenflamme.

Erzeugung von Lichterscheinungen.

H. Kauffmann²⁾ fand folgende Resultate bei Einwirkung von Tesla-Strömen auf organische Verbindungen.

Die auftretenden Lichterscheinungen besitzen einen ausgeprägt konstitutiven Charakter.

Mit violetter Farbe leuchten Kohlenwasserstoffe, Phenole, Aniline, Amidophenole.

1) E. Bose u. H. Kochan, Zeitschr. physik. Ch. **38**, 28, 1901.

2) H. Kauffmann, Ber. **33**, 1725, 1900.

Das Leuchtvermögen wird verringert durch die Acetylgruppe, die Benzylidengruppe, die Nitrogruppe, Chlor, Brom, die Karboxylgruppe. Nitrokörper leuchten nicht. Von den acetylierten Körpern bildet eine Ausnahme die Acetylverbindung des Dimethyl-p-phenyldiamins sowie p-Phenetidin.

Die Chinone leuchten nicht, ebenso vermögen gefärbte Benzolderivate nicht zu leuchten. Auxochrome Gruppen erhöhen das Leuchtvermögen, chromophore erniedrigen es. Auxochrome rufen das Leuchten hervor. Chromophore nicht.

Die Leukoverbindungen der Farbstoffe sind zu den leuchtenden Substanzen zu zählen.

Den Zustand, den der Benzolkern beim Leuchten annimmt, bezeichnet **Kauffmann** als X-Zustand.

M. W. Hoffmann¹⁾ beobachtete Thermoluminescenz bei der Mischung $\text{CaSO}_4 + 5\% \text{MnSO}_4$, die durch die **Wiedemann'schen** Entladungstrahlen hervorgerufen wurden. **J. J. Borgmann** und **Soumguine**²⁾ machten die Beobachtung mit den Röntgen- und den Becquerel-Strahlen an derselben Salzmischung, wobei ebenfalls Thermoluminescenz auftrat.

1) **M. W. Hoffmann**, Wied. Ann. **60**, 269, 1897.

2) **J. J. Borgmann**, Compt. rend. **124**, 895, 1897.

VII.

Der Magnetismus in seinem Verhältniss zu Zustandsänderungen und Reaktionen.

Allgemeines.

Der Einfluss des Magnetismus, einer eigentlich viel auffälligeren Erscheinung als es die Elektrizität ist, bezieht sich im allgemeinen auf die wenigen magnetisirbaren Elemente und die Zustandsänderungen, welche in diesen durch ihn bewirkt werden. Ausserdem kommen noch die Wirkungen in Betracht, welche er auf die Drehung der Polarisationssebene durch unter gewöhnlichen Umständen nicht optisch aktive Verbindungen ausübt. Ebenso sind noch von hervorragender Wichtigkeit die Entstehung elektrodynamischer Ströme, welche durch die magnetischen Kraftlinien erzeugt werden.

Als Einheit des Magnetismus betrachtet man diejenige Menge desselben, welche auf eine gleich grosse Menge des gleichen Magnetismus in der Einheit der Entfernung eine Abstossung ausübt, die gleich der Wirkung der beschleunigenden Kraft Eins auf die Masse Eins ist.

Das magnetische Moment eines Theilchens ist das Produkt der in ihm getrennten magnetischen Massen mit dem Abstände, um den sie von einander entfernt worden sind.

Unter magnetischer Suszeptibilität versteht man die durch die Stärke des Magnetfeldes dividirte Magnetisirungsintensität.

Nach der herrschenden Ansicht über den Magnetismus sind die betreffenden Molekeln mit bestimmtem positiven und negativen Magnetismus beladen oder von elektrischen Molekularströmen durchflossen. Die sog. Molekularmagneten sind für gewöhnlich in beliebigen Richtungen orientirt und werden im Magnetfelde beim Magnetisiren gleichmässig gerichtet. Aus dieser bestimmten Orientirung kehren die Molekularmagnete wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurück, oder, wenn die Körper Koërcitiv-

kraft besitzen, behalten sie einen Theil ihres Magnetismus und werden permanente Magnete.

Mechanische Veränderungen, die beim Magnetisiren auftreten, sind zuerst von Joule aufgefunden worden, indem er zeigte, dass ein Stab aus weichem Eisen sich in der Richtung der Magnetisirung verlängert und in der Querrichtung verkürzt, so dass sein Volum ungeändert bleibt. Hurmuzescu¹⁾ stellte Versuche mit Eisensalzlösungen an und fand, dass deren Volum beim Magnetisiren kleiner wird. Aehnliches war bereits von Quincke 1885 beobachtet worden.

Magnetisches Eisen zeigt einen etwas grösseren elektrischen Widerstand als nicht elektrisches; bei Kupfer konnte aber ein solcher Unterschied nicht beobachtet werden. Lösungen von Eisensalzen haben sich hierbei ebenfalls indifferent gezeigt.

Ira Remsen entdeckte im Jahre 1881, dass in einem auf einem Magneten stehenden Gefässe aus Eisenblech das Kupfer einer Kupfersulfatlösung nicht gleichmässig, sondern längs bestimmter magnetischen Linien sich niederschlägt, welche den gleichen Magnetisirungen entsprechen. Auch wurde das magnetisirte Eisen weniger stark von der Lösung angegriffen als das nicht magnetisirte. Weitere Versuche über das elektromotorische Verhalten magnetischer und nicht magnetischer Substanzen haben unzweideutige Resultate nicht gegeben.

Hurmuzescu folgert aus seinen Versuchen: Wenn zwei Elektroden, die einander möglichst ähnlich und aus derselben magnetischen Substanz sind, in Flüssigkeit getaucht werden, welche sie angreifen kann, so entsteht beim Magnetisiren eine elektromotorische Kraft, für welche man einen einfachen Ausdruck erhält, wenn man auch den magnetischen Zustand des Eisensalzes in der Flüssigkeit berücksichtigt. Hat man den Versuch so angeordnet, dass man den magnetischen Zustand der Flüssigkeit vor der Elektrode vernachlässigen darf, so ist die stärker magnetisirte Elektrode positiv gegen die schwächer magnetisirte beim Eisen und Nickel und negativ beim Wismuth. Die experimentell zwischen der elektromotorischen Kraft und dem Magnetfelde gefundene Beziehung wird graphisch durch eine Kurve wiedergegeben, welche eine gewisse Verwandtschaft zur Magnetisirungskurve besitzt.

1. Paramagnetismus und Diamagnetismus.

Unter diamagnetischen Körpern versteht man solche, die sich entgegengesetzt wie Eisen verhalten, d. h. nicht durch den Magneten angezogen, sondern abgestossen werden. Eisen, Nickel, Kobalt sind para-

¹⁾ Hurmuzescu, Arch. sciences phys. natur. (4), 4, 431, 540, 1897; 5, 27, 1898; Naturw. Rundsch. 13, 233, 1898.

magnetische Körper, Wismuth ist ein diamagnetischer Körper; Kupfer und Zink sind es im geringeren Grade, ebenso Steinöl, Olivenöl, Nelkenöl.

G. Wiedemann giebt in seiner „Lehre von der Elektrizität“, Bd. III, S. 913, folgende Anordnung:

„In absteigender Linie magnetisch sind:

Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Chrom, Cer.

In aufsteigender Linie diamagnetisch sind:

Wolfram,	Arsen,	Blei,	Zink,
Iridium,	Gold,	Quecksilber,	Antimon,
Rhodium,	Kupfer,	Kadmium,	Wismuth,
Uran,	Silber,	Zinn.	

Sehr stark diamagnetisch ist Tellur, ebenso auch Schwefel, Selen und auch Thallium. Schwach diamagnetisch sind Niobium, Tantal.“

Die magnetischen Eigenschaften der Elemente giebt St. Meyer¹⁾ wieder, wobei die paramagnetischen Elemente mit einem +, die diamagnetischen mit einem — versehen sind.

Li —	Be +	B +	C —	N ?	O +	F ?	Fe + +
Na —	Mg —	Al +	Si +	P —	S —	Cl ?	Co + +
K —	Ca —	Se —	Ti +	V +	Cr + +	Mn + +	Ni + +
Cu —	Zn —	Ga ?	Ge —	As ?	Se —	Br —	Ru +
Rb —	Sr —	Jn — ?	Zr —	Nb +	Mo +	J —	Rh +
Ag —	Cd —	La —	Sn +	Sb —	Te —	—	Pd +
Cs —	Ba —	Yb ?	Ce +	Di +	Sa +	—	Os +
Au —	Hg —	Tl —	Pb —	Ta +	W +	—	Jr +
			Th +	Bi —	U +	—	Pt +

Die betreffenden Regelmässigkeiten sind leicht erkennbar.

Ueber Magnetisirungszahlen anorganischer Verbindungen hat St. Meyer²⁾ ebenfalls ausführliche Beobachtungen angestellt. Dieselben haben zu folgenden Resultaten geführt.

1. Die Verbindungen aus zwei diamagnetischen Elementen sind immer diamagnetisch. Bisher erhaltene abweichende Resultate (besonders bei Kupferverbindungen) lassen sich auf Verunreinigungen zurückführen. Verbindungen zweier paramagnetischer Substanzen sind in der Regel gleichfalls paramagnetisch, doch kann bei schwach magnetischen Elementen auch der Diamagnetismus entstehen.

2. Es giebt ausser der Gruppe Cr, Mn, Fe, Co, Ni eine Reihe sehr stark paramagnetischer Elemente und zwar: La, Ce, Pr, Nd, Yb, Sa, Gd, Er, die in aufsteigender Linie stärker werden. In analogen

1) St. Meyer, Wien. Akad. Sitzber. 108, März, 1899.

2) St. Meyer, Wien. Akad. Anz. 1899, 223; Drude's Ann. 1, 664, 1900; vgl. auch G. Jäger u. St. Meyer, ibid. 1898, 107.

Verbindungen sind die letzteren Elemente, von Praseodym angefangen, ebenso stark oder stärker magnetisch als diejenigen der erstgenannten Gruppe. Erbium, das den Höhepunkt erreicht, ist im Er_2O_3 etwa viermal so stark magnetisch als Eisen im Fe_2O_3 .

3. Bei den Halogenverbindungen lassen sich Gesetzmässigkeiten feststellen. Der Diamagnetismus wächst regelmässig nach einer einfachen Zahlenbeziehung mit steigendem Atomgewicht des Halogens. Bei gleichem Halogen wächst umgekehrt der Diamagnetismus der Alkalien mit dem Atomgewicht in bestimmter Weise.

4. Sauerstoff verhält sich in den Oxyden wie ein diamagnetischer Körper. Je mehr Einheiten O auf eine Einheit des Metalles kommen, desto stärker wird die Susceptibilität herabgedrückt.

5. Krystallwasser wird bezüglich seiner magnetischen Eigenschaft nicht einfach addirt, sondern sein Diamagnetismus in der Verbindung scheinbar geschwächt, was sich unter Annahme chemischer Gebundenheit dieses Wassers erklärt.

6. Ausser bei Fe_2O_3 erwies sich die Susceptibilität sämtlicher untersuchten, auch stark magnetischen Verbindungen als unabhängig von der Feldstärke zwischen 6000 und 10000 C. G. S.

7. Es lässt sich eine Abhängigkeit des k (Magnetisirbarkeit) der Elemente vom Atomvolumen konstatiren. Die stark magnetischen Substanzen stehen im Minimum und dem diesem vorangehenden Theile des absteigenden Astes der Kurve Atomvolumen-Atomgewicht. Die 1., 3., 5., 7. (?) Gruppe ist stärker paramagnetisch als die 2., 4., 6.

8. Die magnetischen Einheiten weisen im periodischen Systeme darauf hin, dass das Atomgewicht des Neodym, entsprechend den neueren Angaben, grösser ist als das von Praseodym und dasjenige von Kobalt, entgegen den neueren Bestimmungen, kleiner als das von Nickel sein sollte. Ferner lässt sich annehmen, dass, wenn die Resultate nicht durch Verunreinigungen beeinflusst werden, Polonium und Radium, die sich paramagnetisch zeigten, an einen Ort geringen Atomvolumens, etwa zwischen 180 und 190 oder von 230 aufwärts einzureihen wären.

„Der Magnetismus der Gase ist schwierig zu untersuchen, da die festen Hüllen, in welche man sie einschliesst, gewöhnlich so stark vom Magnete beeinflusst werden, dass die Einwirkung auf die Gase selbst völlig verschwindet. Eigentlich müsste man den Magnetismus der Gase im luftleeren Raume bestimmen. In der Luft selbst oder in anderen Gasen ergibt sich nur, ob ein Gas magnetischer oder weniger magnetisch als dieselbe ist. Dies letztere Verhalten hat Faraday¹⁾ in folgender sinnreichen Weise dargelegt. Die Gase strömten durch ein förmiges Rohr in einen vertikalen Strom zwischen die Pole des Magnetes. Das

1) M. Faraday, Phil. Mag. (3), **31**, 401, 1897.

Rohr hatte seine Oeffnung oberhalb und war unter den Magnetpolen aufgestellt, wenn das Gas leichter als die umgebende Luft war; im entgegengesetzten Falle war es über den Magnetpolen mit seiner Oeffnung nach unten aufgestellt. In dieselbe wurde ein kleines, mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtetes Löschpapier gelegt. Seiner Oeffnung gegenüber waren auf einem Gestell drei kleine parallele, fingerdicke Glasröhrchen aufgestellt, das eine in der axialen Ebene, die beiden anderen an jeder Seite derselben. In dies Röhrchen waren mit Ammoniakflüssigkeit getränkte Streifen von Fliesspapier eingelegt. Der ganze Apparat war zur Vermeidung der Luftströmungen mit einem aus Wachspapier und Glimmerplatten zusammengesetzten Kästchen bedeckt.“

„Strömen die Gase ohne Einwirkung des Magnets aus, so gelangen sie in die mittlere Röhrchen. Wirkt der Magnet, so wird der Gasstrom aus seiner Richtung abgelenkt und gelangt in die eine oder andere seitliche Röhrchen, je nachdem er vom Magnet angezogen oder abgestossen wird. Lässt man z. B. Wasserstoff gerade in der Mitte unter den Magnetpolen austreten, so theilt sich der Strom in zwei Theile, die, wie die Zinken einer Stimmgabel, sich zu beiden Seiten der Magnetpole in die Aequatorialebene erheben.“

„Bei gefärbten Gasen, Jod- und Bromdampf, salpetriger Säure, verdichtetem Wasserdampf, sieht man schon an der Richtung des Gasstromes ohne weiteres, ob die Gase magnetischer oder diamagnetischer sind, als das umgebende Medium.“

„Mittels dieser Methode fand sich in der Luft magnetisch: Sauerstoffgas. Dieses magnetische Verhalten des Sauerstoffgases kann man auch nachweisen, indem man eine wohl ausgeglühte Kohle, welche sich zwischen den Magnetpolen in äquatorischer Lage einstellt, in Sauerstoffgas eintaucht. Der absorbirte Sauerstoff bewirkt dann, dass sie sich axial einstellt.“

„Weniger magnetisch als die Luft, oder diamagnetisch verhalten sich in derselben: Stickstoff (schwach), Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Stickoxydul, Stickoxyd (sehr schwach), Chlor, Brom- und Joddampf, Cyan, Wasserstoff (stark), ölbildendes Gas, Steinkohlengas, schweflige Säure, Chlor- und Jodwasserstoff, Fluorsilicium, Ammoniakgas, nach Plücker auch Quecksilberdampf, welcher mit condensirtem Quecksilber, und Wasserdampf, der mit condensirten Wassertröpfchen gemengt ist.“

„Wurde der die Magnete einschliessende Kasten statt mit Luft mit Kohlendioxyd gefüllt, so waren in ihr magnetisch: Sauerstoff, Stickoxyd, Luft, diamagnetisch: die übrigen Gase, auch Kohlenoxyd.“

„In Steinkohlengas waren magnetisch: Sauerstoff, Luft (schwach); diamagnetisch: die andern Gase; in Wasserstoff magnetisch: Luft, Sauerstoff, Stickoxyd; diamagnetisch: die andern Gase, namentlich Stickstoff, Stickoxydul, ölbildendes Gas.“

Von besonderem Interesse ist noch das diamagnetische Verhalten der Flamme und des Rauches. Bringt man die Flamme in geeignete Nähe der Magnetpole, so zeigt sich eine deutliche Ablenkung, die um so grösser erscheint, je höher die Temperatur der die Kraftlinien des Magneten treffenden Flammengase ist. In allen Fällen findet eine Abstossung der Flamme durch den Magneten statt.

Aus den Versuchen, die von J. Dewar und J. A. Fleming¹⁾ über die im magnetisirten Eisen und Stahl durch die Temperatur der flüssigen Luft hervorgerufenen Aenderungen ausgeführt wurden, ergab sich folgendes:

1. Eine plötzliche Abkühlung auf die Temperatur der flüssigen Luft vermindert das magnetische Moment kurzer, aus vielen Stahlvarietäten hergestellten Magnete, vorausgesetzt, dass sie ursprünglich in einem starken Felde magnetisirt worden sind.

2. Diese anfängliche Abnahme findet sich sowohl beim gehärteten Stahl, der grosse Koërcitivkraft hat, als auch im weichen oder ausgeglühten Zustande dieser Stahlsorten und ist besonders auffallend bei dem 19⁰/oigen Nickelstahl.

3. In den meisten bisher untersuchten Fällen bestand die Wirkung der Abkühlung der Magnete auf -185° C. in einer temporären Zunahme des magnetischen Moments, nachdem der Zustand permanenter Magnetisirung erreicht worden war.

4. Ausnahmen von dieser Regel machte der Nickelstahl mit 19 bis 25⁰/o Ni; in ihm nahm das magnetische Moment immer durch Abkühlung auf -185° temporär ab, nachdem der bleibende magnetische Zustand erreicht worden war. Für den 19⁰/oigen Nickelstahlmagnet, dessen magnetisches Moment beim Erwärmen von -185° auf $+5^{\circ}$ zunimmt, der aber bei hohen Temperaturen sein magnetisches Moment verliert, wurde das Maximum des Moments aufgesucht und zwischen 30° und 56° liegend gefunden; bei der ersten Abkühlung gab Chromstahl keine Verminderung, sondern eine schwache Steigerung des Moments.

Es ist also von grossem Einfluss, in welchem Medium die betreffenden Körper sich befinden. Diesbezügliche Versuche von Plücker²⁾, sowie von E. Becquerel³⁾ haben folgende Gesetzmässigkeit ergeben:

„Die Anziehung oder Abstossung eines magnetischen oder diamagnetischen Körpers durch den Magneten ändert sich also beim Einsenken in eine Flüssigkeit um ebensoviel, wie die

1) J. Dewar u. J. A. Fleming, Proc. Roy. Soc. **60**, 57 u. 81, 1896; Naturw. Rundsch. **11**, 667, 1896.

2) Plücker, Pogg. Ann. **77**, 578, 1849.

3) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. (3), **28**, 283, 1850.

diamagnetische Abstossung oder magnetische Anziehung des verdrängten Theiles der Flüssigkeit beträgt.“

Erklärung der diamagnetischen Erscheinungen.

Eine Erklärung der diamagnetischen Erscheinungen ist von Faraday gegeben worden, wonach in den diamagnetischen Körpern, ganz ebenso wie in den magnetischen, durch einen benachbarten Magnetpol eine temporäre magnetische Polarität hervorgerufen wurde, welche in den diamagnetischen Körpern der Polarität der magnetischen Körper entgegengesetzt gerichtet wäre. Versuche von W. Weber, Poggendorff, Tyndall, Christie, Arndtsen, v. Quintus Jecilius u. s. w. bestätigten diese Erklärung nicht. Dagegen wurde von E. Becquerel eine haltbarere Erklärung gegeben, nach der alle Körper ferromagnetisch sind, nur in verschiedenem Grade und die Umgebung ist es, welche die Erscheinung des Diamagnetismus bedingt, indem das magnetische Moment des Körpers gleich ist dem ihm durch magnetische Polarisirung ertheilten Moment weniger dem in gleicher Weise dem von ihm verdrängten Medium ertheilten magnetischen Moment.

„Nach dieser Ansicht müsste z. B. Wismuth weniger, Eisen stärker magnetisch sein als der leere Raum. Letzterer müsste in der Reihe der Körper eine bestimmte Stelle einnehmen, die ihm durch besondere magnetische Eigenschaften des den leeren Raum erfüllenden Aethers angewiesen wäre.“

Weiterhin hat sich noch ergeben, dass die Grösse des magnetischen Momentes, welches durch die äusseren Kräfte in den diamagnetischen, wie in den magnetischen Körpern erzeugt wird, innerhalb gewisser Grenzen der magnetisirenden Kraft proportional ist und bei allen Körpern wie beim Eisen sich schueller oder langsamer einem Maximum nähert.

Für den Diamagnetismus gleicher Volumina verschiedener Substanzen fand E. Becquerel¹⁾ folgende Werthe, die mit der Drehwaage beobachtet wurden.

Wasser	— 10,0,	Selen	— 16,52.
Zink käuf.	— 2,5,	Wismuth	— 217,60,
Wachs weisses	— 5,68,	Alkohol absol.	— 7,89,
Schwefel	— 11,37,	Schwefelkohlenstoff	— 13,30,
Blei käuf.	— 15,28,	Konc. Lösung von FeCl ₂	— 658,13.
Phosphor	— 16,39,		

1) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. (3), **44**, 223, 1855; (3), **28**, 313, 1850; vgl. auch E. Becquerel, (5), **12**, 5, 1877; Wied. Ann. Beibl. **1**, 627, 1877.

Magnetische Hysterisis.

Unter magnetischer Hysterisis wird der Verlust an Arbeit verstanden, den man hat, wenn man Eisen magnetisirt und alsdann wieder entmagnetisirt. Diese verlorene Energie findet sich als Wärme wieder.

Auch eine elektrische Hysterisis konnte beobachtet werden, indem ein Kondensator sich erwärmt, wenn er wechselnden Ladungen und Entladungen unterworfen wird.

„Dass die beim Spannen einer Feder aufgespeicherte Energie nicht ganz wieder gewonnen werden kann, wenn die Feder sich entspannt, ist nur ein anderer Ausdruck dafür, dass sie beim Entspannen nicht ganz wieder in ihre Anfangsform zurückgeht. Aehnlich behält ein Stück Eisen, nachdem die magnetisirenden Kräfte aufgehört haben zu wirken, seinen „remanenten Magnetismus“, und ähnlich müsste ein dielektrisches Medium, wenn man in gleichem Sinne von dielektrischer Hysterisis sprechen will, eine gewisse dielektrische Spannung behalten, nachdem die von aussen wirkenden elektrischen Kräfte aufgehört haben.“

Ein derartiges Verhalten konnte von W. Schaufelberger¹⁾ bei Hartgummi und Paraffin nachgewiesen und gezeigt werden, dass der procentische Energieverlust konstant war, während dies Arndt und andere nicht beobachtet haben.

2. Atom- und Molekularmagnetismus.

Molekularmagnetismus anorganischer Verbindungen.

Versuche von G. Wiedemann²⁾ ergaben folgende Gesetzmässigkeiten:

a) „Das magnetische Moment der in verschiedenen Lösungsmitteln gelösten Salze für sich ist ihrer in der Volumeinheit enthaltenen Gewichtsmenge proportional und von dem Lösungsmittel unabhängig. Demnach ist es auch von dem durch die Verdünnungen bedingten Dissoziationsgrad der Salze unabhängig. Nur wenn durch Verdünnung der Lösungen eine Hydrolyse des gelösten Salzes eintritt, so ändert sich z. B. bei einzelnen Eisenoxydsalzen dieses Verhältniss.“

b) „Mit steigender Temperatur nimmt das temporäre magnetische Moment der Salze ab, und zwar bei allen untersuchten Salzen in gleichem Verhältnisse. Bezeichnet t die Temperatur in Centesimalgraden, M_0 das temporäre Moment bei 0° , M_t dasselbe bei t° , so ist sehr annähernd:

$$M_t = M_0 (1 - 0,00325 t).$$

Diese Abnahme des magnetischen Momentes, dessen Grösse der In-

1) W. Schaufelberger, Wied. Ann. **67**, 307, 1899.

2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **126**, 1, 1865; **135**, 177, 1868.

tensität der die magnetischen Moleküle umfließenden Ampère'schen Molekularströme entspricht, ist nicht sehr verschieden von der Abnahme der Leitungsfähigkeit der Metalle für den galvanischen Strom bei den gleichen Temperaturänderungen ¹⁾.“

c) Der Molekularmagnetismus, d. h. das Produkt des specifischen Magnetismus mit dem Molekulargewicht, der analog zusammengesetzten gelösten Salze desselben Metalls mit verschiedenen Säuren ist nahezu der gleiche. So ist z. B. μ in einer willkürlichen Einheit für schwefelsaures, salpetersaures Nickeloxydul und Nickelchlorür 1426, 1433, 1400, für schwefelsaures, salpetersaures Eisenoxydul und Eisenchlorür 3900, 3861, 3858, für schwefelsaures, salpetersaures, essigsäures Manganoxydul und Manganchlorür 4695, 4693, 4586, 4700, für das relativ schwach magnetische, salpetersaure, essigsäure Kupferoxyd und Kupferchlorid 480, 489, 477 u. s. f. Dagegen ist der Molekularmagnetismus der Eisenoxyd- und Eisenoxydulsalze sehr verschieden. In obigen Einheiten ist er für das Eisenchlorid = 9636.“

d) Berechnet man den Magnetismus derjenigen Mengen der verschiedenen Salze, welche je ein Atom des betreffenden Metalls enthalten, und nimmt das Mittel der so erhaltenen Werthe für jede Salzreihe, so kann man ihn unter der Annahme, dass der Magnetismus wesentlich dem Metalle im Salze zuzuschreiben ist, als Atommagnetismus des betreffenden Metalls in der betrachteten Salzreihe bezeichnen. Setzt man auf diese Weise den Atommagnetismus des Eisens in den Eisenoxydsalzen in sehr sauren Lösungen gleich 100, so ist der Atommagnetismus a für die Metalle in den Salzen des

Manganoxyduls,	Eisenoxyduls,	Kobaltoxyduls,	Nickeloxyduls,	
100,4	83,1	67,2	30,5	
Didymoxyds,	Kupferoxyds,	Ceroxyduls,	Eisenoxyds,	Chromoxyds.
22,6	10,8	10,3	100,0	41,9

„Hiernach steht der Magnetismus des Metalls in den Eisenoxydulsalzen nahezu in der Mitte zwischen den Magnetismen der Manganoxydul- und Kobaltoxydulsalze und der der Kobaltoxydulsalze in der Mitte zwischen den Magnetismen der Mangan- und Nickeloxydulsalze. Die Atommagnetismen der vier genannten Salzgruppen, der Nickel-, Kobalt-, Eisen- und Manganoxydulsalze verhalten sich also wie $a : a + b : a + 1\frac{1}{2} b : a + 2 b$.“

e) „Der Magnetismus der festen, mit Krystallwasser verbundenen Salze ist nahezu derselbe wie der der gelösten Salze. So ist er, wenn der Atommagnetismus der Eisenoxydsalze in sehr sauren Lösungen gleich 100 ist, für festes, wasserhaltiges, schwefelsaures

1) Vgl. hierzu Plessner, Wied. Ann. **39**, 336, 1890.

Manganoxydul, 100,4	Eisenoxydul, 78,5	Eisenoxydul-Ammon, 83,0	Kobaltoxydul, 67,2
	Nickeloxydul, 29,9	Didymoxyd, 23,0	Kupferoxyd. 10,6

„Werden die Salze durch Erhitzen entwässert, so ändert sich ihr Atommagnetismus in einzelnen Fällen bedeutender, was wohl ihrer veränderten Dichtigkeit zuzuschreiben ist. So ist er für folgende wasserfreie Salze (gegen den Atommagnetismus des Metalls in den gelösten Eisenoxyd- oder Manganoxydsalzen = 100):

Wasserfreies, schwefelsaures

Kobaltoxydul, 67,2	Nickeloxydul, 29,2	Ceroxydul, 9,9	Kupferoxyd, 9,3	Eisenchlorür, 83,1
Kobaltchlorür, 62,9	Nickelchlorür, 33,5	Kupferchlorid, 8,7	Kupferbromid, 5,2	

f) „Da bei gleichen chemischen Eigenschaften des Metallatoms im Molekül verschiedener Verbindungen auch der Atommagnetismus desselben der gleiche ist, so ergibt sich hieraus, dass der Magnetismus eines Gemischtes mit oder ohne chemische Umsetzung gleich der Summe der Magnetismen der Bestandtheile ist, so lange sich die Konstitution nicht ändert, z. B.

	$M_1 + M_2.$	$M_m.$
Eisenchlorid + Kaliumeisencyanür,	20,4	21,1
Ferrosulfat + „	41,2	40,3
Kupfersulfat + „	0,7	0,8
Nickelsulfat + Kaliumeisencyanid,	20,3	22,5
„ + „ cyanür,	15,8	15,3
Kobaltnitrat + Kaliumeisencyanid,	29,2	29,2
„ + „ cyanür,	36,3	35,9
„ + Kaliummangancyanid,	40,5	41,0
Eisenchlorid + Sulfocyankalium,	15,1	14,6
Manganosulfat + Kaliumeisencyanür,	71,8	70,2

g) „Dagegen ändert sich der Molekularmagnetismus im allgemeinen, wenn sich die Konstitution ändert. Das interessanteste Beispiel bieten die Kupferoxydsalze, welche stark magnetisch sind, wie z. B. das Kupferchlorid, Kupferbromid, während die Kupferoxydulsalze und auch das metallische Kupfer schwach diamagnetisch sind. Ein diamagnetisches Metall (Kupfer) kann also mit diamagnetischen Elementen (z. B. Brom) magnetische Verbindungen bilden.“

h) „Die Molekularmagnetismen der meisten Oxydhydrate sind theils nur wenig kleiner oder grösser, theils nahezu die gleichen wie die

der entsprechenden Salze in ihren Lösungen. Ganz abweichend hiervon ist in einzelnen Fällen der Magnetismus der kolloidgelösten Oxyde. Eine Lösung von kolloidem Eisenoxyd, welche durch Dialyse einer mit Eisenoxydhydrat digerirten, kalten Lösung von Eisenchlorid dargestellt worden ist, zeigt im Verhältniss zu ihrem Eisengehalt einen viel schwächeren Magnetismus, als eine neutrale und konzentrirte oder mit viel Säure versetzte Lösung von Eisenchlorid. Der Molekularmagnetismus des kolloid gelösten Eisenoxyds ist nur etwa 0,21 von dem der Eisenoxydsalze. Löst man Eisenoxydhydrat in einer nicht zu verdünnten Lösung von Eisenchlorid auf, in welcher letzterer das Eisenchlorid fast ohne Dissociation unverändert besteht, so setzt sich der Magnetismus der Lösung aus dem des Eisenchlorids und dem des kolloid gelösten Eisenoxyds, sowie des Wassers direkt zusammen.“

„Eine Lösung von Eisenchlorid von mittleren Konzentrationen enthält das Salz fast völlig in seinem gewöhnlichen Zustande, dagegen in einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd sind etwa 25 % des Salzes in kolloidales Eisenoxyd und Säure, in einer Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd etwa 19 % dissociirt¹⁾“.

„Eine Lösung von Chromoxydhydrat in salmiakhaltigem Ammoniak, ebenso eine Lösung desselben in Kalilauge hat dagegen nahe denselben Molekularmagnetismus wie die Chromoxydsalze, so dass wir nicht wohl annehmen können, dass das Chromoxyd in kolloidem Zustand gelöst sei.“

„Ebenso verhalten sich die alkalischen Lösungen der magnetischen Salze, deren Fällung durch Zusatz von organischen Substanzen verhindert wird, z. B. die mit Traubenzucker und Kali versetzte Lösung des schwefelsauren Kobaltoxyduls.“

i) „Die geglühten Oxyde besitzen im allgemeinen einen viel schwächeren Magnetismus als die ihnen entsprechenden Salze und Hydroxyde.“

„Die Hydrate der Superoxyde des Mangans, Kobalts und Nickels haben nur einen schwachen Magnetismus. Dagegen hat das sogenannte Chromsuperoxyd den einer Verbindung von Chromsäure mit Chromoxyd zukommenden Magnetismus.“

„Die frisch gefällten Schwefelverbindungen besitzen im Gegensatze zum Magnetkies nur sehr schwachen Magnetismus.“

k) Aus der Gleichheit der Molekularmagnetismen des festen oxalsauren Eisenoxydulkalis mit den Molekularmagnetismen der andern Eisenoxydulsalze, sowie derjenigen des oxalsauren Eisenoxydkalis und Kalieisenalauns in fester Form mit dem der übrigen Eisenoxydsalze können wir, entgegen den davon abweichenden, auf die eigenthüm-

1) G. Wiedemann, Wied. Ann. 5, 45, 1878.

liche Färbung der Salze begründeten Ansichten nachweisen, dass in jenen Salzen auch in fester Form das Eisen in einer ganz ähnlichen Verbindungsart enthalten ist, wie in den übrigen Oxydul- und Oxydsalzen.“

1) „Der Magnetismus der ammoniakhaltigen Kupfersalze ist nahe derselbe, wie der der gewöhnlichen gelösten Kupferoxydsalze. So ist der Molekularmagnetismus derselben :

	μ		μ
Gelöste Kupferoxydsalze,	10,8	$\text{CuSO}_4, 2 \text{NH}_3,$	9,6
$\text{CuSO}_4, 5 \text{NH}_3,$	9,3	$\text{CuCl}_2, 2 \text{NH}_3,$	10,1
$\text{CuSO}_4, \text{NH}_3,$	9,7	$\text{CuBr}_2, 2 \text{NH}_3,$	9,8
$\text{CuSO}_4, 4 \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O},$	9,0		

„Hiernach dürfte die Ansicht von Graham¹⁾ nicht haltbar sein, dass das Kupfer einen Theil des Wasserstoffs der Ammongruppe verrete, und somit die Salze den Kobaltisalsalzen ähnlich zusammengesetzt wären. Vielmehr lagert sich das Ammoniak, ähnlich dem Krystallwasser an das ungeänderte Kupferoxydsalz an.“

„Aehnlich wie die erwähnten Kupfersalze verhalten sich die mit Ammoniak gesättigten Kupfer- und Kobaltoxydulsalze. Dagegen sind Luteokobaltchlorid und Purpurekobaltchlorid diamagnetisch, so dass sie jedenfalls nicht als einfache, mit Ammoniak verbundene Kobaltoxydsalze anzusehen sind; die ihren Magnetismus bestimmende, das Metall enthaltende Atomgruppe muss eine wesentlich andere sein, als in den einfachen Salzen²⁾).

„Die Konstanz des Molekularmagnetismus in den verschieden gefärbten Chromoxydsalzen zeigt, dass die magnetische Atomgruppe unverändert ihre Eigenschaften bewahrt. Auch das sog. Tetramminchromchlorid ($\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3 + \text{H}_2\text{O}$) besitzt nahe den gleichen Atommagnetismus wie die übrigen Chromoxydsalze, dürfte also auch nicht nach obiger Formel konstituiert sein, sondern nach der Formel $\text{Cr}_2\text{Cl}_6, 8 \text{NH}_3, 2 \text{H}_2\text{O}$. Die Werthe μ für eine andere Reihe von Chromverbindungen sind die folgenden :

	μ
Chlorpurpureochromchlorid, $\text{Cl}_2(\text{Cr}_2 10 \text{NH}_3)\text{Cl}$	40,68
Luteochromchlorid, $\text{Cr}_2(12 \text{NH}_3)(\text{NO}_3)_6, 2 \text{H}_2\text{O},$	40,80
Xanthochromchlorid, $(\text{NO}_2)\text{Cr}_2(10 \text{NH}_3)\text{Cl}_4,$	41,42
Erythrochromchlorid, $(\text{OH})(\text{NO}_3), \text{Cr}_2(10 \text{NH}_3)(\text{NO}_4)\text{H}_2\text{O},$	35,73
Rhodochromchlorid, $(\text{OH})\text{Cl} . \text{Cr}_2(10 \text{NH}_3)\text{Cl}_4, \text{H}_2\text{O},$	32,27

„Der Atommagnetismus der ersten drei Salze ist nahe gleich dem der gewöhnlichen Chromoxydsalze, so dass sie als solche anzusehen sind. Der der letzten beiden weist auf eine besondere Konstitution hin.“

1) Graham, Liebig's Ann. 29, 29.

2) G. Wiedemann, Dekanatsprogramm der phil. Fak. der Univ. Leipzig 1876.

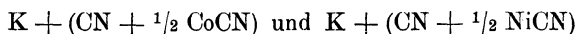
„Chromicyankalium und Chromosulfoicyankalium haben dagegen denselben Atommagnetismus wie die übrigen Chromoxydsalze, so dass sie den Ferrocyanverbindungen nicht analog konstituiert, sondern als einfache Doppelsalze aufzufassen sind. Auch in den anderen Schwefelcyanmetallen hat das Metall dieselben magnetischen Eigenschaften, wie in den einfachen Salzen desselben Metalls.“

„Die mittleren Atommagnetismen für eine Reihe anderer Salze sind

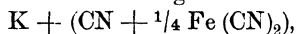
	μ		μ
Eisenchlorid,	100,00	Oxalsaures Chromoxyd-Kali,	41,1
Oxalsaures Manganoxyd-Kali,	70,58	Mohr'sches Salz,	83,88
„ Eisenoxyd-Kali,	102,4	Manganfluorkalium,	43,25
„ Kobaltoxyd-Kali,	0,0	Ferrifluorkalium,	88,43

„Während sich also unter den oxalsauren Doppelsalzen diejenigen des Eisenoxyds und Chromoxyds ganz normal wie andere Oxydsalze desselben Metalls verhalten, ist der Atommagnetismus des Mangansalzes und Kobaltsalzes sehr bedeutend kleiner, als der der andern Oxydsalze, deren Atommagnetismus 115,8 und 84,6 sein sollte. Eine gleiche Anomalie zeigen die Fluordoppelsalze; die Atommagnetismen sind kleiner als zu erwarten, namentlich beim Mangansalz.“

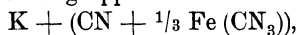
m) „Cyannickel und Cyan kobalt haben einen Molekularmagnetismus, welcher nur etwa 0,4 bis 0,6 von dem Magnetismus der übrigen Salze des Nickels und Kobalts ist. Werden die Cyanmetalle in Cyankaliumlösung aufgelöst, so verschwindet ihr Magnetismus fast vollständig. Es kann dies nicht von der Bildung eines einfachen Doppelsalzes herühren, da in den Doppelsalzen die magnetischen Bestandtheile ihre Molekularmagnetismen ungeändert bewahren. Die gebildeten Salze sind wahrscheinlich ihrem elektrolytischen Verhalten entsprechend nach der Formel



zusammengesetzt. Hierfür spricht auch das analoge magnetische Verhalten des Kaliumeisencyanürs und Kaliumeisencyanids. In diesen beiden Salzen kann das Kalium nach den Versuchen über die Zersetzung der magnetischen Salze durch doppelte Wahlverwandschaft durch die magnetischen Metalle ersetzt werden, welche dabei ihren Atommagnetismus unverändert behalten, wie in den gewöhnlichen Sauerstoff- und Haloïdsalzen. Nach der Analogie mit letzteren sind sie also ebenfalls anzusehen als bestehend aus einem Aequivalent Kalium, verbunden im Kaliumeisencyanür mit einer diamagnetischen Atomgruppe



durch welche das Salz selbst diamagnetisch ist, und im Kaliumeisencyanid mit einer magnetischen Atomgruppe



durch deren Hinzutreten das Salz magnetisch ist.“

„Der Molekularmagnetismus der drei dem Kaliumeisencyanid entsprechenden Salze des Mangans, Eisens und Kobalts ist, sowohl wenn die Salze im festen, wie wenn sie im gelösten Zustande untersucht werden:

	gelöst.	fest.
Kaliummangancyanid,	30,5	31,9
Kaliumeisencyanid,	16,1	15,7
Kaliumkobaltcyanid	—	0,75

„Wie bei den Sauerstoff- und Haloïdsalzen der drei Metalle ist also auch hier der Molekularmagnetismus des Kaliumeisencyanids der mittlere von dem des Kaliummangancyanids und Kaliumkobaltcyanids, und die drei Molekularmagnetismen dieser Salze sind um nahe gleichviel gegen die Magnetismen der Oxydsalze derselben Metalle vermindert, wie wenn in letzteren zu den magnetischen Metallen eine stark diamagnetische Atomgruppe hinzugetreten wäre.“

Weitere diesbezügliche Versuche sind von P. Curie¹⁾, F. Quincke²⁾, Howard³⁾ und Wäbner⁴⁾ ausgeführt worden. Dieselben sind eingehender besprochen in G. Wiedemann's Lehre von der Elektrizität Bd. III, 968—970.

Molekularmagnetismus organischer Verbindungen.

Für eine sehr grosse Anzahl von möglichst reinen organischen Verbindungen ist nach der von G. Wiedemann benutzten Anziehungsmethode der Molekularmagnetismus von Henrichsen⁵⁾ im Vereine mit Wleügel bestimmt worden. Die nachstehende Tabelle, in der der Volummagnetismus des Wassers = 10 gesetzt ist, giebt die betreffenden Werthe für den Molekularmagnetismus μ .

Name.	Formel.	μ	μ ber.
Wasser,	H ₂ O	180	—
Methylalkohol,	CH ₄ O	307	310
Aethylalkohol,	C ₂ H ₆ O	473	473
Propylalkohol,	C ₃ H ₈ O	637	637
Isopropylalkohol,	C ₃ H ₈ O	640	637
Isobutylalkohol,	C ₄ H ₁₀ O	806	800

1) P. Curie, Compt. rend. **115**, 803; **116**, 137, 1892; Wied. Ann. Beibl. **17**, 480, 1892.

2) F. Quincke, Wied. Ann. **24**, 347, 1885.

3) Howard, vgl. F. Quincke, Wied. Ann. **34**, 403, 1888.

4) Wäbner, Wien. Ber. (2), **96**, 85, 1888; Beibl. **12**, 389.

5) Henrichsen u. Wleügel, Wied. Ann. **22**, 121, 1884; **34**, 180, 1888; **45**, **38**, 1892; vgl. hierzu G. Heinrich, Sitzber. Bayr. Akad. **30**, 35, 1900; H. Freitag, *ibid.* **30**, 36, 1900.

N a m e.	F o r m e l.	μ	μ ber.
Amylalkohol,	$C_5H_{12}O$	961	963
Heptylalkohol,	$C_7H_{16}O$	1288	1289
Acetaldehyd,	C_2H_4O	307	310
Propionaldehyd,	C_3H_6O	490	473
Aceton,	C_3H_6O	473	473
Isobutyraldehyd,	C_4H_8O	640	636
Valeraldehyd,	$C_5H_{10}O$	797	799
Methylhexylketon,	$C_8H_{16}O$	1271	1289
Paraldehyd,	$C_6H_{12}O_3$	1198	—
Ameisensäure,	CH_2O_2	275	275
Essigsäure,	$C_2H_4O_2$	437	439
Propionsäure,	$C_3H_6O_2$	591	602
Buttersäure,	$C_4H_8O_2$	758	765
Isobuttersäure,	$C_4H_8O_2$	761	765
Isovaleriansäure,	$C_5H_{10}O_2$	924	928
Kapronsäure,	$C_6H_{12}O_2$	1081	1092
Methylformiat,	$C_2H_4O_2$	440	439
Aethylformiat,	$C_3H_6O_2$	589	602
Propylformiat,	$C_4H_8O_2$	772	765
Methylacetat,	$C_3H_6O_2$	605	602
Aethylacetat,	$C_4H_8O_2$	758	765
Propylacetat,	$C_5H_{10}O_2$	936	928
Isobutylacetat,	$C_6H_{12}O_2$	1113	1091
Amylacetat,	$C_7H_{14}O_2$	1263	1255
Aethylvalerat,	$C_7H_{14}O_2$	1249	1255
Amylvalerat,	$C_{10}H_{20}O_2$	1743	1744
Amylnitrat,	$C_5H_{11}NO_3$	1150	1140
Amylnitrit,	$C_5H_{11}NO_2$	1001	1011
Propylchlorid,	C_3H_7Cl	788	781
Isobutylchlorid,	C_4H_9Cl	939	945
Amylchlorid,	$C_5H_{11}Cl$	1107	1108
Aethylbromid,	C_2H_5Br	747	749
Propylbromid,	C_3H_7Br	907	912
Isopropylbromid,	C_3H_7Br	900	912
Isobutylbromid,	C_4H_9Br	1082	1075
Amylbromid,	$C_5H_{11}Br$	1251	1238
Methyljodid,	CH_3J	824	814
Aethyljodid,	C_2H_5J	971	977
Propyljodid,	C_3H_7J	1137	1140
Methylsulfid,	$(CH_3)_2S$	633	628
Aethylsulfid,	$(C_2H_5)_2S$	952	955
Propylsulfid,	$(C_3H_7)_2S$	1279	1281

N a m e.	F o r m e l.	μ	μ ber.
Aethyläther,	$C_4H_{10}O$	820	800
Essigsäureanhydrid,	$C_4H_6O_3$	731	730
Mesityloxyd,	$C_6H_{10}O$	848	850
Methylenjodid,	CH_2J_2	1317	—
Aethylenchlorid,	$C_2H_4Cl_2$	824	824
Aethylidenchlorid,	$C_2H_4Cl_2$	821	824
Aethylenbromid,	$C_2H_4Br_2$	1077	1075
Propylenbromid,	$C_3H_6Br_2$	1236	1238
Chloroform,	$CHCl_3$	807	809
Bromoform,	$CHBr_3$	1157	—
Chloral,	C_2HCl_3O	939	937
Dichlorhydrin,	$C_3H_6Cl_2O$	1120	1116
Kohlenstofftetrachlorid,	CCl_4	921	—
Kohlenstoffdichlorid,	C_2Cl_4	1123	—
Schwefelkohlenstoff,	CS_2	593	—
Allylbromid,	C_3H_5Br	800	800
Allylchlorid,	C_3H_5Cl	662	672
Allylacetat,	$C_5H_8O_2$	802	816
Diallyl,	C_6H_{10}	293	773
Kaprylen,	C_8H_{16}	1222	1211
Brombenzol,	C_6H_5Br	1081	1048.

Hieraus ergeben sich folgende Gesetzmässigkeiten:

1. Alle isomeren und metameren Körper in obiger Reihe besitzen den gleichen Molekularmagnetismus.

2. Bei Einführung von CH_2 nimmt der Molekularmagnetismus nahe um gleich viel zu, im Mittel um 163,2 (zwischen 143 und 178), wenn der des Wassers = 180 ist.

3. Der Molekularmagnetismus hängt dagegen von der Art der Bindung der Atome ab. Doppelte Bindung bedingt, wie es scheint, eine Verminderung desselben.

4. Unter gewissen chemischen Voraussetzungen kann man den Magnetismus der Atome aus den Molekularmagnetismen der Verbindungen berechnen, sie sind für:

H	O'	O''	C'	C''	ClI	ClII	ClIII	ClIV	BrI	BrII	BrIII	JI	JII	SI
9,0	129,0	17,0	145,2	98	282	249	218	194	413	374	334	612	577	284

5. Die Atommagnetismen nehmen mit wachsender Zahl der Atome ab.

6. Ist der Magnetismus bei 0° gleich M_0 , so ist er bei t° gleich

$$M_1 = M_0 (1 + \alpha t),$$

wo im Mittel für die Säuren und Alkohole der Fettsäurenreihe der Volumenmagnetismus $\alpha = 0,00134$ (zwischen 0,00103 und 0,00156) ist. Der Molekularmagnetismus M_1 ist gegen den bei 0° bzw. M_0

$$M_1 = M_0 (1 - 0,00016 t).$$

Magnetisches Verhalten der Krystalle.

Infolge der bei den Krystallen häufigen ungleichmässig ausgebildeten Dichte in verschiedenen Richtungen zeigen dieselben mitunter ein axiales oder äquatoriales Einstellen bei gewissen Richtungen, wenn auch auf alle ihre Theile gleiche magnetisirende Kräfte wirken.

Keine solche Einstellung findet sich bei den regulär krystallisirten Metallen Zink, Kupfer, Zinn, Blei, Gold.

„Dagegen stellt sich ein im rhombischen System krystallisirender Wismuthkrystall so ein, dass eine bestimmte Richtung in ihm, die Faraday mit dem Namen der Magnetkrystallaxe bezeichnet, der Verbindungslinie der Magnetpole, der Magnetaxe parallel wird. Diese Magnetkrystallaxe ist senkrecht auf der glänzendsten Hauptspaltungsrichtung. Ganz ebenso verhalten sich Antimon und Arsen; dagegen soll sich nach Plücker¹⁾ Antimon umgekehrt verhalten.“

„Der Cyanit besitzt die Fähigkeit, in der Richtung seiner Axe magnetisch polarisirt zu werden, in so hohem Grade, dass er sich schon durch den Einfluss des Erdmagnetismus mit derselben von Nord nach Süd einstellt, wenn man ihn an einem Coconfaden in der horizontalen Ebene schwingen lässt. Ebenso verhalten sich Augit und Zinnstein.“

„Krystalle von Eisenglanz bleiben zwischen den Magnetpolen in jeder Lage im Gleichgewicht, da sie wahrscheinlich sogleich eine permanente Polarität in ihrer ersten Stellung zwischen denselben annehmen.“

„Sehr eigenthümlich verhält sich nach Streng²⁾ der Magnetkies von Bodenmais. Derselbe kann nach allen auf der Hauptaxe senkrechten Richtungen wie Stahl beim Streichen in jenen Richtungen dauernd polar magnetisch werden. In der Richtung der Hauptaxe vermag er dies nicht zu werden. Zwischen den Magnetpolen stellt sich ein nach der Hauptaxe verlängertes Stück desselben Magnetkieses mit letzterer äquatorial ein.“

„Wir können die Krystalle mit magnetischer und diamagnetischer Masse in je zwei Gruppen theilen, in solche, bei denen die magnetische und diamagnetische Vertheilung in der Richtung der Hauptaxe im Maximum ist, magnetisch positive Krystalle, und in Krystalle, bei denen die Vertheilung in jener Richtung im Minimum ist, magnetisch negative Krystalle.“

„In einem gleichartigen Magnetfelde stellt sich also, wenn der Krystall um eine gegen die Axe geneigte Drehungsaxe schwingen kann:

1) Plücker, Pogg. Ann. 76. 576, 1849.

2) A. Streng, Neues Jahrb. der Mineralogie 1, 184, 1882; Wied. Ann. Beibl. 6, 597, 1882.

Krystalle.	Masse.	die Hauptaxe.
positiv	magnetisch	axial
positiv	diamagnetisch	äquatorial
negativ	magnetisch	äquatorial
negativ	diamagnetisch	axial.

„Auf diese Weise sind nach Plücker:

Krystalle mit magnetischer Masse:

1. Positive: Spatheisenstein, Skapolith, grüner Uranit, schwefelsaurer Kupferoxyd-Kalk, eisenhaltiges Bittersalz.

2. Negative: Turmalin, Beryll, Dioptas, Vesuvian, schwefelsaures Nickeloxydul, Kupferammoniumchlorid.

Krystalle mit diamagnetischer Masse:

1. Positive: Kalkspath, Antimon, Molybdänblei, Arsenblei, schwefelsaures Kali, Salpeter.

2. Negative: Wismuth, Arsen, Eis, Zirkon, Honigstein, Cyanquecksilber, arsensaures Ammon.“

„Bei Erhöhung der Temperatur nimmt auch die Kraft ab, mit welcher sich die Krystalle zwischen den Magnetpolen einstellen, sowohl wenn ihre Masse magnetisch als auch wenn sie diamagnetisch ist.“

3. Wechselwirkung zwischen Magnetismus und Licht.

Drehung der Polarisationsenebene des Lichts.

„Bei durchsichtigen Körpern, auf welche eine magnetische Kraft wirkt, findet eine Aenderung der Lichtstrahlen statt. Dieselbe zeigt sich am eklatantesten in der Drehung der Polarisationsenebene des Lichts. Es besteht jedoch ein wesentlicher Unterschied zwischen der Drehung der Polarisationsenebene in einem zwischen den Polen des Magneten befindlichen Körper und Körpern, welche für sich die Polarisationsenebene drehen, wie Bergkrystall, in Glasröhren voll Terpentinol u. s. w. In letzteren wird die Polarisationsenebene eines polarisirten Strahles in Bezug auf die Fortpflanzungsrichtung des Lichtstrahls in gleich bleibendem konstanten Sinne gedreht, so dass von welcher Seite das Licht auch in den Körper einfällt, doch ein Beobachter an der gegenüberliegenden Seite die Polarisationsenebene in demselben Sinne, z. B. nach rechts gedreht, sieht. Wird die Polarisationsenebene zwischen den Magnetpolen gedreht, so ist die Drehung unabhängig von der Richtung des Lichtstrahls und nur bedingt durch die Lage der Magnetpole. Geht also der Lichtstrahl vom Südpol zum Nordpol, so findet die Drehung bei den meisten Körpern, vom Nordpole aus betrachtet, in der Richtung der Bewegung der Zeiger der Uhr statt, geht aber der

Lichtstrahl umgekehrt, in entgegengesetzter Richtung. Ganz ebenso verhält es sich, wenn die Drehung durch Einlegen der Substanzen in eine vom Strom durchflossene Spirale bewirkt wird. Auch hier ist sie nur von der Richtung des Stroms in den Windungen der letzteren bedingt und von der Fortpflanzungsrichtung des Lichtstrahls unabhängig.“

Auch natürliches Licht wird unter dem Einflusse des Magnetismus gedreht, wie von Sohncke¹⁾ gezeigt wurde.

G. Wiedemann²⁾ bezw. Verdet³⁾ beobachteten, dass die Abhängigkeit der Grösse der Drehung der Polarisationsebene von der Grösse der auf das Licht wirkenden magnetischen Kräfte abhängig ist, sowie der Farbe des Lichtes. Es ergab sich hierbei folgende Gesetzmässigkeit:

„Der Winkel d , um welchen die Polarisationsebene gedreht wird, ist bei gleicher magnetisirenden Kraft dem Kosinus des Neigungswinkels α zwischen der Richtung des Lichtstrahles und der axialen Richtung der magnetischen Wirkung proportional.“

Die Untersuchungen von Cornu und Potier⁴⁾ haben dies Gesetz bestätigt bis zu sehr grossen Winkeln α .

Von weiteren Gesetzmässigkeiten seien nachfolgende erwähnt (G. Wiedemann l. c. Bd. III):

a) „Das magnetische Drehvermögen der Lösung eines Salzes ist nahezu gleich der Summe der Drehvermögen des in der Lösung enthaltenen Wassers und Salzes“ (Verdet⁵⁾).

b) Nahe dasselbe magnetische Drehvermögen besitzen die Stoffe im festen, geschmolzenen und im gelösten Zustande“ (Bichat⁶⁾).

Im übrigen sind die Gesetze der negativen magnetischen Drehung im allgemeinen dieselben, welche für die gewöhnliche magnetische Drehung gelten. Versuche hierüber sind von A. de la Rive⁷⁾, von Jahn⁸⁾, Wachsmuth⁹⁾ sowie H. W. Perkin ausgeführt worden, besonders von letzteren in reichlichem Maasse.

1) Sohncke, Wied. Ann. **27**, 213, 1886.

2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **82**, 215, 1886.

3) Verdet, Ann. de Chim. et de Phys. (3), **41**, 370, 1854; **43**, 529, 1856; **44**, 1209, 1857.

4) Cornu u. Potier, Compt. rend. (4), **102**, 385, 1886; Wied. Ann. Beibl. **10**, 373, 1886.

5) Vgl. hierzu H. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. (5), **12**, 5, 1877; Beibl. **2**, 627; O. Schönrock, Zeitschr. physik. Ch. **11**, 753, 1890; O. Humburg, ibid. **12**, 801, 1893.

6) Bichat, Ann. de l'école norm. sup. **2**, 292, 1873; vgl. auch H. Becquerel, l. c.

7) A. de la Rive, Arch. de sciences phys. **38**, 209, 1870.

8) H. Jahn, Wied. Ann. **43**, 293, 1891.

9) Wachsmuth, Wied. Ann. **44**, 377, 1891.

W. H. Perkin¹⁾ untersuchte das magnetische Drehvermögen gesättigter und ungesättigter zweibasischen Säuren sowie des Mesityloxyds, dann die magnetische Drehung der Stickstoffverbindungen, der Salpetersäure, der Wasserstoff- und Ammoniumverbindungen des Chlors, Broms und Jods in Lösungen. Weiterhin stellte er Beobachtungen über einige Halogenabkömmlinge der fetten Säuren, des Phosgens und des Aethylkarbonats, von Aethylverbindungen und Ketonen, Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe u. s. w. an.

Eine ausführliche Beschreibung der Methode u. s. w. findet sich in Zeitschr. f. physik. Ch. **21**, 451 u. 561. 1897. Aus den Ergebnissen folgt ein grosser Unterschied zwischen den Stoffen der fetten und der aromatischen Reihe, indem die in letzterer enthaltenen Kerne die Drehungsverhältnisse bedeutend beeinflussen.

„Es ergibt sich, dass in vielen Fällen sich die Stoffe wie doppelte Molekeln verhielten, indem der die Fettradikale enthaltende Theil die Eigenschaften eines Körpers der fetten Reihe zeigte, wenn er vor dem Einflusse des Phenyls vollständig durch die Schirmwirkung des Karbonyls geschützt war, während der den Kern enthaltende Theil in anderer Art wirkt. Dies zeigt sich bei den Estern der aromatischen Säuren, wo die Alkyle praktisch den gleichen Einfluss ausüben, als wenn sie den Hydroxylwasserstoff im Karboxyl von fetten Säuren ersetzen. Der vorhandene Benzolkern wirkt dagegen in abweichender Weise, wie sich an den grossen Zahlen bei der unmittelbaren Verbindung mit CH_2 oder beim Ersatz von Wasserstoff durch Hydroxyl zeigt, u. s. w. Ist die Schirmwirkung nicht vollkommen, wie bei CH_2 , so behalten die fetten Radikale den allgemeinen Charakter ihrer Drehung bei, und diese wird zwar etwas vergrössert, aber bei weitem nicht in dem Maasse, als wenn sie sich in unmittelbarer Verbindung mit dem Kern befinden.“

„Auch der Kern wird durch die Gruppen und die Halogene, mit denen er verbunden ist, beeinflusst. Durch NO_2 und Fluor wird seine Wirkung stark vermindert, ebenso wenn auch in weit geringerem Maasse durch CO und Chlor; es ist bemerkenswerth, dass diese alle negativ sind. Andererseits wird sie vermehrt durch die Verbindung mit Kohlenwasserstoffen, namentlich ungesättigten, und sehr stark durch die elektropositive Gruppe NH_2 , sowie ihre methylirten und phenylirten Abkömmlinge. Es ergibt sich demnach, dass stark elektronegative Gruppen entgegengesetzt den elektropositiven wirken. Beim Brom tritt indessen keine wesentliche Abweichung ein, und beim Jod eine kleine Zunahme.“

1) W. H. Perkin, Journ. chem. Soc. **58**, 561, 1888; Chem. News, **59**, 247, 1889; **60**, 253, 1889; **62**, 255, 1890; Journ. chem. Soc. **1884**, 402, 815; **1896**, 1024, **1900**, 267.

„Ursprünglich war vermuthet worden, dass NO_2 und die anderen Gruppen ebenso wie die beiden ersten Halogene ihre vermindernde Wirkung dadurch ausüben, dass sie selbst eine viel geringere Drehung haben, als der Kern. Dies scheint indessen durch die Thatsache widerlegt zu sein, dass die NH_2 -Gruppe, die gleichfalls eine kleine Drehung besitzt, eine starke entgegengesetzte Wirkung zeigt. Die auffallenden Drehungen der Nitroverbindungen und des Fluorbenzols können indess anders aufgefasst werden. Es ist von Becquerel¹⁾ gezeigt worden, dass Ferro- und Ferrichlorid, welche paramagnetische Körper sind, die auffallende Eigenschaft besitzen, die Polarisationsebene des Lichtes in der entgegengesetzten Richtung zu drehen, wie die diamagnetischen Stoffe. Ihre Drehung ist daher zum Unterschiede von der gewöhnlichen die negative genannt worden.“

„Die Drehungen der wässerigen Lösungen dieser Salze enthalten auch den Einfluss des Lösungswassers, welcher positiv ist, und sie sind daher mit dem Gehalte veränderlich, da die entgegengesetzten Drehungen des Salzes und des Wassers sich zum Theil aufheben; daher kann das Verhältniss zwischen beiden so eingerichtet werden, dass die Lösungen positive, negative oder gar keine Drehung haben. Nicht in allen Fällen wirken indessen Eisenverbindungen so. Das Eisenkarbonyl von Mond ist diamagnetisch und hat eine positive Drehung, wie andere Verbindungen dieser Klasse.“

„Sauerstoff ist im freien Zustande paramagnetisch, und Dewar hat gezeigt, dass er im flüssigen Zustande diese Eigenschaft in hohem Grade besitzt. Es ist daher nicht unmöglich, dass der Sauerstoff der Nitrogruppe im Nitrobenzol paramagnetisch ist. Ist dies so, so würde das Rechenhaft von der sehr geringen Drehung dieser Verbindung geben, da der negative Charakter des vorhandenen Sauerstoffs die positive Drehung des anderen Theiles des Stoffes neutralisiren und so vermindern würde. Trifft dies zu, so ist zu vermuthen, dass auch Fluor paramagnetisch ist, da es auf ähnliche Weise wirkt. Ebenso wie Eisen kann auch der Sauerstoff diese Eigenschaft in einigen Verbindungen verlieren; auch zeigt sein Einfluss auf die Drehung der meisten Stoffe, dass er sie nicht immer behalten kann. Die sehr kleine Drehung, welche Schwefel- und Phosphorsäure trotz ihres Gehaltes an stark drehendem Schwefel und Phosphor haben, könnte auch leicht erklärt werden, wenn der enthaltene Sauerstoff paramagnetisch wäre. Diese Eigenschaft scheint ihm nur zuzukommen, wenn er doppelt gebunden ist, denn im Hydroxyl scheint er immer diamagnetisch zu sein. . . .“

„Die Veränderlichkeit des Einflusses des Kerns auf die Drehung hat sich als sehr erheblich erwiesen, selbst bei Kohlenwasserstoffen. Die

1) Becquerel, Ann. chim. phys. **12**, 51, 1877.

Art, wie dieser Einfluss sich ändert, wenn zwei Benzolkerne mehr und mehr in die Nähe und zuletzt in unmittelbare Verbindung kommen, ist sehr merkwürdig, denn es ergab sich, dass mit zunehmender gegenseitiger Einwirkung auch die Drehung wächst. So ist im Benzol der Werth des C_6H_5 10,776; werden zwei dieser Gruppen durch ein zwischenliegendes CH_2 verbunden, wie im Diphenylmethan, so wächst der mittlere Werth auf 11,157; sind drei um ein CH gehäuft, so wird er 11,493, und wird die zwischenliegende Gruppe entfernt, so dass beide Kerne sich unmittelbar verbinden, so steigt er auf 12,398. Hieraus ergibt sich, dass diese Vorgänge nicht von der Wirkung der Masse herrühren, denn die Molekel des Diphenyls ist nur wenig von den des Diphenylmethans verschieden, und ist nur etwa zwei Drittel von der des Triphenylmethans.“

Die weiteren Arbeiten von W. H. Perkin ¹⁾ sind untenstehend angeführt.

Aus den Untersuchungen von Oppenheimer und Forchheimer ergab sich, dass die Bromide, Chloride und Sulfate der Alkalien für die Molekularrotation von der Konzentration der Lösungen ganz unabhängige Werthe liefern.

Nach dem Vorgange von Perkin werden die molekularen Drehungen auf die des Wassers als Einheit bezogen. Bezeichnet also $m_1 = 17,96$ das Molekulargewicht des Wassers und m das Molekulargewicht der Substanz, so ist die molekulare Drehung der letzteren S

$$S = \frac{s m}{m_1}$$

wobei s die spezifische Drehung bedeutet. Für s gilt die Gleichung

$$s = \frac{w d_1}{w_1 d}$$

wo w_1 den der Stromintensität entsprechenden Drehungswinkel des Wassers, w den der gleichen Stromintensität entsprechenden Drehungswinkel einer homogenen Flüssigkeit, d die Dichte des Wassers bei der Temperatur t , bei welcher die Drehung bestimmt wurde, und d_1 die Dichte der betreffenden Flüssigkeit ist. Für die Lösung gilt die Gleichung

$$s = \frac{\frac{w d_1}{w_1} - s_1 l_1}{l}$$

1) W. H. Perkin, Journ. chem. Soc. **236**, 340, 1882; **262**, 421, 1884; **281**, 205, 1886; **287**, 777, 1887; **297**, 362, 1887; **300**, 808, 1887; **319**, 695, 1888; **325**, 680, 1889; **57**, 1893; Perkin u. Gladstone, ibid. **59**, **60**, 981, 1891; **61**, **62**, 800, 1892; **63**, 488, 1893; vgl. hierzu Hinrichs, Compt. rend. **113**, 500, 1891; W. Ostwald, Journ. Chem. Soc. **59**, 198, 1891; G. Watson u. J. W. Bodga, Zeitschr. physik. Ch. **19**, 323, 1895; S. Oppenheimer, ibid. **27**, 447, 1898; J. Forchheimer, ibid. **34**, 20, 1900; O. Schönrock, ibid. **11**, 753, 1890.

wo s_1 die spezifische Drehung des Lösungsmittels, l_1 die Menge des in der Volumeinheit der Lösung enthaltenen Lösungsmittels, l die Menge der in der Volumeinheit des Lösungsmittels enthaltenen verschiedenen Substanzen bedeutet. Von den Resultaten Schönrock's seien folgende wiedergegeben :

Substanz.	Formel.	Drehung	
		Specifiche.	Molekulare.
Pentan,	C_5H_{12}	1,4525	5,811
Hexan,	C_6H_{14}	1,3940	6,601
Oktan,	C_8H_{18}	1,3770	8,722
Dekan,	$C_{10}H_{22}$	1,3927	10,988
Amylen,	C_5H_{10}	1,5891	6,180
Hexylen,	C_6H_{12}	1,5970	7,453
Oktylen,	C_8H_{16}	1,5116	9,406
Decylen,	$C_{10}H_{20}$	1,4460	11,247
Benzol,	C_6H_6	2,5918	11,230
Toluol,	C_7H_8	2,3541	12,031
Aethylbenzol,	C_8H_{10}	2,2632	13,327
o-Xylol,	C_8H_{10}	2,2596	13,306
m-Xylol,	C_8H_{10}	2,1620	12,731
p-Xylol,	C_8H_{10}	2,1718	12,789
Propylbenzol,	C_9H_{12}	2,1592	14,394
Isopropylbenzol,	C_9H_{12}	2,1661	14,440
Mesitylen,	C_9H_{12}	1,9381	12,920
ps-Kumol	C_9H_{12}	2,0651	13,767
Isobusylbenzol,	$C_{10}H_{14}$	2,0863	15,531
Cymol,	$C_{10}H_{14}$	2,0004	14,892
Methylalkohol,	CH_4O	0,9133	1,624
Aethylalkohol,	C_2H_6O	1,0701	2,735
Propylalkohol,	C_3H_8O	1,1269	3,756
Isopropylalkohol,	C_3H_8O	1,1897	3,966
Isobutylalkohol,	$C_4H_{10}O$	1,1740	4,827
Amylalkohol,	$C_5H_{12}O$	1,2038	5,886
Diäthylketon,	$C_5H_{10}O$	1,1373	5,434
Aethylenchlorid,	$C_2H_4Cl_2$	1,0043	5,518
Aethylidenchlorid,	$C_2H_4Cl_2$	0,9756	5,360
Pyridin,	C_5H_5N	2,0085	8,819
Aceton,	C_3H_6O	1,0803	3,481
Amyläther,	$C_{10}H_{22}O$	1,2737	11,181

Isomere Verbindungen zeigen also keine übereinstimmende Drehung. Es übt auch die Konstitution einen Einfluss aus.

Einen Einfluss der elektrolytischen Dissociation konnte Schönrock nicht beobachten¹⁾. Bei Doppelsalzen wie NaCl, HgCl₂ und 2 KJ, HgJ₂ zeigte sich in wässriger Lösung eine grössere Drehung als der Summe der beiden Bestandtheile entspricht. Von wässrigen Lösungen anorganischer Verbindungen seien wiedergegeben:

Calciumchlorid,	CaCl ₂	1,4897	9,178	
Quecksilberchlorid,	HgCl ₂	0,9025	13,595	
Quecksilberjodid,	HgJ ₂	1,8284	46,105	
Quecksilbercyanid,	Hg(CN) ₂	0,4922	6,900	
Chlorwasserstoff,	HCl	2,4528	4,967	
Natriumsulfat,	Na ₂ SO ₄	0,4377	3,457	
Kaliumjodid,	KJ	2,0592	18,984	
Mangansulfat,	MnSO ₄	0,3075	2,579	
Kadmiumsulfat,	CdSO ₄	0,3510	4,056	
Magnesiumsulfat,	MgSO ₄	0,2978	1,986	
Natriumquecksilberchlorid,	NaCl, HgCl ₂	1,2973	23,757	(ber. 18,953)
Kaliumquecksilberjodid,	2 KJ, HgJ ₂	3,1053	135,557	(ber. 84,073)

Zeeman-Effekt.

An dieser Stelle sei auch nochmals der Zeeman-Effekt erwähnt, der bereits früher besprochen wurde und in einer Verdoppelung oder Verdreifachung der Spektrallinien durch Einwirkung der magnetischen Kraftfelder besteht. Vgl. Bd. I, S. 13, 20, II, S. 473, 474.

4. Wechselwirkung zwischen Magnetismus und Elektrizität.

Wenn man an einem Magneten vorbei einen Strom in einem Leitungsdraht hindurchgehen lässt, findet eine Ablenkung des Magneten nach der Ampèreschen Regel²⁾ statt. Dieselbe lautet:

„Denkt man sich, dass man mit dem Kopfe voran mit dem positiven Strome der Elektrizität fortschwimmt und dabei die Magnetnadel anblickt, so weicht der nach Norden weisende Nord-Pol derselben nach links aus, und die Nadel sucht sich senkrecht gegen den Leitungsdraht zu stellen.“

Hierbei ist die Kraft der Ablenkung allein von der Elektrizitätsmenge abhängig, die an der Nadel in einer gegebenen Richtung vorbeifliesst.

„Die in elektromagnetischem Maasse gemessene Intensität eines Stromes, welcher in der Ebene die Flächenein-

¹⁾ Vgl. jedoch hierzu W. H. Perkin, Trans. Chem. Soc. 1894, 20; Ref. Zeitschr. physik. Ch. **14**, 183, 1894.

²⁾ Ampère, Ann. de Chim. et de Phys. **15**, 67, 1820; Gilbert's Ann. **67**, 123.

heit umfliesst und dabei auf einen Magnetpol gerade so wirkt, wie ein unendlich kleiner Magnet von dem in gleicher Einheit gemessenen Momente Eins, dessen Axe auf seiner Ebene senkrecht steht, wird als Eins bezeichnet.“

Die Erscheinungen der magnetischen Induktion, auf denen die elektromagnetischen Ströme und auf deren Wirkung die Arbeitsleistungen der Dynamomaschinen beruhen, brauchen an dieser Stelle nicht näher erörtert zu werden. Magnetisches Kraftfeld und Becquerelstrahlen offenbaren beide gleich auffallende Beziehungen zwischen den Elementen Eisen bezw. Radium u. s. w. und den Elektronen. Sie unterscheiden sich von einander dadurch, dass wir es beim magnetischen Kraftfeld mit elektrischen Wellenbewegungen, bei den Becquerelstrahlen aber mit der Aussendung von Elektronen zu thun haben.

Hall'scher Effekt.

Der Hall'sche¹⁾ Effekt besteht in der Erscheinung, dass der galvanische Strom in sehr dünnen Metallplatten durch den Magneten abgelenkt wird, und zwar ist die Richtung der Ablenkung für Silber, Gold, Platin, Wismuth und Nickel die gleiche, für Eisen und Kobalt die entgegengesetzte. Die Drehungsgrösse erreicht bei einer gewissen Stärke des Magnetfeldes, die aber für die einzelnen Metalle verschieden ist, ihr Maximum und sinkt bei Abnahme der Temperatur.

In betreff der Theorie des Hall'schen Phänomens sei auf die Arbeit von L. Boltzmann²⁾, sowie auf die Versuche von v. Ettingshausen und Nernst³⁾ verwiesen. Nach Boltzmann könnte dasselbe der Bildung eines verschiedenen Leitungswiderstandes nach verschiedenen Richtungen entsprechen, wodurch die Stromstrahlen Spiralen werden.

Nach den Untersuchungen von H. Bagard⁴⁾ nimmt der Hall'sche Effekt in Flüssigkeiten zu 1. wenn der Salzgehalt der Lösung abnimmt, 2. wenn die Dichte des hindurchgehenden Stromes wächst, 3. wenn die Intensität des Magnetfeldes vermehrt wird.

1) E. H. Hall, *Americ. Journ. of Math.* **2**, 287, 1880; *Sillim. Journ.* (3), **20**, 161, 1880; *Wied. Ann. Beibl.* **4**, 408; **5**, 57; **6**, 36.

2) L. Boltzmann, *Wien. Ber.* (2), **94**, 644, 1886; *Wied. Ann. Beibl.* **13**, 548, 1886.

3) v. Ettingshausen u. Nernst, *Wien. Ber.* (2), **94**, 560, 1886; *Beibl.* **11**, 359, 1886.

4) H. Bagard, *Journ. de Physique* (3), **5**, 499, 1896.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Die physikalischen und chemischen Methoden
der quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen.

Von **Dr. Wilhelm Vaubel,**

Privatdozent an der techn. Hochschule zu Darmstadt.

Mit 95 in den Text gedruckten Abbildungen.

Zwei Bände.

Preis geh. M. 24.—; in Leinwand gebunden M. 26.40.

Anleitung zur chemisch-technischen Analyse.

Für den Gebrauch an Unterrichts-Laboratorien

bearbeitet von

Prof. F. Ulzer, und **Dr. A. Fraenkel,**

Leiter der Versuchsanstalt für chem. Gewerbe Adjunct
am k. k. technolog. Gewerbe-Museum in Wien.

Mit in den Text gedruckten Figuren.

In Leinwand gebunden Preis M. 5.—.

Analyse und Constitutionsermittlung organischer Verbindungen.

Von

Dr. Hans Meyer,

Privatdozent an der Deutschen Universität in Prag.

Mit zahlreichen Textfiguren.

Unter der Presse.

Anleitung zur quantitativen
Bestimmung der organischen Atomgruppen.

Von **Dr. Hans Meyer,**

Privatdozent an der Deutschen Universität in Prag.

Mit in den Text gedruckten Abbildungen.

In Leinwand gebunden Preis M. 3.—.

Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

Von **Dr. Alexander Classen,**

Geheimer Regierungsrath, Professor für Elektrochemie und anorganische Chemie
an der Königl. Technischen Hochschule Aachen.

Vierte umgearbeitete Auflage.

Mit 74 Textabbildungen und 6 Tafeln.

In Leinwand gebunden Preis M. 8.—.

Analyse der Fette und Wachsarten.

Von

Dr. Rudolf Benedikt,

weil. Professor an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Vierte erweiterte Auflage,

herausgegeben von

Ferdinand Ulzer,

k. k. Professor und Leiter der Versuchsanstalt für chemische Gewerbe am k. k. Technologischen
Gewerbemuseum in Wien.

Mit 65 in den Text gedruckten Figuren.

In Leinwand gebunden Preis M. 18.—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Papierprüfung.

Eine Anleitung zum Untersuchen von Papier.

Von

Wilhelm Herzberg,

Professor, Vorsteher der Abteilung für Papierprüfung an der Königlichen Versuchsanstalt zu Charlottenburg.

Zweite, vollständig neubearbeitete Auflage.

Mit 65 Textfiguren und 16 Tafeln.

In Leinwand gebunden Preis M. 10.—.

Praxis und Theorie der Leder-Erzeugung.

Ein Leitfaden für Lohe-, Weiss-, Sämisch- und Glacé-Gerber

von

Josef Jettmar,

ing. Chemiker, Fabrikdirektor u. corresp. Sekretär des „Intern. Vereines der Lederindustrie-Chemiker“ für Oesterreich-Ungarn.

Mit 51 in den Text gedruckten Figuren.

In Leinwand gebunden Preis M. 10.—.

Leitfaden für gerbereichemische Untersuchungen.

Von

H. R. Procter, F. I. C., F. C. S.,

Professor für Lederindustrie am Yorkshire College in Leeds, Examiner für Lederindustrie in „The City and Guilds of London Technical Institute“ etc.

Deutsche Ausgabe bearbeitet von Dr. Johannes Paessler,
Vorstand der deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie zu Freiberg in Sachsen.

Mit 30 in den Text gedruckten Figuren.

In Leinwand gebunden Preis M. 8.—.

Leitfaden für Zuckerfabrikchemiker

zur Untersuchung der in der Zuckerfabrikation vorkommenden Produkte und Hilfsstoffe.

Von

Dr. E. Preuss,

Chemiker des Dr. C. Scheibler'schen Laboratoriums (R. Fiebiger) in Berlin.

Mit 33 in den Text gedruckten Abbildungen.

In Leinwand gebunden Preis M. 4.—.

Die Fabrikation der Kartoffelstärke.

Von

Prof. Dr. O. Saare,

Vorsteher des Laboratoriums des Vereins der Stärke-Interessenten in Deutschland.

Mit zahlreichen in den Text gedruckten Abbildungen und 5 Tafeln.

In Leinwand gebunden Preis M. 15.—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Register.

- A begg's Gefrierpunktsuntersuchungen I. 404, 405.
A begg's Spannungsreihe der Radikale I. 602.
A begg-Bodländer's Begriff der Elektroaffinität I. 675, 735, 736.
Abnorme Ueberführungszahlen II. 699.
Absolute Potentiale II. 595, 596.
Absolute Siedetemperatur I. 165.
Absolute Temperatur I. 77.
Absorptiometer I. 279, 284.
Absorption I. 278.
Absorption im Ultraroth II. 481.
„ „ Ultraviolett II. 491, 492.
Absorptionsgesetz II. 485—489.
Absorptionskoeffizient I. 278, 279.
Absorptionsspektren II. 479—492.
Abspaltungsgeschwindigkeit von Salzsäure aus Chlorhydrinen II. 124.
Acceptor II. 145.
Acetalbildung aromatischer Aldehyde I 498.
Acetaldehyd I. 301, 302, 550, 551.
„ Polymerie I. 550, 551.
Acetamid II. 19.
Acetanilid I. 483, 614.
Acetate I. 136, 137.
Acetessigester I. 171.
„ Tautomerie I. 556—557.
„ Zersetzungen II. 122.
Aceton I. 241, 242, 301, 302, 355, 358, II. 267, 268, 299, 441.
Aceton, Farbe II. 441.
Acetonitril II. 122.
Acetonkali I. 678.
Acetphenylhydrazin I. 488, 489.
Acetylierung I. 491, 492.
Acetylen I. 296, 297.
„ Bildungswärme II. 381, 382.
„ Dampfdruck II. 275.
„ Elektrolytnatur I. 653.
„ Explosibilität II. 393.
„ Konfiguration I. 456.
„ Lichtwirkung II. 538, 539, 540.
„ Löslichkeit I. 296, 297.
„ Ungesättigte Verb. I. 641—643.
„ Verbrennungswärme II. 376.
Acetylenbindung II. 413 s. a. dreifache Bindung.
Acetylendikarbonsäure I. 299, 507, 508.
Acylaniline I. 662.
Additivität I. 59.
Adhäsion I. 66, 67.
Adiabatische Zustandsänderung II. 86, 87.
Adipinsäure II. 218.
Adonit I. 573, II. 521.
Adsorption I. 77, 179—181, 267, II. 95.
Adynamische Leiter I. 85.
Aepfelsäure I. 232, 348, 577—580, II. 515.
Aequivalente, elektrochemische II. 683.
Aethan I. 286.
„ Kritische Daten II. 298.
„ Verbrennungswärme II. 376.
Aether = Aethyläther I. 177, 305, 341, 415, II. 386, 441, 661.
Aether = Lichtäther I. 5.
Aether-Sauerstoff II. 413.
Aethoxybernsteinsäure II. 515.
Aethylacetat, Farbe II. 441.
„ Verseifung II. 163.
Aethylalkohol, Association I. 340, 355, 356.
Aethylalkohol, Bildungswärme II. 155.
„ Dielektricitätskonstante II. 626

- Aethylalkohol, Dissociirende Kraft I. 239.
 „ Entflammungstemperatur II. 386.
 „ Kritische Daten II. 299.
 „ Leitfähigkeit II. 661.
 „ Lösungsvermögen I. 267.
 „ Narkotische Wirkung II. 190.
 „ Siedflüssigkeit I. 422, 423.
 „ Siedepunkt II. 267, 268.
 „ Siedepunkt bei Gemischen II. 281, 282.
 „ Verbrennungswärme II. 379.
 Aethylamin I. 343.
 Aethylaminverbindungen I. 715.
 Aethylen, Bildungswärme II. 382.
 „ Dampfdruck II. 275.
 „ Konfiguration I. 435.
 „ Molekulargeschwindigkeit I. 153.
 „ Verbrennungswärme II. 376.
 Aethylenbindung II. 413 s. a. doppelte Bindung.
 Aethylendiaminchlorhydrat I. 209, 210.
 Aethylendiaminverbindungen I. 715, 716.
 Aethylenverbindungen I. 589—593.
 Aethylnitrosäure II. 458.
 Aethylorange II. 450.
 Aethylschwefelsäure I. 427.
 Aetzfiguren I. 634.
 Affinität, chemische I. 96—127.
 Affinitätskoeffizient II. 39.
 Affinitätskonstante II. 639.
 Affinitätsverhältnisse II. 5—8.
 Agar I. 253—255.
 Aggregatzustände I. 139—189.
 Akkumulatoren II. 613, 614.
 Akonitsäure I. 430.
 Akrose I. 583.
 Aktinium I. 92.
 Aktinoelektricität II. 498, 499.
 Aktinometer nach Arrhenius II. 554.
 „ „ Duclaux II. 552.
 Aktivierung von Sauerstoff II. 144, 145.
 Aktive Stoffe
 Aktivitätskoeffizient II. 639.
 Alaune I. 308, 720, II. 661.
 Albumin s. Eiweisskörper.
 Aldehyde I. 133, 134, 297, 298.
 Aldehyd-Ammoniak I. 679.
 Aldosen I. 582.
 Alizarin S II. 452.
 Alkalien II. 464.
 Alkalinitrate II. 103, 104.
 Alkalische Erden II. 464—469.
 Alkaloide I. 180, 587.
 Alkaloide, Jodadditionsprodukte I. 728.
 „ Optische Aktivität II. 516, 517.
 Alkannatinktur II. 480.
 Alkohole I. 133, 297, 413.
 „ mehrwerthige II. 458.
 Alkohol-Aether-Gemisch I. 313.
 Alkoholische Lösungen (Salzbildung) II. 372, 373.
 Alkohol-Wasser-Gemisch I. 239, 240, 311, 312.
 Alkohol-Wasser-Gemisch I. 239, 240, 340, 311, 212, Gefrierpunkte II. 223, 224.
 Alkylammoniumsalze II. 126—130.
 Alkylnitrate II. 414.
 Alkylnitrite II. 414.
 Allen I. 457—459.
 Allocinnamyliidenessigsäure II. 546.
 Allofurakrylsäure II. 546.
 Allotropie I. 617—626.
 Alloximsäure II. 546.
 Allylalkohol I. 171, 241, 242, 355.
 Allylen I. 589, II. 382.
 Allylentypus I. 589.
 Aluminium, Kritische Temperatur II. 320.
 „ Legirung II. 240.
 „ Leuchtenergie II. 537.
 „ Schmelzpunkt II. 228.
 „ Unipolare Leitung II. 611.
 „ Valenzzahl I. 685, 686.
 Aluminiumalkyle II. 357.
 Aluminiumchlorid I. 246, 325, II. 357.
 Aluminiumhydroxyd I. 648.
 Amalgame I. 33, 264, 265, 431—434.
 Ameisensäure I. 133, 168, 221—225, 227—230, 234, 242, 257, 302, 348, 354, 355, 358.
 Ameisensäure, Fällungsmittel II. 109.
 „ Farbe II. 441.
 „ Gefrierpunkt I. 398.
 „ Konfiguration I. 528.
 „ Kritische Daten II. 299.
 „ Leitfähigkeit II. 665.
 „ Mol. Grösse II. 359, 360.
 „ Schmelzwärme I. 398.
 „ Siedep. bei Gemischen II. 281, 282, 283.
 „ Verbrennungswärme II. 379.
 Amidine I. 554, 555, 660, 661.
 Amidoazimidobenzol I. 662.
 Amidoazobenzol I. 211, 552.
 Amidoazobenzolsulfosäure II. 109.
 Amidobenzoësäure I. 348.

- Amidogruppe, Ersatz durch Halogene I. 471, 472.
- Amidonaphtholsulfosäure γ II. 140.
 „ H II. 140.
- Amidophenole I. 303.
- Amidosulfosäuren I. 491, 492.
- Amine II. 414.
- Aminolyse I. 234—236.
- Ammoniak I. 32, 33, 129, 233, 236, 663.
 „ Bas. Natur I. 660.
 „ Dampfdruck II. 276.
 „ Konfiguration I. 540, 541.
 „ Kritische Daten II. 297.
 „ Löslichkeit I. 277, 286, 313.
 „ Molekulargeschwindigkeit I. 153.
 „ Spektrische Konstanten II. 414.
- Ammoniumbromid II. 354.
- Ammoniumchlorid I. 201, 318.
 „ Dampfdruck I. 321, 324.
 „ Dissociation I. 321, 324, II. 354.
 „ Mischungsanomalien I. 636 bis 639.
- Ammoniumcyanid I. 325, II. 354.
- Ammoniumhydrodisulfid I. 325.
- Ammoniumjodid II. 354.
- Ammoniumkarbonat I. 325.
- Ammoniumnitrat II. 104.
- Ammoniumsulfat II. 113.
- Ammoniumsulfid I. 325, II. 354.
- Ammoniumverbindungen quaternäre II. 132.
- Amorphe Kohle I. 381—389.
- Amorpher Zustand I. 135.
- Ampère I. 83.
- Ampère'sches Gesetz I. 85.
- Ampèrestunde I. 84.
- Amphotere Verbindungen I. 648, 649.
- Amygdalin II. 169.
- Amylacetat II. 441.
- Amylalkohol I. 133, 301, 355.
 „ Opt. Aktivität I. 575, II. 514, 524—526.
- Amylbromid I. 326, 677.
- Amylchlorid I. 326, 677, II. 514.
- Amylester II. 524—526.
- Amyljodid I. 326, 677, II. 514.
- Amylyolytische Fermente II. 168.
- Amylopsin II. 168.
- Anästhesiophore Gruppen II. 181, 182.
- Analyse, quantitative II. 25.
- Anatas I. 392.
- Anethol I. 508.
- Angelikasäure II. 546.
- Anhydridbildung bei Benzolderivaten I. 477—479.
- Anhydridbildung bei Bernsteinsäurederivaten II. 123—124.
- Anhydrit II. 331—342.
- Anilbrenztraubensäure I. 558.
- Anilide I. 411.
- Anilidokrotonsäureester I. 558.
- Anilin I. 207, 208, 234, 235, 301, 357, 472, 473, 664.
- Anilin, Bromirung I. 499.
 „ Chlorirung I. 499.
 „ Doppelsalze I. 716.
 „ Erstarrungstemp. des HCl-Salzes II. 240.
 „ Nitrirung I. 498.
 „ Siedepunkt II. 228, 267, 268.
- Anisilosazon II. 511.
- Anisolsyndiazocyanid I. 568.
- Anisotrop I. 184.
- Anlagerungsfeld I. 52.
- Anol I. 508.
- Anomale Dispersion II. 419—424.
- Anomale elektrische Dispersion II. 629.
- Antitoxine II. 185—190.
- Anthracen I. 522—524, II. 417, 494.
- Anthrachinon I. 349, 522.
- Antidiazobenzol I. 603—608.
- Antimon, Dampfdruck I. 322.
 „ Kritische Temperatur II. 320.
 „ Legirung II. 240.
 „ Leitfähigkeit, elektrische II. 614.
 „ Modifikationen I. 390.
 „ Molekulargröße I. 322, 369, 373, II. 350.
 „ Schmelzpunkt II. 228.
 „ Valenzzahl I. 686.
 „ Zerstäubung II. 619.
- Antimonchlorid I. 237.
- Antimonide I. 189.
- Antimonige Säure II. 357.
- Antimonpentachlorid II. 353.
- Antimontrioxyd I. 325.
- Anziehung bei einfacher, doppelter und dreifacher Bindung I. 102.
- Arabinose I. 582, II. 518.
- Arabit I. 582.
- Aräometer I. 166, 167, 168.
- Aragonit I. 61.
- Aragonit-Calcit II. 324.
- Arbeitsleistung II. 203.
 „ bei Kompression des Dampfes II. 263.

- Arbeitsmaass I. 73, II. 4, 5.
 Archimedisches Princip I. 167.
 Argandbrenner II. 538.
 Argon I. 64—68, 360, 641, II. 349, 462, 463.
 Argonspektren II. 462, 463.
 Armstrong's centrische Benzolformel I. 466, 467.
 Armstrong's Farbentheorie II. 429.
 Armstrong's Naphtalinschema I. 520.
 Arndt's biologisches Grundgesetz II. 190.
 Arrhenius' Aktinometer II. 554.
 Arrhenius' Berechnung der Dissociationswärme der Elektrolyte II. 347 bis 349.
 Arrhenius' Siedepunktsformel I. 360, 361, 414, II. 259.
 Arrhenius' Theorie über elektrolyt. Dissociation I. 701, II. 94, 175—181, 638.
 Arrhenius' Widerstandsgefäss II. 642, 643.
 Arsen, Allotrop. Zustände I. 618.
 „ Dampfdichte I. 322.
 „ Leitfähigkeit, elektrische II. 614.
 „ Molekulargrösse I. 322, 369, 373, II. 350.
 „ Valenzzahl I. 686.
 „ Zerstäubung II. 619.
 Arsenide I. 189.
 Arsenige Säure I. 648, II. 357.
 Arsensäure I. 234.
 Arsensulfid I. 249.
 Arsenrichlorid I. 237.
 Arsenrioxyd I. 325, II. 504.
 Arsoniumverbindungen I. 663.
 Arylhydroxylamin II. 153.
 Arzruni's Zusammenst. isomorph. Verbindungen I. 626—632.
 Arzruni's Zusammenst. polymorpher Verbindungen I. 623—625.
 Asparagin I. 580, II. 515.
 Asparaginsäure I. 580, II. 515.
 Association I. 107, 108, 344.
 Associationsfaktor I. 107, 108, 344, 345.
 Astatische Leiter I. 85.
 Astrakanit II. 327—330, 331—342.
 Asymmetrisches Kohlenstoffatom I. 23, 570, II. 512, 513.
 Asymmetrisches Sauerstoffatom I. 23, 570, II. 513.
 Asymmetrisches Schwefelatom I. 23, 570, II. 513.
 Asymmetrisches Zinnatom I. 23, 570, II. 513.
 Atmosphärische Luft, Löslichkeit I. 234, 285.
 Atmosphärische Luft, Molekulargeswindigkeit I. 152.
 Atmosphärische Luft, Verflüssigung II. 220.
 Atombewegungen I. 141—144.
 Atombewegungssphäre I. 146.
 Atome I. 9, 11, 20 u. ff.
 Atome, elektrische I. 9, 11.
 Atomfaktor I. 70.
 Atomformen I. 27—50, II. 115.
 Atomgewichte, didaktische I. 24.
 Atomgewichte, internationale I. 23.
 Atomgewichtsbestimmungen I. 25, 26.
 Atomgewichtsfunktionen I. 56—68.
 Atommagnetismus II. 741—751.
 Atomrefraktion I. 58, II. 410 u. ff.
 Atomtheorie Dalton's I. 20.
 Atomverschiebungen, intramolekulare II. 457, 458.
 Atomvolum I. 58, 130, 134, 164, 347, 348.
 Atomvolum, wahres I. 21, 164.
 Atomvolumkurve I. 58, 59.
 Atomwanderungen II. 140—142.
 Atomwärme I. 23, 58, 78, 159, 160, II. 208, 209.
 Atomwärmekurve I. 59.
 Atomzahlen, Gesetz der paaren I. 435, 436.
 Auer's Glühkörper II. 541—543.
 Auer's Osmiumglühlampe II. 518.
 Auflösungsgeschwindigkeit I. 275, II. 15, 96.
 Auramin I. 489—491.
 Aurin II. 436, 452.
 Ausdehnung durch die Wärme I. 58, 146, 164.
 Ausdehnungskoeffizient der Gase I. 146.
 „ der Flüssigkeiten I. 164.
 Ausfällungen, Reaktionswärme bei I. 104 bis 106.
 Ausflussgeschwindigkeit der Gase I. 336 bis 337.
 Auskrystallisiren II. 97.
 Austenit II. 366.
 Autokatalyse nach Ostwald II. 163.
 Autoxydationen II. 143, 154.
 Auwer's Gefrierpunkte und Siedepunktsbeob. I. 407, 408, 411, 412.
 Avidität I. 225—228.
 Avogadro'sches Gesetz I. 24, 129, 130, 148, 149, 153, 154, 319, 320, 393, 394, II. 94.

- Avogadro van't Hoff'sches Gesetz I. 190, 191, II. 94.
 Axen, topische I. 350, 351.
 Azoanisol I. 411.
 Azodinitroäthan II. 457.
 Azofarbstoffe s. Azoverbindungen.
 Azomid I. 542.
 Azoverbindungen, Farbe II. 431, 432, 433, 437.
 Azoverbindungen, Gesetzmässigkeiten II. 133—137.
 Azoverbindungen, Konfiguration I. 34.
 „ Tautomerie I. 561.
 Azoxalphyle I. 546.
 Azoxyanisol I. 614, II. 235, 628.
 Azoxybenzol II. 415, 430.
 Azoxyphenetol I. 614, 615, II. 235.

 v. Baeyer's centrische Benzolformel I. 466, 467.
 v. Baeyer's Spannungstheorie I. 455.
 v. Baeyer's Versuche zur Benzoltheorie I. 460, 475, 476.
 v. Baeyer's Versuche über basische und saure Eigenschaften bei Kohlenstoff und Sauerstoff I. 654—659, 688.
 v. Baeyer's Versuche über Halochromie II. 430.
 Bakhuis-Roozeboom's Behandlung der graphischen Darstellung II. 10—15.
 Bakhuis-Roozeboom's Untersuchungen über Eisen u. Stahl II. 343—346.
 Bakhuis-Roozeboom's Untersuchungen über Löslichkeit I. 287—294.
 Bakhuis-Roozeboom's Untersuchungen über Erstarrungspunkte von Mischkrystallen II. 242—249.
 Bakhuis-Roozeboom, Ueber Mischungsanomalien I. 638, 639.
 Bakhuis-Roozeboom's Untersuchungen über Lösungswärme II. 363—366
 Baldriansäure s. Valeriansäure.
 Ballistit II. 387.
 Bamberger's Isodiazobenzol I. 603 bis 608.
 Bamberger's Naphtalinformel I. 519, 520.
 Bandenspektren II. 479—482.
 Barometerstand-Reduktion I. 328.
 Baryt I. 721.
 Baryum, Spektrum II. 465—469.
 „ Valenzzahl I. 684.
 Baryumacetat I. 347.
 Baryumchlorid I. 721.
 Baryumformiat I. 347.
 Baryumnitrat I. 346.
 Baryumpropionat I. 347.
 Baryumsuperoxyd II. 153.
 Basen, Natur derselben I. 648—666.
 „ organische I. 436—439.
 Base, Schiff'sche I. 39.
 Basicität I. 426—431,
 Bathochrome Gruppen II. 432.
 Beckmann's Siedepunktsformel I. 360, 361, 414, II. 259.
 Beckmann's Gefrierpunktsbestimmungsapparat I. 399—401.
 Beckmann's Siedepunktsbestimmungsapparat I. 416—418.
 Beckmann's Thermometer I. 399, 400.
 Becquerelstrahlen I. 17, 18, 81, 91—93.
 Beetz, Untersuchungen über Gasketten II. 554.
 Behring's Antitoxine II. 185—190.
 Benzaldehyd I. 551.
 „ Autooxydation II. 152, 153.
 Benzaldehydphenylhydrazon II. 511.
 Benzidinumlagerung I. 551.
 Benzimidazol I. 661.
 Benzhydrol I. 409.
 Benzoësäure I. 295, 348, 409.
 Benzol I. 168, 244, 256, 257, 301, 341, 348.
 „ Bildungswärme II. 383.
 „ Dekrement I. 343.
 „ Entflammungstemperatur II. 386.
 „ Gefrierpunkt I. 398.
 „ Konfiguration I. 28, 29, 30, 539.
 „ Kritische Daten II. 298.
 „ Schmelztemperatur II. 249.
 „ Schmelzwärme I. 398.
 „ Siedepunkt II. 267, 268.
 „ Verbrennungswärme II. 377.
 Benzolkarbonsäuren II. 370.
 Benzolkern I. 28, 29, 30, 460—518.
 Benzolsulfinsäure I. 553.
 Benzolsulfosäure I. 427.
 Benzophenon I. 357, 612, II. 248.
 Benzopurpurin II. 451.
 Benzyläther I. 313, 314.
 Benzylallylmethylphenylammonium I. 38.
 Bernsteinsäure I. 233, 298.
 „ Konfiguration I. 530, 531.
 Berthelot's Berechnung der Explosionsgeschwindigkeit II. 390.
 Berthelot's Bombe II. 373, 374.

- Berthelot's Princip der grössten Arbeit I. 78, II. 367, 368.
- Berthelot u. Vieille's Berechnung der Explosionstemperatur II. 388.
- Berührungselektricität II, 578—584.
- Beryllium, Valenzzahl I. 683.
- Beryllium-Magnesium-Calcium-Gruppe I. 683—685.
- Beschleunigung I. 73.
- Beugungserscheinungen I. 81.
- Bewegung des Aethers I. 6.
- Bibrompropionsäure I. 613.
- Bildungswärme I. 78, II. 25, 367 ff.
- Bindung, einfache I. 100, 101, 103, 644 bis 646, II. 411, 413.
- Bindung, doppelte I. 27, 28, 100, 101, 103, 644—646, II. 411, 413.
- Bindung, dreifache I. 28, 100, 101, 644, 647, II. 411, 413.
- Bindungswechsel II. 142, 143.
- Binnendruck I. 164.
- Biologisches Grundgesetz von Arndt II. 190.
- Biot'sches Gesetz II. 527, 528.
- Birotation II. 529.
- Bischoff II. 331—342.
- Bischoff's dynamische Hypothese II. 123.
- Blagden'sches Gesetz I. 258.
- Blei, Akkumulatoren II. 613, 614.
- „ Diffusion in I. 262, 263.
- „ Kritische Temperatur II. 200.
- „ Leitfähigkeit, elektrische II. 614.
- „ Schmelzpunkt II. 228.
- „ Valenzzahl I. 681.
- „ Zerstäubung II. 620.
- Bleichlorid I. 325.
- Bleidisulfat II. 614.
- Bleihydroxyd I. 648.
- Bleijodid I. 322—313.
- Bleinitrat I. 346.
- Bleiteträthyl I. 630.
- Bleitetrachlorid I. 670.
- Bleizinnlegirung I. 261, 262.
- Blomstrand's Diazoformel I. 603.
- Blomstrand's gepaarte Ammoniakverbindung I. 608—610.
- Blomstrand-Jørgensen's Ammoniumtheorie I. 608—610, 709 ff.
- Blutkörperchenmethode I. 396, 397.
- Boltzmann's Berechnungen über Dissoziationswärme I. 364, 365.
- Boltzmann's Bestimmungen der Dielektricitätskonstante II. 624, 625.
- Boltzmann-Stefan'sches Strahlungsgesetz II. 483.
- Bor, Atomform I. 31.
- „ Molekulare Grösse I. 368.
- „ Valenzzahl I. 685.
- Boracit II. 343.
- Bor-Aluminium-Skandium-Gruppe I. 685 bis 686.
- Borneol I. 409, II. 525.
- Borsäure I. 721, II. 642.
- Bose's Untersuchungen über Gasketten II. 724.
- Boyle-Mariotte'sches Gesetz I. 110, 144, 145, 155—157, 305, 321, 328, 339, II. 94.
- Brassidinsäure II. 142.
- Brechung des Lichtes I. 58, 79, II. 401 bis 424.
- Brechungsexponent, Brechungsindex, Brechungskoeffizient I. 79, II. 403—406.
- Brechungsgesetz von Snellius des Cartes I. 81, II. 403.
- Bredig, Bestimmung der Leitfähigkeit organischer Basen II. 669.
- Bredig, Untersuchungen über Katalyse II. 161.
- Brennstoffe, Kalorienwerth II. 374, 375.
- Brenzkatechin I. 299, 303, 348, 473.
- „ Wasserlöslichkeit I. 507, 508.
- Brenzweinsäure I. 428.
- Brom, Anlagerung I. 725—728.
- „ Atomform I. 47, 48.
- „ Atomrefraktion II. 411, 413.
- „ Atomvolum I. 134.
- „ Gasdichte I. 322.
- „ Kovolum I. 343.
- „ Molekulare Grösse I. 322, 357, 361 bis 363, 369, 370, II. 349, 350.
- „ Valenzzahl I. 693.
- Brombernsteinsäure II. 515.
- Bromisozimmtsäure I. 307.
- Bromoform I. 343.
- Bromphenyleystin II. 515.
- Bromsilbergelatineemulsion II. 548.
- Bromsubstitution, aromatische Verbindung I. 472, 473, 474.
- Bromwasserstoffsäure I. 238.
- Brookit I. 392.
- Brown'sche Molekularbewegung I. 181.
- Brühl's Untersuchungen über Molekularrefraktion II. 411 ff.
- Buchner's Zymase II. 170, 171, 172.
- Bunsen-Element I. 89.

- Bunsen's Löslichkeitsbestimmungen I. 271 u. f.
- Bunte's Arbeiten über Explosionsverhältnisse II. 393—394.
- Bunte über Flammenbeleuchtung II. 538, 541, 542.
- Buttersäure I. 133, 168, 227, 228, 232, 302, 355, II. 360.
- Butylalkohol I. 133, 355.
- „ optische Aktivität I. 575, II. 514.
- Cadmium s. Kadmium.
- Caesium, Spektrum II. 464.
- „ Valenzzahl I. 682.
- Caesiumchlorid I. 325.
- Caesiumjodid I. 325.
- Caesiumsulfat I. 391, 392.
- Calcium, Spektrum II. 465—469.
- „ Valenzzahl I. 633.
- Calciumchlorid I. 137, 201, 216, 288—292, II. 288—291.
- Calciumkarbonat I. 310, II. 31, 32.
- Calciumnitrat I. 216.
- Calciumsulfat II. 327.
- Calciumsulfid I. 91.
- Calorie s. Kalorie.
- Carnot's Kreisprocess II. 87—92, 257, 258.
- Cellulose I. 250, 382, 383.
- Cementirung I. 261, II. 343—346.
- Cementit II. 343—346.
- Cementstahl I. 260, II. 343—346.
- Centimeter-Dyn-Erg I. 74.
- Cer, Valenzzahl I. 681.
- Chabasit I. 689, 690.
- Chapman's Formel für Explosionsgeschwindigkeit und Druck II. 389, 390.
- Charles-GayLussac-Dalton'sches Gesetz I. 77, 145—147, 155, 321, 322, 328, 329, II. 94.
- Chemische Affinität I. 96—127.
- Chemische Fernwirkungen II. 156—158.
- Chemische Verbindung isomorpher Körper I. 637—638.
- Chemische Reaktion durch Elektrizität II. 727—728.
- „ „ durch Licht II. 546.
- „ „ durch mechanische Wirkung II. 199—202.
- „ „ durch Wärme II. 320—400.
- Chemiluminiscenz I. 80.
- Chinaldin I. 235.
- Chinasäure II. 518.
- Chinin I. 587.
- Chininsulfat I. 91.
- Chinochinolinchlorid II. 510, 511.
- Chinolin I. 235, 356, 713.
- Chinolinsäure I. 428.
- Chinon I. 348, 479.
- Chinonoxim I. 562, 563—565.
- Chinontautomerie I. 562, 563.
- Chlor, Anlagerung I. 725—728.
- „ Atomform I. 47, 48.
- „ Atomrefraktion II. 411, 413.
- „ Atomvolum I. 134.
- „ Dampfspannung II. 271—274, 276.
- „ Gasdichte I. 322.
- „ Kovolum I. 343.
- „ Kritische Daten II. 297.
- „ Kritische Temperatur II. 317—319.
- „ Mol.-Geschwindigkeit I. 153.
- „ Mol.-Grösse I. 322, 368—370, II. 349, 350.
- Chlor, Valenzzahl I. 693.
- „ Verflüssigung II. 293, 317.
- Chloralhydrat I. 302, 326, 678, II. 122, 355.
- Chlorammonium s. Ammoniumchlorid.
- Chloranhydride, anorg. I. 406, 407.
- Chlorbenzol I. 341.
- Chlorcalcium s. Calciumchlorid.
- Chlorknallgas II. 544, 552.
- Chloride I. 136, 311.
- Chlorjod-Elaïdo-Stearin I. 613.
- Chlorjod-Oleo-Stearin I. 613.
- Chloriondurchmesser I. 138.
- Chlorkalium s. Kaliumchlorid.
- Chlornatrium s. Natriumchlorid.
- Chloroformiren II. 190.
- Chlorschwefel II. 351.
- Chlorsilber s. Silberchlorid.
- Chlorsulfonsäure II. 351.
- Chlortoluidine II. 438, 439.
- Chlorwasserstoffsäure I. 129, 227, 228, 233, 277.
- Chlorwasserstoffsäure, Anlagerung I. 725 bis 728.
- Chlorwasserstoffsäure, Dampfdichte I. 325.
- „ Kritische Daten II. 297.
- „ Löslichkeitsbeeinflussung II. 100, 101.
- Chlorwasserstoffsäure, Mol.-Geschwindigkeit I. 153.

- Cholesterylbenzoat I. 614, II. 235.
 Chrom, Allotropie I. 619—622.
 " Passiver Zustand II. 611, 612.
 " Valenzzahl I. 690, 691.
 Chromate II. 544.
 Chromchlorid II. 358.
 Chromhydroxyd I. 249.
 Chromogene II. 428.
 Chromophore II. 428.
 Chromverbindungen II. 148.
 Chromsäure I. 234, II. 544.
 Chromsäure-Element I. 89.
 Chromsulfat II. 508, 509.
 Ciamician's Naphtalinkonfiguration I. 510.
 Cineol I. 657, 659.
 Citronensäure I. 233, II. 171.
 Citrakonsäure I. 428.
 Clapeyron'sche Formel II. 257, 258.
 Clark-Element II. 713—718.
 Claus'sche Benzolformeln I. 460—463.
 " Naphthalinformeln I. 518, 519.
 Clausius, Ableitung der Verdampfungswärme II. 259.
 Clausius, Mechanische Wärmetheorie II. 84.
 Clausius, Ueber die Dissociation der Elektrolyte II. 638.
 Clausius-Morsotti'sche Theorie II. 630, 631.
 Cochenille II. 451.
 Cordit II. 387.
 E. C o h e n, Untersuchungen über das Clark-element II. 713—718.
 E. C o h e n, Untersuchungen über das Weston-element II. 718—720.
 C o u l o m b I. 83, 84.
 C o u l o m b'sches Gesetz I. 75, 81.
 Curcuma = Curcumin II. 453.
 Cyan I. 237.
 " Bildungswärme II. 383.
 " Kovolum I. 343.
 " Konfiguration I. 531, 532.
 " Kritische Daten II. 297.
 " Lichtenergie II. 540.
 Cyanphenol II. 667.
 Cyansäurekonfiguration I. 533.
 Cyanurverbindungen, Konfiguration I. 533.
 " Tautomerie I. 554.
 Cyanverbindungen I. 564.
 Cyanwasserstoffsäure I. 237.
 " Konfiguration I. 832.
 " Saure Natur I. 662.
 Cyanwasserstoffsäure, Tautomerie I. 553.
 Cyklopentadien I. 654.
 Cymolreihe II. 142, 143.
 Cystenreihe II. 515.
 Daguerre'scher Process II. 548.
 Dale und Gladstone's Formel für Molekularrefraktion II. 407.
 Dalton's Gesetz über Gasgemische I. 145.
 Dalton's Atomtheorie I. 20.
 Dampfbäder II. 225, 226.
 Dampfdichte I. 159, 327—339.
 Dampfdichtebestimmung I. 327—339.
 " nach Arago I. 329.
 " " Biot I. 329.
 " " Bunsen I. 329, 331, 337.
 " " Dumas I. 330, 331.
 " " Gay-Lussac I. 333.
 " " Graham I. 336.
 " " A.W.Hofmann I. 333, 334.
 " " V. Meyer I. 334—336.
 " " Malfatti u. Schoop I. 334, 336.
 " " F. G. C. Müller I. 336.
 " " Pettersson und Ekstrand I. 331.
 " " Pawlewski I. 331, 332.
 " " Pfaundler I. 336.
 " " Regnault I. 329.
 Dampfdruck I. 336, 414, 421, 729.
 Dampfdruckverminderung I. 414, 421, 422, 729.
 Dampfpferdestärke I. 73.
 Dampfspannung gesättigter Lösungen II. 288—292.
 Dampfspannung bei Mischkrystallen I. 635.
 Dampfspannungserniedrigung, molekulare I. 200, 201.
 Dampfspannungsmethode II. 323.
 Dampfspannung und Temperatur II. 270 bis 277.
 Daniell-Element I. 89, 90, II. 591.
 Dehnbarkeit I. 58.
 Dekin I. 438.
 Desinfektionswirkung II. 138 ff.
 Desmotropie I. 552—569.
 Destillation II. 269.
 Dekrement s. Benzol.
 " " Doppelbindung I. 343.
 " " dreifache Bindung I. 343.
 Dewar's Kapillarelektrometer II 566.

- Dewar'sche Röhre II. 224.
 Diacetylendikarbonsäure I. 299.
 Diäthylaminverbindungen I. 715.
 Diäthylanilin I. 356, 480—483, 663.
 Diäthylbenzylamin I. 235.
 Diäthylloxamid I. 347.
 Dialdehyd I. 550.
 Dialyse s. Osmose.
 Diamagnetische Stoffe I. 94.
 Diamagnetismus II. 735—740.
 Diamand's Benzolformel I. 469.
 Diamant I. 115, 116, 618, 619.
 " Durchsichtigkeit II. 402.
 " Konfiguration I. 387.
 " Molekulare Grösse I. 381—389.
 " Verbrennungswärme II. 376.
 Diamid I. 541, 543.
 Diamin, aromatisches I. 208, 209.
 Dianisalacetone II. 431.
 Diastasen II. 168.
 Diazoamidobenzol I. 234—236, 552, 661.
 Diazoamidobenzolsulfosäure II. 109.
 Diazoamidverbindungen Tautom. I. 560.
 Diazobenzolsulfosäure I. 478.
 Diazogruppe, Wanderung der II. 141, 142.
 Diazokarbazol II. 550.
 Diazohydrate I. 565.
 Diazonium I. 605, 663.
 Diazoverbindungen I. 546.
 " Konfiguration I. 603—608.
 " Lichtempfindlichkeit II. 550, 551.
 " Spektrische Konstanten II. 414.
 Dibenzalacetone II. 431.
 Dibenzoylacetone I. 578.
 Dibenzyl II. 417.
 Dibiphenylenäthen II. 428, 429.
 Dibiphenylenäthoxyd II. 429.
 Dichloressigsäure I. 227, 228, 232.
 Dichlorhydrochinonkarbonsäureäther I. 611, 612.
 Dichlornaphtalin I. 505, 506.
 Dichte I. 58.
 " des Aethers I. 6.
 " Kurven, geradliniger Durchmesser II. 313, 314.
 " Maximum I. 301, 302.
 Didym I. 23, 24, 57.
 Dielektricitätskonstante I. 82, 236, 243 bis 245, II. 622—633.
 Dielektricitätskonstante und Brechungskoeffizient II. 632.
 Dielektricitätskonstante und Dissociationskraft II. 631.
 Dielektricitätskonstante und Ko-Volum II. 631.
 Dielektricitätskonstante und kritischer Koeffizient II. 632.
 Dielektricitätskonstante und Löslichkeit II. 632.
 Dielektricitätskonstante und Verdampfungswärme II. 631.
 Dielektrika I. 82, II. 621—633.
 Dieterici's Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents II. 347.
 Differenzrefraktometer II. 405.
 Diffusion I. 260, 264.
 Diffusionsgeschwindigkeit II. 15, 657 bis 661.
 Diformaldehyd I. 550.
 Dihydroptalsäure I. 475, 476.
 Dihydroresorcin I. 556, 557.
 Diketochloride I. 511, 512.
 Dijodphenoljod I. 552.
 Dilatometrische Methode II. 322.
 Dimethylamidazoobenzol II. 450.
 Dimethylamidobenzol I. 211.
 Dimethylaminverbindungen I. 715.
 Dimethylanilin I. 356, 413, 480, 482, 483.
 Dimethylanilinsulfosäure I. 501.
 Dimethylbenzylamin I. 235.
 Dimethylloxamid I. 343.
 Dimethylpyron I. 657, 659, 688.
 Dimethyltoluidin I. 356.
 Dimorphismus I. 184, 617—626.
 Dinitroäthan II. 457.
 Dinitroptalsäure I. 497, 498.
 Dioxybenzole I. 472, 473.
 Dioxypurine II. 121.
 Diphenyläthan I. 356.
 Diphenylamin I. 349, 356, 480.
 Diphenylendiphenyläthen II. 429.
 Diphenylmethan I. 357.
 Diphenylthiosemikarbazid I. 600.
 Dipropargyl II. 383, 384.
 Disazoverbindungen II. 137.
 Disgregationsarbeit, äussere II. 205.
 Dispersion I. 80, II. 419—424.
 " anomale II. 419—424.
 " anomale elektrische II. 628.
 " molekulare II. 409.
 Dispersionstheorie, elektromagnetische I. 10.
 Dissociation I. 321—327, II. 82, 346—362.
 Dissociation, elektrolytische I. 86, 118 bis 123, 191, 192, 201—214, 230—232, 326, 327, 732, II. 175—181, 638—643.

- Dissociation, hydrolytische I. 86, 119, 192, 207—214, 326, 327.
 Dissociation und Refraktion II. 419.
 Dissociationskoeffizient II. 639.
 Dissociationswärme I. 97—104, 107, 108, II. 347—349.
 Dissociationswärme der Elementarmoleküle I. 97—104.
 Disubstitutionsprodukte der Benzole (Bildungsregeln) I. 471.
 Dixon's Formel zur Berechnung der Explosionsgeschwindigkeit II. 389.
 Doppelbindung I. 27, 28, 457, 459.
 „ Refraktionswerth II. 441.
 Doppelbrechung II. 405.
 Doppelsalz I. 259, 260, 308, 309, 312 ff., 672.
 Doppelsalzkristalle I. 255.
 Doppelverbindungen I. 312 ff.
 Dotterblättchen I. 443.
 Drehung der Polarisationssebene II. 511 bis 537.
 Drehungswinkel II. 512, 533—535.
 Drehvermögen II. 533—535.
 Dreifache Bindung I. 457—459.
 Dreifache Gemische I. 274, 275.
 Dreifacher Punkt II. 342.
 Drude's Berechnungen über thermische und elektrische Leitfähigkeit der Metalle II. 621.
 Drude's Untersuchungen über anomale elektrische Dispersion II. 629.
 Drude-Nernst über Elektrostriktion II. 630.
 Druck, osmotischer I. 193—196.
 „ und Löslichkeit II. 198, 199.
 „ Emissionsspektren II. 472.
 „ Leitfähigkeit II. 656.
 „ Schmelzpunkt I. 197, 247—249.
 Druckwirkung bei flüssigen und festen Körpern II. 197, 198.
 Druckwirkung bei Gasen II. 197.
 Dualismus nach J. Thomsen I. 26.
 Dualistische Hypothese II. 560, 561.
 Duclaux' Aktinometer II. 552.
 Duhem's thermodynamisches Potential II. 5.
 Dulcit I. 573, 582, II. 520.
 Dulong's Formel zur Berechnung der Verbrennungswärme II. 374, 375.
 Dulong-Petit'sches Gesetz I. 23, 58, 125, 366, II. 206—213.
 Dulong-Petit'sches Ges., Ableitung n. Richarz II. 211—213.
 Dupré-Rankine'sches Dampfspannungsgesetz II. 270.
 Durchsichtigkeit II. 401 ff.
 Duro I. 357.
 Dyaden I. 553 ff.
 Dyn I. 73.
 Dynamische Methode II. 76—84.
 Dynamische Hypothese von Bischoff II. 123.
 Dystektisch II. 10.
 Edelgase I. 64—68, II. 461—464.
 Eder'sche Lösung II. 545.
 Edlund's Hypothese II. 585.
 P. Ehrlich's anästhesiophore Gruppen II. 180, 182.
 P. Ehrlich's Antitoxintheorie II. 185 bis 190.
 Einzelion I. 674.
 Eis II. 32, 33.
 „ Leitfähigkeit II. 661.
 „ Molekül I. 537—539.
 „ Spec. Wärme II. 210.
 Eisen, feste Lösungen II. 343—346.
 „ Kritische Temperatur II. 320.
 „ Passiver Zustand II. 611, 613.
 „ Valenzzahl I. 695, 696.
 Eisenchlorid I. 213—246, 288, 292—294, 325, 695, II. 21, 357, 507.
 Eisenchloridhydrate I. 293, 294.
 Eisenchlorür I. 695, II. 358.
 Eisenhydroxyd I. 249, 250.
 Eisenoxydsalze II. 544.
 Eisenoxydulsulfat II. 23.
 Eisenoxysulfid I. 263.
 Eisen-Ruthenium-Osmiumgruppe I. 695 bis 697.
 Eiweisskörper I. 249, 252, 253—255, 587, „ Mol. Grösse I. 440, 453.
 Ekgonin II. 182.
 Elaïdinsäure II. 142.
 Elaïdo-Stearin I. 613.
 Elasticität
 Elbs, Theorie des Akkumulators.
 Elektrizität I. 81—93, II. 561—733.
 Elektrische Endosmose II. 563, 564.
 „ Glühlampe II. 538, 543, 544.
 „ Leitung in Gasen II. 633—635.
 „ „ Metallen I. 16, II. 614, 615.
 „ „ Elektrolyten II. 643 bis 658.
 „ Ueberführung II. 562.

- Elektrische Lichtbogen II. 567, 568.
 „ Ströme I. 82.
 „ Stromstärke II. 571—577.
 „ Widerstände I. 83, 117, II. 571 bis 577.
 Elektroaffinität n. A begg-Bodländer I. 674, 735, 736.
 „ n. Vaubel I. 113, 177, II. 114
 Elektrochemische Aequivalente II. 683.
 Elektroden, nicht polarisierbare II. 609.
 „ Potential II. 591—599.
 „ Polarisation II. 605.
 „ Umkehrbare II. 582.
 „ Unpolarisierbare II. 609.
 Elektrokapillarität II. 585, 586.
 Elektrolumineszenz I. 80.
 Elektrolyse I. 10, 119—123, II. 681—701.
 Elektrolyte I. 173, 648—666, 670, II. 637 u. f.
 Elektrolytische Dissociation I. 118, 648 bis 666, II. 638—643.
 „ u. Lösungsdrucke I. 88, 89.
 „ physiolog. Wirkung II. 175—182.
 Elektrolytisches Potential II. 592.
 Elektromagnetische Drehung der Polarisationssebene II. 730, 751—757.
 Elektronegativ I. 114, II. 561 u. ff.
 Elektronen I. 5, 8 u. f. 54, 114—127, II. 569—571.
 „ negative I. 13, 17.
 „ positive I. 17.
 Elektronentheorie I. 8 u. f.
 „ Berechnungen hierzu von P. Drude, E. Riecke, J. J. Thomson. W. Weber I. 16.
 Elektropositiv I. 114, II. 561 u. f.
 Elemente I. 20.
 „ Emissionsspektren II. 459 u. f.
 „ Kritische Daten II. 297.
 „ Mol. Grösse I. 369.
 „ Voraussagung I. 68.
 „ Einflüssige II. 591.
 „ Galvanische I. 89, 90, 123, 124.
 „ Zweiflüssige II. 591.
 Emanationstheorie n. Newton I. 78.
 Emissionshypothese I. 78.
 Emissionsspektrum I. 80, II. 459—479.
 Empfindlichkeit der Spektralanalyse II. 471.
 Emulsion II. 169.
 Enantiomorphe Formen II. 512, 513.
 Enantiomorphie b. Benzolderiv. I. 512—515.
 Enantiotropie I. 625.
 Endothermische Reaktionen II. 366 u. f. 391, 392.
 Energie I. 69—127.
 Energiearten I. 69—127.
 „ Einth. nach Rob. Mayer I. 71.
 „ „ „ W. Ostwald I. 70.
 „ Chemische I. 70.
 Energie, Kinetische I. 74.
 „ Lineare I. 70.
 „ Oberflächen I. 70.
 „ Potentielle I. 74.
 „ Umwandelbarkeit I. 32.
 „ Unzerstörbarkeit I. 72.
 „ Volum I. 70.
 „ Wärme I. 70.
 Engler's Untersuchungen über Autoxydation II. 144 u. f.
 Enolverbindungen I. 556, 557.
 Entflammungstemperaturen II. 384—386.
 Entzündungstemperaturen II. 384—386.
 Entropie II. 4, 5, 85, 86.
 Entropieprincip II. 27.
 Entwässerungsgeschwindigkeit I. 729.
 Entwickler II. 548.
 Enzyme II. 167—172.
 Enzymwirkung II. 155—177.
 Eosin II. 551.
 Erg I. 74.
 H. Erdmann's Spektraltafel II. 460.
 Erdmetalle seltene II. 477—479.
 Erhaltung des Stoffes I. 2, 4, 5.
 Erlenmeyer's Naphtalinformel I. 518.
 Erstarrungsgeschwindigkeit II. 15.
 Erstarrungskurven II. 251—254.
 Erstarrungspunkte I. 610, 613, II. 242 bis 249.
 Erstarrungstemperatur I. 270, 271.
 Erukasäure II. 142.
 Erythrit I. 348, 573, II. 521.
 Erythrosalze I. 565.
 Erythrose I. 582.
 Erythrosin II. 451, 551.
 Essigäther I. 302.
 Essiggärung II. 170, 171.
 Essigsäure I. 133, 173, 174, 221, 222, 230, 232, 409.
 „ Dampfdichte I. 325.
 „ Dissociation II. 360—362.
 „ Fällungsmittel II. 109.
 „ Farbe II. 441.
 „ Kritische Daten II. 299.
 „ Leitfähigkeit II. 665.
 „ Lös. in Wasser I. 301, 302.
 „ Mol. Grösse I. 163, 325, 340, 342, 356, 358, II. 358, 359.

- Essigsäure, Verbrennungswärme II. 379.
 Essigsaures Kalium s. Kaliumacetat.
 „ Natrium s. Natriumacetat.
 Ester I. 170. 171, 341.
 Esterbildung II. 40, 48—50.
 Estergesetz V. Meyer's I. 496, 497. II. 131.
 Esterificierung I. 240.
 Ester, Molekularrotation II. 524—526.
 Eugenol I. 508—511.
 Eukarvon II. 442.
 Eutektisches Gemisch II. 10.
 Eutektischer Punkt II. 10.
 Eutropie Katamere I. 61.
 Eutropische Körper I. 389, 392.
 Eutropische Reihe I. 389, 392.
 Existenzbedingungen II. 7.
 Explosibele Gasgemische II. 392—400.
 Explosibele Gemische II. 386—400.
 Explosibele Verbindungen II. 386—400.
 Explosionsdruck II. 390, 391.
 Explosionsgeschwindigkeit II. 389—390.
 Explosionsgrenze II. 395 u. f.
 Explosionstemperatur II. 383—388, 394 u. f.
 Exsiccator II. 95.
 Exothermische Vorgänge II. 366 u. f., 486.
 Extinktionskoeffizient II. 155.
 Extraction II. 96—99.

 Faktor i für Elektrolyte I. 214—219.
 Fallkraft I. 71.
 Fällungen II. 105—113.
 Fällungsmittel II. 105—113.
 Falsches Gleichgewicht nach Duhem II. 24.
 Farad I. 84.
 Faraday'sches Gesetz I. 10, 11, 19, 25, 54, 70, 83, 670, II. 570, 571, 682, 683.
 Faraday's Vertheilungsgesetz I. 82.
 Färbeprocess I. 257.
 Farbe II. 424—448.
 „ anorg. Körper II. 425—428.
 „ der Azofarbstoffe II. 433, 437.
 „ der Auramine II. 434.
 „ von Ionen II. 425 u. f.
 „ isomorpher Verbindungen I. 633, 634.
 „ von Kohlenwasserstoffen II. 429, 430.
 „ org. Verbindungen II. 428—430.
 „ der Rosinduline II. 434, 435.
 „ der Triphenylmethanfarbstoffe II. 434.
 Farbenfelder, Eintheilung II. 480.
 Farbenzerstreuung s. Dispersion.
 Farbenänderung d. Erwärmen II. 597—611.
 Farbenänderung der Kahodenstrahlen II. 509, 510.
 „ des Lichts II. 509, 510.
 Farbstoffe I. 180, 181.
 „ anomale Dispersion II. 420—424.
 „ Physiol. Wirkung II. 184, 185.
 „ Lichtempfindlichkeit II. 551.
 Fermente II. 167—172.
 Fernwirkungen nach Drude I. 71.
 Ferri- und Ferrosalze s. Eisen.
 Ferricyanwasserstoffsäure I. 431, 696.
 Ferrit II. 343—346.
 Ferrocyankupfermembran I. 196, 197.
 Ferrocyanwasserstoffsäure I. 696.
 Feste Körper, Art des Aufbaus I. 183, 184.
 „ „ Krystallsysteme I. 184, 188.
 „ „ Spec. Gewicht I. 182, 183.
 Feste Lösungen II. 95. $\left[\begin{matrix} 10 \\ 10 \end{matrix} \right] 255!$
 Fettsäuren I. 132, 133, II. 238, 239.
 Fettsäureester II. 360.
 Fettsäure Salze I. 246.
 Fibrinferment II. 171.
 E Fischer's Beobachtungen über Acetalbildung I. 498.
 E. Fischer's Untersuchungen über Gähfähigkeit I. 584—586, II. 170.
 E. Fischer's Zuckeruntersuchungen I. 582—589.
 Fläche I. 73.
 Flamme, unipolare Leitung II. 635.
 Flammenspektrum II. 465.
 Flammentemperatur II. 226.
 Fleischmilchsäure I. 576.
 Flüchtigkeit der Elemente I. 58.
 Fluor I. 725—728.
 „ Atomform I. 46, 48.
 „ Kovolum I. 343.
 „ Valenzzahl I. 692—693.
 Fluoran II. 436.
 Fluor-Chlor-Mangangruppe I. 692—695.
 Fluorbenzol I. 341.
 Fluoren, Elektrolytnatur I. 654.
 „ Mol.-Aufbau I. 522—524.
 „ Mol.-Refraktion II. 417.
 Fluorescein II. 436, 451, 494, 495.
 Fluorescenz II. 492—499.
 Fluorescenzlicht I. 86.
 Fluorophore II. 494.
 Fluorverbindungen I. 42.
 Fluorwasserstoff I. 321.
 „ Anlagerung I. 735—738.
 Flüssige Körper I. 139, 140, 163, 181.
 „ „ Association I. 163, 340.

- Flüssige Körper, Druck und Temperatur-
Wirkung I. 163, 164.
Flüssige Körper, innere Reibung I. 168—175.
Flüssige Körper, Kapillarität I. 175—181.
„ „ Spec. Gewicht I. 165, 168.
„ „ Verdampfung I. 164—166.
Flüssige Krystalle II. 234, 235, 628.
Flüssigkeitsbäder II. 225, 226.
Flussspath II. 492, 508.
F o e p p l's Untersuchungen über die duali-
stische oder unitarische Theorie II. 568.
Formaldehyd, Konfiguration I. 527.
„ Polymerie I. 549—550.
Formel von Laplace I. 27.
Formiate I. 136, 137.
Formose I. 583.
Formylkampher II. 417.
Formylphenyllessigsäure II. 418.
Fraktionirte Fällung II. 106, 110—112.
Fraunhofer'sche Linien I. 80, II. 465,
481, 483.
Freiheitsgrade II. 31.
Friedel-Crafts'sche Synthese I. 642,
II. 132.
Fructose I. 583, 584, 585, II. 519.
Fuchs'sche Methode II. 608.
Fuchsin II. 422, 423.
Fünffacher Punkt II. 327.
Fumarsäure I. 203, 298—299, 455, 456.
„ Löslichkeit I. 507, 508.
„ Saure Eigenschaften I. 655.
„ Stereoisomerie I. 591—593.
„ Umwandlung II. 19.
Funkenspektrum II. 405.
Funktionen des Atomgewichts I. 56—68.
Furfuran, Konfiguration I. 528, 529.

Gadolinit II. 504.
Gährfähigkeit der Zucker I. 585—586.
Gährungsmilchsäure I. 576.
Galaktose I. 583, 585, II. 519.
Gallein II. 452.
Gallium I. 68, 325.
Galliumchlorid II. 357.
Galvanische Elemente I. 82, 90, 123, 124,
II. 702—726.
Galvanotropismus II. 568, 569.
Gase I. 139.
„ Absorption.
„ Dielektricitätskonstante II. 627.
„ Diffusion 162, 163.
„ Elektrische Leitung II. 635—635.
„ Gesetze I. 140—163.
Gase, Getrocknete (Explosibilität) II. 339,
400.
Gase, Mol.-Geschwindigkeit I. 149—154.
„ Spec. Wärme I. 159—162.
„ Volumgewicht I. 158, 159.
Gasdichte s. Dampfdichte.
Gasgemische I. 276, 277.
Gasglühlicht II. 538, 541—543.
Gashydrate II. 292, 324—326.
Gasketten I. 123, 124. II. 721—726.
„ Chlor-Wasserstoff I. 123. II.
721, 726.
„ Sauerstoff u. Wasserstoff I. 124.
II. 721—726.
Gaskonstante I. 147, 148.
Gasstheorie kinetische I. 140—144.
Gasverdrängungsverfahren I. 334.
Gaswaage von Lux I. 330.
Gay Lussac-Dalton-Charles'sches
Gesetz s. Charles u. s. w.
Gay-Lussac's Volumgesetz I. 129.
Gefrierpunkte II. 241, 242.
Gefrierpunktapparat nach Beckmann
I. 399—401.
Gefrierpunktapparat nach Eykman I,
401.
Gefrierpunktapparat nach Klobukow I.
401.
Gefrierpunktapparat nach Raoult I. 402,
403.
Gefrierpunktserniedrigung, abnorme I. 406,
407.
Gefrierpunktserniedrigung molekulare, I.
200, 215, 248, 258, 259, 265, 266, 373,
374, 440—443.
Gefrierpunktserniedrigung und Leitfähig-
keit I. 214—219, II. 656.
Gefrierpunktserniedrigung I. 397—414.
Gelatine I. 252, 253, 254, 255.
Gelen I. 246.
Gemische, Dampfdruck II. 278, 279.
„ Dreifache I. 274, 275.
„ Schmelz- und Erstarrungspunkt
II. 235—237.
„ Siedetemperatur II. 278—292.
Gerbsäuren I. 180.
Germanium I. 68, 325.
Gesättigte Lösungen s. Löslichkeit.
Geschmack II. 177, 180, 181.
Geschwindigkeit von Reaktionen II. 15—23.
„ von Zustandsänderungen II. 15.
Geschwindigkeitskoordinaten II. 78.
Gesetz der konstanten Proportionen I. 128.

- Gesetz der multiplen Proportionen I. 129.
 „ „ paaren Atomzahlen I. 435, 436.
 Getrocknete Gase (Explosibilität) II. 399, 400.
 Gewicht des Aethers I. 6.
 Gewicht, spezifisches I. 166—168, 182, 183, 301—303.
 Gibbs' Paradoxon II. 87.
 Gibbs'sche Phasenregel I. 268, II. 1.
 Gibbs' thermodynamisches Potential II. 5.
 Giftwirkung II. 174, 177.
 Gips s. auch Calciumsulfat II. 331—342.
 Glaserit II. 331—342.
 F. Glaser's Eintheilung der Indikatoren II. 449 u. f.
 L. Glaser's Untersuchung über Zersetzungsspannungen I. 121, II. 688, 689.
 Glauberit II. 331—342.
 Glaubersalz s. Natriumsulfat.
 Gleichgewicht I. 228—230, 271, 272.
 „ bei vollständig oder unvollständig verlaufender Reaktion II. 23—26
 „ bewegliches II. 42.
 „ chemisches II. 82.
 „ falsches nach Duhem II. 24, 342.
 „ divariantes II. 31 u. f.
 „ bei Bildung von Doppelsalzen II. 327—342.
 „ monovariantes II. 31 u. f.
 „ nonvariantes II. 31 u. f.
 Glukose I. 583—585, 586, II. 518.
 Glukoside I. 586, 587.
 „ spaltende Fermente II. 169, 170.
 Glukuronsäure II. 518.
 Glutaminsäure I. 348, II. 515.
 Glutarsäure I. 298.
 „ Konfiguration I. 530.
 Glycerin I. 241, II. 441.
 Glycerinsäure II. 515.
 Glycerose I. 582.
 Glykogen II. 520.
 Glykole I. 133, 355.
 Glykolsäure I. 227, 228, 233, II. 18, 19.
 Glyoxalin I. 661.
 Gold, Allotropie I. 618.
 „ Diffusionsfähigkeit I. 262.
 „ Katalysator II. 162.
 „ Kolloidales I. 251.
 „ Kritische Temperatur II. 320.
 „ Leitfähigkeit elektrische II. 614.
 „ Schmelzpunkt II. 228.
 Gold, Valenzzahl I. 683.
 „ Zerstäubung II. 619.
 Goldchlorid II. 544.
 Goldchloridwasserstoffsäure I. 438, II. 557, 558.
 Goldchlorwasserstoffsäure I. 672, II. 557, 558, 669.
 Goldlösungen in Cyankali II. 153.
 „ Kolloidale I. 251.
 Goldsulfide Kolloidale I. 251.
 Gombert's Triphenylmethyl I. 238, 436, 643, II. 431.
 Graebe's Untersuchungen über gefärbte Kohlenwasserstoffe II. 429, 430.
 Graphische Darstellung II. 8—15.
 Graphit I. 115, 116, 618, 619.
 „ Feste Lösung in Eisen II. 343—346.
 „ Konfiguration I. 387.
 „ Leitfähigkeit II. 615.
 „ Molekulare Grösse 381—389.
 „ Undurchsichtigkeit II. 402.
 „ Verbrennungswärme II. 376.
 Gravitation I. 75, 76.
 Gravitoaffinitätsfaktor I. 102, 103, 113, 364—389.
 Griess'sche Regel II. 133.
 Grotthus'sche Theorie II. 638, 680.
 Groth's Untersuchungen der Morphotropie I. 632—633.
 Grove's Element I. 189.
 Grundlagen für das Leitvermögen II. 647—652.
 Gruppen des periodischen Systems I. 55—58.
 Gruppe, achte des periodischen Systems I. 62, 63.
 Guajaktinktur II. 452.
 Guanidin I. 210, 211, 661.
 Guanin II. 121.
 Guldberg-Waage'sches Gesetz I. 225—228, 730, 735, II. 1, 3, 37—76, 640.
 Gulose I. 583.
 Gummi I. 252—253.
 Guye's kritischer Koeffizient II. 308.
 Guye u. Friedrich's Berechnung der Werthe a und b der van der Waals'schen Gleichung II. 300—304.
 Hämatin I. 444.
 Hämatoxylin II. 452.
 Hämoglobin I. 444, 451.
 Hall'sches Phänomen II. 81, 758.

- Halogene Anlagerung I. 725—728.
 Atomform I. 47—48.
 „ Atomvolum I. 134, 135.
 Halogenide I. 189.
 Halogenverbindungen, Bildungswärme I. 105—106.
 Hamilton'sches Princip II. 76 u. f.
 Hantzsch's Bestimmung von Affinitätskonstanten schwacher Säuren II. 665—669.
 Hantzsch's Untersuchungen über abnorme Neutralisationsphänomene II. 457—459.
 Hantzsch's Untersuchungen über Diazokörper I. 603—608.
 Hantzsch's Untersuchungen über Oxime II. 668.
 Hantzsch's Untersuchungen über Pseudoverbindungen I. 563—569, 665, II. 670 u. f.
 Härteskala nach Mohs I. 60, 76.
 Härtung des Stahles II. 546.
 Harnstoff I. 210, 211, 248, 534.
 Hauptsätze der Thermodynamik II. 1.
 Hauptvalenzen I. 33, 50—54, 126, 668 u. f.
 Hefner-Lampe I. 79.
 Heilserum II. 189.
 Helmholtz's Berechnung der Spannung galvanischer Elemente I. 90, II. 711, 712.
 Helmholtz's freie Energie II. 5.
 Helmholtz über Konzentrationselemente II. 580.
 Helmholtz über Valenzladung II. 570.
 Hemimorphie I. 184.
 Hempel's Spektralapparat für Temperaturmessung II. 230.
 Henry'sches Gesetz I. 269, 270, 276, 277.
 Henry's potencieirtes Gesetz I. 423, 424, 732, II. 100—105.
 Heptaminsalze I. 706.
 F. Herrmann's Benzolkonfiguration I. 467, 468.
 Hertz'sche Forschungen I. 9.
 Hertz'sche Wellen I. 81, 115.
 Heterogene Systeme II. 10—15, 24, 27.
 Heterospektroskopisch II. 412.
 Hexachlor- α -keto- γ R-penten II. 241.
 Hexachlorketodihydrobenzol I. 617.
 Hexagonales Krystallsystem I. 186, 187, 188.
 Hexachlorpentene I. 559.
 Hexin I. 438.
 Hexosen I. 583.
 Hexylalkohol II. 515.
 Hexylchlorid II. 515.
 Hexyljodid II. 515.
 Hexylsäure II. 515.
 Hippursäure II. 122.
 Hittorf's Ueberführungszahlen I. 86, 87.
 Hittorf's Untersuchungen über Chrom I. 619—622.
 Hittorf über den passiven Zustand der Metalle II. 611, 612.
 Hofmann'sche Dampfdichtebestimmung I. 333, 334.
 Hofmann'sche Synthese I. 483, II. 126 bis 130.
 Hofmann's Violett II. 423.
 Holoöder I. 184.
 Homogene Systeme II. 24, 26.
 Homologe Reihen I. 130, II. 526.
 Horstmann's Ansicht über Benzolkern I. 470.
 Horstmann, Anwendung des Entropieprinzips II. 27.
 Huyghens'sche Wellentheorie I. 78, II. 403.
 Hydratbildende Salze (Lösungswärme) II. 363 ff.
 Hydrate des Chlorcalciums I. 288 ff., II. 288—292.
 Hydrate von Doppelzalzen II. 327—342.
 „ des Eisenchlorids I. 288 ff.
 „ von Gasen II. 292, 324—326.
 „ „ Oxalsäure II. 292.
 Hydrazin I. 209, 541, 542.
 Hydrazine, Autoxydation II. 154.
 „ Spektrische Konstanten II. 414.
 „ Stereoisomerie I. 599, 600.
 „ Tautomerie I. 561.
 Hydrochinon I. 299, 303, 348, 473.
 „ Wasserlöslichkeit I. 507, 508.
 Hydrolytische Dissociation II. 175, 176.
 Hydroschweflige Säure I. 660.
 Hydroxime I. 599, 600.
 Hydroximsäure I. 599.
 Hydroxylierungsmittel II. 521, 522.
 Hydroxylsauerstoff I. 132.
 „ Atomrefraktion II. 413.
 „ Ko-Volum I. 342.
 Hydroxylhaltige Verbindungen I. 407, 408, 409—411.
 Hydroxylamin I. 541, 664.
 „ Konfiguration I. 541.
 „ Spektrische Konstanten II. 414.
 Hygroskopicität II. 95.

Hygroskope Verbindungen II. 95, 96.
 Hylotrope Formen II. 24.
 Hylotropische Isomerie I. 616, 617.
 Hypothesen nach Avogadro s. Avogadro'sches Gesetz.
 „ „ Bischoff II. 123.
 „ „ Prout I. 25, 26, 55.
 „ „ Werner I. 33, 34.
 Hypoxanthon II. 121.
 Hypsochrome Gruppen II. 432.
 Hysteresis I. 94.

Imide basische und saure Natur I. 661.
 Imidodikobaltverbindungen I. 705.
 Indifferente Fällungsmittel II. 108.
 Indigblau I. 343.
 Indigroth I. 343.
 Indigweiss II. 154.
 Indikatoren II. 448–459, 671.
 Indium. Leitfähigkeit elektrische II. 615.
 „ Spektrum II. 644.
 „ Valenzzahl I. 685.
 Indiumchlorid I. 325, II. 357.
 Induktion I. 94.
 „ Magnetische I. 94.
 Induktionsapparat II. 643.
 Inkonzanz der Gravitation I. 76.
 Innere Reibung bei Flüssigkeiten I. 168 bis 175.
 Inosit II. 520.
 Intensitätsfaktor der Energie I. 70.
 Inulin I. 252, 253.
 Inversion I. 221, 222, 240, 584, II. 160, 164, 167.
 Inversion, Druckwirkung auf II. 200, 201.
 Inversionsgeschwindigkeit II. 17.
 Invertase = Invertin II. 169.
 Invertirende Fermente II. 169.
 Invertzucker I. 302.
 Ionen I. 8, 205, 206, 645.
 „ Farblose I. 59, 60.
 „ Gefärbte I. 60.
 „ Katalysatoren II. 162, 163.
 „ Physiol. Wirkungen II. 175–181.
 Ionisationsisomerie I. 503, 504.
 Ionisationswärme I. 89.
 Iretol I. 558.
 Iridium, Eigenschaften I. 63, 64.
 „ Valenzzahl I. 696.
 Isatin I. 553–554.
 Isoäpfelsäuren I. 578.
 Isobaren II. 10.
 Isobuttersäure I. 227, 228, 232, 302, 355.

Isobutylalkohol I. 355, II. 230, 281.
 Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorid I. 38.
 Isobutylen I. 551.
 Isochoren II. 10.
 Isocyanide Tautomerie I. 564, Konfiguration I. 532.
 Isocyanwasserstoffsäure I. 553.
 Isodiazobenzol I. 603–608.
 Isodinitroäthannatrium II. 457.
 Isoeugenol I. 508–511.
 Isolierungsmittel II. 224.
 Isomerie I. 547–639.
 „ Hylotrope I. 616, 617.
 „ Physikalische I. 610–616.
 Isomere Körper, Umwandlungstemperatur II. 342.
 Isomorphe Mischungen I. 255, II. 240, 241.
 Isomorphismus I. 24, 60, 184, 626–639.
 Isomorphotropie I. 626.
 Isonitrosoverbindungen I. 560, 561.
 Isonitrile, Konfiguration I. 532.
 Isopropylalkohol I. 241, 242.
 Isopropylgruppe, Umlagerung II. 142, 143.
 Isosafrol I. 510, 511.
 Isospektroskopisch II. 412.
 Isothermen II. 10.
 Isotrop I. 184.
 Isotonische Koeffizienten I. 200.
 Isotonische Lösungen I. 326, 327.
 Isotrop I. 184.
 Isovaleriansäure I. 302.
 Isoverbindungen I. 131.

Jahn's Untersuchungen über galvanische Elemente II. 712, 713.
 Jahn's Untersuchungen über Ostwald's Verdünnungsgesetz II. 639.
 Jod, Anlagerung I. 725–728.
 „ Atomform I. 47, 48.
 „ Atomrefraktion II. 411.
 „ Dissociationswärme I. 97–99.
 „ Farbe der Lösungen II. 443–446.
 „ Gasdichte I. 322.
 „ Ko-Volum I. 343.
 „ Molekulargeschwindigkeit I. 153.
 „ Molekulargrösse I. 322, 361, 362, 365, 370, 371, II. 340, 350.
 „ Spektrum II. 446, 475.
 „ Valenzzahl I. 693–695.
 Jodacetylen I. 642.
 Jodanisol II. 131, 141.
 Jodbenzoesäure II. 110.

- Jodecyan II. 354.
 Jodeosin II. 451.
 Jodionumbasen I. 663.
 Jodphenetol II. 141.
 Jodsäure I. 217.
 „ Krystallwasser I. 721.
 Jodwasserstoffsäure I. 232.
 „ Anlagerung I. 725—728.
 „ Lichtwirkung II. 555.
 „ Zersetzung II. 74—76.
 Jörgensen-Blomstrand-Cleevesche Ammoniumtheorie I. 720 ff.
 Jörgensen's Metallammoniakformel I. 608—610.
 v. Jüptner über Eisen und Stahl II. 343.
 Joule I. 84.
 Joule'sches Gesetz I. 83, II. 227, 599—600.
 Joule's Wärmeäquivalent II. 84.
 Joule-Neumann'sche Theorie über Molekularwärme II. 204, 206—211.
- Kadmium**, Dampfdichte I. 324.
 „ Kritische Temperatur II. 310.
 „ Leitfähigkeit elektrische II. 614.
 „ Molekulare Grösse I. 314.
 „ Schmelzpunkt II. 228.
 „ Siedepunkt II. 228.
 „ Valenzzahl I. 683.
- Kadmiumbromid I. 325.
 Kadmiumjodid I. 217, II. 659.
 Kadmiumsulfat I. 217, II. 103.
 Kältelösungen II. 216—218.
 Kältemischungen II. 216—218.
 Kahlbaum, über Dampftensionsmessungen II. 284.
 Kainit II. 331—342.
 Kalium, Dampfdichte I. 324.
 „ Fluorescenz II. 497.
 „ Leitfähigkeit, elektrische II. 615.
 „ Mol. Grösse I. 324.
 „ Spektrum II. 464.
 „ Valenzzahl I. 682.
- Kaliumbromid I. 346.
 Kaliumchlorat II. 102.
 Kaliumchlorid I. 200, 201, 346, II. 101, 108.
 Kaliumhydroxyd II. 101, 102.
 Kaliumnitrat I. 200, 346, II. 104.
 Kaliumpermanganat II. 18.
 Kaliumpikrat II. 387.
 Kaliumsulfat I. 200, 201, 216, 346, 391, 392.
 Kalium-Magnesiumsulfat I. 351.
- Kalk-Kupferacetat II. 200.
 Kalorie I. 77, 78.
 „ Grosse I. 78, II. 204.
 „ Gramm- I. 78, II. 204.
 „ Nullpunkts- II. 204.
 „ Ostwald's I. 78, II. 204.
 „ Praktische I. 78, II. 204.
- Kalorische Bombe II. 374.
 Kalorienwerth II. 374.
 Kampher I. 587, II. 517, 518.
 Kanalstrahlen I. 91.
 Kapacitätsfaktor der Energie I. 70.
 Kapillarelektrometer nach Lippmann II. 587—590.
 Kapillarercheinungen I. 175—181, 315 bis 385.
 Kapillarität I. 175—181, 351—358.
 Kapillaritätskonstante I. 353.
 Kapillarspannung II. 587.
 Kapronsäure I. 355.
 Karbazol I. 523.
 Karbonsäurestoff I. 133.
 „ Atomrefraktion II. 413.
 „ Ko-Volum I. 343.
 „ Verbindungen I. 556, 557.
- Karboxylgruppe I. 655.
 Karnallit II. 331—342.
 Kasein s. Eiweisskörper.
 Katalysatoren II. 17, 18 u. ff., 115, 155 bis 172.
 Katalyse II. 17, 18 u. ff., 115, 155—172.
 Katamere Entropie I. 61.
 Kataphorese II. 691.
 Kathodenstrahlen I. 14, 15, 81, 90, II. 509, 510, 576.
 Kathodenwasserstoff II. 147.
 Kathodenzerstäubung II. 618, 619.
 H. Kauffmann's Untersuchungen über den X-Zustand II. 732, 733.
 W. Kaufmann's Bericht über Elektronentheorie I. 8—18.
 Kautschuk mit Aether I. 271.
 Kayser u. Runge's Spektraluntersuchungen II. 466—469.
 Kehrmann's Unters. über bas. Eig. von Kohlenstoff und Sauerstoff I. 654, 658, 688.
 Kekulé's Benzolformeln I. 460—462, 515—518, 560.
 Kekulé's Gesetz der paaren Atomzahlen I. 435, 436.
 Ketol-Enol-Isomerie I. 566.
 Ketone I. 297, 298.

- Ketone, Tautomerie I. 555, 556.
 Ketosen I. 582.
 Ketteler's Formel s. Molekularrefrak-
 tion II. 409.
 Kilowattstunde I. 84.
 Kinetische Energie I. 74.
 Kinetische Gastheorie I. 141—144.
 Kinosthenische Koordinaten II. 78.
 Kirchhoff's Gesetz über Lichtabsorp-
 tion und Emission I. 80, II. 482.
 Kirchhoff's Gesetz über Stromvertheil-
 ung I. 82.
 Klärende Substanzen II. 105, 106.
 Klason's Metallammoniakformeln I. 610.
 Knallgas II. 25, 201, 202, 393—400.
 Knietsch' Best. d. Dampfspannung d.
 Chlors II. 271—274.
 Knietsch' Best. d. kritischen Temp. d.
 Chlors II. 318, 319.
 Knietsch' Best. d. Temperaturgrenzen
 für die Bildung von SO_2 II. 321.
 Kobalt, Katalysator II. 160.
 „ Passiver Zustand II. 611.
 „ Spec. Wärme II. 210, 211.
 „ Valenzzahl I. 695, 696.
 Kobaltbasen I. 610.
 Kobaltcyankalium II. 148.
 Kobaltdoppelnitrite I. 706.
 Kochpunkt s. Siedepunkt.
 Kochsalz s. Natriumchlorid.
 Kochsalz als Fällungsmittel II. 108.
 Koeffizienten, isotonische I. 200.
 Kohäsion I. 76, 77, 108.
 Kohlendioxyd I. 129.
 „ Absorption in Salzlösung I. 309,
 310.
 „ Dampfspannung II. 276.
 „ Konfiguration I. 524, 525.
 „ Kritische Daten II. 297.
 „ Molekulargeschwindigkeit I. 153.
 „ Verflüssigung II. 293.
 Kohlenoxyd, Autoxydation II. 146.
 „ Explosionsgrenze II. 396, 397.
 „ Hämoglobin I. 250.
 „ Knallgas II. 159.
 „ Konfiguration I. 524, 525.
 „ Kritische Daten II. 297.
 „ Löslichkeit I. 285.
 „ Molekulargeschwindigkeit I.
 153.
 „ Ungesättigte Verbindung I.
 641 ff., 669.
 Kohlenoxysulfid II. 297.
 Kohlensäure, Konfiguration I. 525, 526.
 Kohlenstoff-Silicium-Titangruppe I. 675
 bis 681.
 Kohlenstoff I. 675—681.
 „ Allotropie I. 618, 619.
 „ Asymmetrischer I. 23, 570, II.
 512 ff.
 „ Atomform I. 27, 28, 29 ff.
 „ Atomrefraktion II. 411, 412.
 „ Basische Eigenschaften I. 654,
 655.
 „ Ko-Volum I. 342.
 „ Lösung in Eisen II. 343—346.
 „ Molekularbewegungen I. 143,
 144.
 „ Molekulargrösse I. 368, 381
 bis 389.
 „ Tetrachlorid I. 341.
 „ Valenzen I. 675—681.
 „ Verbrennungswärme II. 376.
 Kohlenwasserstoffe
 „ Elektrolytnatur I. 653.
 „ Farbe II. 429, 430.
 „ Molekularer Aufbau I. 454—524.
 Kohlrausch's Gesetz der unabhängigen
 Wanderung der Ionen I. 86, 237, II. 695,
 696.
 Kohlrausch-Lenz-Bouty's Gesetz
 I. 672.
 Kohlrausch über Zeit- oder Licht-
 hydrolyse II. 557—558.
 Kohlrausch's Widerstandsgefäss II.
 643, 644.
 Kohlrausch's Grundlagen für Leit-
 fähigkeit II. 647—651.
 Kokaïn II. 181, 182.
 Kollidin I. 235.
 Kolloidale Lösungen 245—255.
 Kolloide I. 245—255.
 Kolorimetrische Methode I. 358.
 Kompensationsmethode nach Poggen-
 dorff II. 595.
 Komplementärfarben I. 80.
 Komplexe Verbindungen I. 672.
 Komponenten II. 27 ff.
 Kompressionsapparat von Linde II. 219
 bis 221.
 Kompressionskoeffizient II. 199.
 Konzentrationselemente II. 580—582.
 Konzentration und physiologische Wirk-
 ung II. 192—195.
 Kondensationen I. 550, 551, II. 292—320.
 Kondensationswärme I. 78.

- Kondensierte Systeme II. 24.
 Konglomerate von l- und d-Formen II. 243, 244.
 Kongoroth I. 250, II. 450.
 Koniin I. 587.
 Konovalow über Siedepunkte von Gemischen II. 280—282.
 Konstanz der Zahl der Valenzen I. 668.
 Konstitution und Farbe II. 424—448.
 „ und Fluoreszenz II. 494—497.
 „ „ labile Atomgruppen II. 670.
 „ „ Molekularrotation II. 523 bis 527.
 „ „ Refraktionskonstante II. 410 bis 419.
 „ „ Siedepunkt II. 262—263.
 Kontaktpotentiale II. 586 ff.
 Kontaktsubstanzen s. Katalyse.
 Konvergenztemperatur I. 403, 404.
 Koordinaten, kinosthenische II. 78.
 Kopp's Gesetz über Siedepunktsgesetzmässigkeiten II. 263—267.
 Korksäure I. 298.
 Korngrösse II. 96.
 Korpuskulartheorie Newton's I. 78.
 Korpuskeln I. 8.
 Kotarnincyanid I. 569, II. 678.
 Ko-Volum (J. Traube) I. 54.
 Krafft's Siedepunktbestimmungen I. 417, 422, II. 277—278.
 Kraft I. 74.
 „ elektromotorische I. 89, 90.
 „ lebendige I. 74.
 Kraftfeld, magnetisches I. 94, II. 734, 757.
 Kreisprocess II. 87—92, 257, 258.
 Kresol in Phenol I. 271.
 Kritische Daten II. 296—300.
 Kritische Dichte I. 339—342, II. 304—313.
 Kritischer Druck II. 274, 316—317.
 Kritische Temperatur I. 339—342, II. 274, 304—313, 314—316.
 Kritisches Volum I. 339—342, II. 274—312.
 Krotensäure I. 616, II. 248.
 G. u. H. Krüss, Absorptionsgesetz II. 485, 486.
 Kryohydrate I. 257, 260.
 Kryohydratischer Punkt I. 258, II. 10.
 Kryohydratische Temperatur I. 260.
 Kryoskopische Methode I. 397—414.
 Krypton I. 64—68.
 Krystall-Aether I. 722.
 „ -Alkohol I. 722.
 „ -Benzol I. 722.
 Krystall, Fliessende I. 614, 615.
 „ -Form I. 58.
 „ -Schwefelkohlenstoff I. 689, 690.
 „ -Systeme I. 60, 61, 184—188.
 „ -Wasser I. 137, s. Salze u. Wasser.
 „ -Wasserverbindung I. 718—722.
 Krystallauslese I. 573, 574.
 Krystallisationsgeschwindigkeit I. 188.
 Krystallisationskerne II. 254—256.
 Krystallisationsvorgang II. 331—340.
 Krystallisirter Zustand I. 135.
 Krystallwassergehalt und Leitfähigkeit II. 655, 656.
 Kumidin II. 240.
 Kuminilosazon II. 511.
 Kuminreihe II. 142.
 Kundt's Gesetz über anomale Dispersion II. 420.
 Kundt's Zerstäubungsverfahren II. 618.
 Kupfer, Diffusion im Quecksilber I. 263, 264.
 Kupfer, Dimension I. 138.
 „ Dissociationswärme I. 98, 99, 104.
 „ Kolloidale Lösung I. 251.
 „ Kritische Temperatur II. 320.
 „ Leitfähigkeit II. 614.
 „ Phosphoreszenz II. 505.
 „ Schmelzpunkt II. 228.
 „ Valenzzahl I. 683.
 „ Voltameter I. 732.
 Kupferbikaliumchlorid II. 330.
 Kupfercalciumacetat II. 331.
 Kupferchlorid I. 217, II. 544.
 „ Ammoniakverbindungen I. 718.
 „ Krystallwasser I. 718.
 Kupferoxyd I. 98, 104.
 Kupferoxydul I. 98, 104.
 Kurnakow's Metallammoniakformeln I. 608.
 Laar's Dyaden und Triaden I. 553 u. f.
 Labferment II. 171.
 Lackmoid II. 451.
 Lackmus II. 452.
 Ladenburg's Prismenformel I. 464, 465.
 Lähmung der Katalyse II. 161, 162.
 Länge I. 73.
 Lävulinsäure I. 562.
 Lävulose I. 583, II. 619.
 Lagrange'sche Funktion II. 76 u. f.
 Laktamverbindungen I. 564.
 Laktase II. 169.
 Laktimverbindungen I. 564.

- Laktodensimeter I. 168.
 Laktonisomerie I. 561.
 Landolt's Polarisationsapparat II. 535 bis 537.
 Landolt's Unters. über Molekularrefraktion II. 408—510 u. f.
 Landolt's Unters. über optische Aktivität II. 529, 534, 535.
 Landolt's Unters. über Schmelzpunktsbestimmung II. 250—251.
 Lanthan I. 23, 24, 685, II. 477, 541.
 Laplace'sche Formel für Berechnung der Molekularrefraktion II. 407.
 Lavoisier's Satz von der Unzerstörbarkeit der Materie I. 128.
 Le Bel's Theorie über asymmetrisches Kohlenstoffatom I. 29, 570, 669.
 Le Bel-van't Hoff'sche Theorie I. 570, 669, 670.
 Le Blanc, Zersetzungsspannungen II. 685—687.
 Le Chatelier's Abänderung d. Princip's der grössten Arbeit II. 368.
 „ Element II. 602, 603.
 „ Regel (Trouton) II. 262.
 Le Chatelier über Eisen u. Stahl II. 342.
 „ u. Mallard's Berechnung der Explosionstemperatur II. 388.
 Leclanché-Element I. 89.
 Legirungen I. 264—267, II. 608.
 Lehmann's Ansichten über physik. Isom. I. 611—613.
 „ Unters. über Mischungsanomalien I. 636, 637.
 Leiter Adynamischer I. 86.
 „ Astatischer I. 85.
 „ erster Klasse I. 114, 117, II. 614—621.
 „ Unipolare II. 610, 611, 635.
 „ zweiter Klasse II. 637—658.
 Leitfähigkeit der Elektrolyte I. 426—431, II. 643—681.
 „ Elektrische II. 643—658.
 „ Elektrische in Gasen II. 633 bis 635.
 Lenard's Versuche I. 15, 16.
 Lenz'sches Induktionsgesetz I. 15, 16.
 Leonit II. 331—342.
 Leucin II. 515.
 Leuchterscheinung bei Modifikationsänderung II. 504.
 Leuchten II. 537—544.
 Leuchtgas II. 393, 398, 399.
 Lewes' Leuchttheorie I. 457, II. 539, 540.
 Licht I. 78—81, II. 401—559.
 „ Absorbirtes I. 80.
 „ Polarisirtes I. 81.
 „ Weisses I. 79, 80.
 Lichtemission glühender Metalle II. 470.
 Lichtempfindlichkeit II. 548, 550, 551.
 Lichterzeugung II. 537—544.
 Lichtfilter II. 442.
 Lichthydrolyse II. 557, 558.
 Lichtpausverfahren II. 544.
 Ligroin I. 300.
 Linde's Kompressionsapparat II. 219 bis 222, 294.
 Linienspektren II. 479—482.
 Lipase II. 169.
 Lippich'scher Polarisator II. 535.
 Lippmann's Kapillarelektrometer II.
 Lithium, Spektrum II. 464.
 „ Valenzzahl I. 681—682.
 „ bromid., Ammoniakverbindung I. 700, 701.
 Lithiumchlorid I. 215, 637.
 „ Ammoniakverbindung I. 700.
 Lithiumhydrat I. 215.
 Lithium-Kalium-Natriumgruppe I. 681 bis 683.
 Lithiumwasserstoffverbindung I. 57, 58.
 Lorentz, elektromagnetische Theorie I. 10 u. f.
 Lorentz., Formel f. Molekularrefraktion II. 407.
 Lorenz, Formel f. Molekularrefraktion II. 407.
 Lorenz über Peltiereffekt II. 604.
 Lösen II. 96—99.
 Löslichkeit I. 213—218.
 Löslichkeitsbeeinflussung I. 294, 295.
 Löslichkeitserschwerung II. 103, 109.
 Löslichkeit isomorph. Verbindungen I. 635.
 „ u. Oberflächenspannung I. 275, 276.
 Lösungen I. 190—273.
 „ alkoholischer Salzbildung II. 372, 373.
 Lösungen, Dampfspannung II. 288—292.
 „ Feste I. 255—273.
 „ Gefärbte II. 443—448 u. vorher.
 „ Gesättigte I. 273, II. 288—292.
 „ Isohydrische I. 214.
 „ Isotonische I. 326, 327.
 „ Kolloidale I. 245—255.
 „ Optisch leere II. 439, 440.
 „ Uebersättigte I. 258, 317, 318.

- Lösungen, Unterkühlte I. 258.
 „ Wässrige I. 172—175, 191—193.
 Lösungsdrucke elektrolytische I. 88, 89.
 Lösungsmittel II. 96, 37.
 „ u. Farbe II. 443 u. f.
 „ u. Fluoreszenz II. 493, 494, 496.
 Lösungspunkt kritischer I. 274.
 Lösungstension (Nernst) II. 579, 581.
 Lösungsvermögen s. Löslichkeit.
 Lösungswärme I. 78, 731, II. 199, 362.
 Luftthermometer II. 228.
 Luminiscenzercheinungen II. 499—507.
 Luminiscenzspektrum II. 476—479.
 Luminophore Gruppen II. 502.
 Lummer-Kurlbaum'sche Flüssigkeit
 II. 646.
 Luteol II. 413.
 Luteosalze I. 702 u. f. 709.
 Lyolumineszenz II. 500.

 Magnesium, Leuchtenergie II. 537, 538.
 „ Valenzzahl I. 683.
 Magnesiumkarbonat I. 310.
 Magnesiumchlorid I. 201, 216, II. 101.
 Magnesiumsulfat I. 137, 200, 219, 318.
 Magnetische Deklination I. 94.
 „ Hysterisis II. 741.
 „ Induktion I. 94.
 „ Inklination I. 94.
 „ Kraftfeld I. 94.
 „ Moment II. 734.
 „ Suszeptibilität II. 734.
 Magnetisierungszahlen I. 58, 59.
 Magnetismus I. 93, 94 II.
 Magnetkies I. 390, 391.
 Mahler'sche Bombe II. 374.
 Malachitgrün II. 423, 424.
 Maleinsäure I. 203, 298—299, 455, 456.
 „ Konfiguration I. 529, 530.
 „ Lichtwirkung II. 546.
 „ Löslichkeit I. 507, 508.
 „ Saure Eigenschaften I. 655.
 „ Stereoisomerie I. 591—593.
 „ Umlagerung II. 546..
 Malonsäure I. 298, 428.
 Maltase II. 169.
 Maltose I. 584, II. 167, 520.
 Mandelsäure I. 348, 577, II. 515.
 Mangan Phosphoreszenz II. 505.
 „ Valenzzahl I. 695.
 Manganochlorid I. 325.
 Mannit I. 348, 583, II. 519.
 Mannose I. 583—585, II. 519.

 Marcwald's Phototropie II. 510, 511.
 Marmor, Reaktionsgeschwindigkeit II. 158.
 Marsh's centrische Benzolforneln I. 468,
 469.
 Martensit II. 343—346.
 Massenwirkungsgesetz I. 225—228, 730,
 735, II. 1, 3, 37—76.
 Masse der Elektronen I. 18, 19.
 Massenfaktor I. 70.
 Massenpunkt I. 53.
 Materie I. 4.
 Maxima der Leitfähigkeit II. 652—655.
 Maxwell's Gesetz II. 625.
 Maxwell's Theorie I. 9.
 Maquenne's Bezeichnungen der optisch-
 aktiven Verbindungen I. 588.
 Mechanisches Wärmeäquivalent II. 84.
 Mechanische Wärmetheorie II. 84—92,
 202, 803.
 Mechanische Wirkungen II. 196—202.
 Medien anisotrope I. 81.
 Megohm I. 83.
 Meidinger-Element.
 Meldometer II. 229.
 Mellitsäure I. 203.
 Membran lebende I. 197—201.
 Mendelejeff's periodisches System.
 Menschutkin's Versuche über Bildungs-
 geschwindigkeit der Amine u. s. w, II.
 126—130.
 Menthol I. 587, 617, II. 248, 524.
 Menthylester II. 524.
 Merkurinitrat I, 212.
 Merkuronitrat I. 212.
 Mesoweinsäure II. 514.
 Messbrücke II. 643.
 Metaldehyd I. 550.
 Metalle, Ammoniumverbindungen I. 701
 „ Atomformen I. 39, 48—50.
 „ Atomrefraktion II. 412.
 „ Autoxydationen II. 144, 146, 147.
 „ Durchsichtigkeit II. 402, 440.
 „ Fällung II. 598.
 „ Giftwirkung II. 174.
 „ Katalysatoren II. 159—162.
 „ Kolloidale I. 251, 252.
 „ Kritische Temperaturen II. 319,
 320.
 „ Leitfähigkeit elektrische I. 16,
 II. 614, 615.
 „ Leitf. für Wärme II. 214.
 „ Lichtemission glühender II. 479.
 „ Lichtwirkung II. 558, 559.

- Metalle, Luminiscenzspektrum II. 476 bis 479.
 „ Mol.-Grösse I. 50, 431—434, II. 350, 351.
 „ Mol.-Wärme II. 206, 207.
 „ Passiver Zustand II. 611—613.
 „ Schmelzpunkt II. 228.
 „ Siedepunkt II. 228.
 „ Spannungsreihe I. 85.
 „ Verhalten gegen Röntgenstrahlen I. 25, II. 636.
 „ Wasserstoffverbindungen I. 675.
 „ Zerstäubung II. 618—620.
 Metallammoniakverbindungen I. 49, 608 bis 610, 699—714.
 Metallorganische Verbindungen I. 49.
 Metalloxyde II. 615.
 Metallsulfide II. 615.
 Metallverdrängungsverfahren I. 334.
 Metallverbind. der Eiweisskörper I. 443 bis 445.
 Metamerie I. 647—649.
 Metanilsäure II. 109.
 Metanitrochlorbenzol I. 514.
 Metaxylol II. 267, 269.
 Methan, Explosionsgrenze II. 397, 398.
 „ Konfiguration I. 454, 455, 539.
 „ Löslichkeit I. 286.
 „ Mol.-Geschwindigkeit I. 153.
 „ Verbrennungswärme II. 376.
 „ Verflüssigung II. 293.
 Methinverbindungen I. 654.
 Methode der Blutkörperchen I. 199, 200.
 „ der Gewebsspannung I. 199.
 „ Dynamische II. 76—84.
 „ Dilatometrische II. 322.
 „ der Dampfspannung II. 323.
 „ Elektrische II. 323.
 „ der Löslichkeit II. 323.
 „ Optische II. 322.
 Methylacetat II. 18.
 Methyläther I. 527, 528.
 Methyläthylpropylbutylammoniumchlorid I. 599.
 Methylalkohol I. 238, 244, 245.
 „ Konfiguration I. 526, 527.
 „ Lösungsvermögen I. 287.
 „ Mol.-Grösse I. 340, 343, 344, 356.
 „ Siedepunkt II. 267, 268.
 „ Siedepunkt bei Gemischen II. 281, 282.
 Methylalkohol, Verbrennungswärme II. 379.
 Methylakridiniumhydrat I. 567.
 Methylanilin I. 357.
 Methylchinolinumhydrat I. 567.
 Methylenproblem I. 641, 642.
 Methylendisulfosäure I. 429.
 Methylharnsäure I. 39, II. 120, 121.
 Methylhexose I. 583.
 Methylorange II. 450.
 Methylpentose I. 583.
 Methylpyridinrikarbonsäure I. 429.
 Methylschwefelsäure I. 426.
 L. Meyer's Benzolformel I. 466.
 L. Meyer's periodisches System I. 57, 674.
 R. Meyer's fluorophore Gruppen II. 494, 495.
 R. Meyer's oktaëdrische Benzolformel I. 466.
 R. Meyer's Unters. über d. chromophore Natur des Schwefels II. 435, 436.
 V. Meyer's Dampflichtest. Apparat 334—336.
 V. Meyer's Estergesetz I. 496, 502, II. 131, 132.
 Mikrofarad I. 84.
 Mikrohlm I. 83.
 Milchsäure I. 227, 228, 232.
 „ Gärung II. 171.
 „ opt. Aktivität I. 576.
 Milchzucker I. 584, II. 166, 520.
 Mischbarkeit, begrenzte I. 274.
 Mischkrystalle I. 255, 256, 294, II. 242, 249.
 Mischungsanomalien I. 636—639.
 Mischungsregel II. 241.
 Mischungen isomorphe I. 255, 256, II. 241, 242.
 Mitfallen I. 256.
 Mitscherlich's Isomorphismus I. 24, 60, 184, 626—639.
 Mohr-Westphal'sche Waage I. 166, 169.
 Mohs'sche Härteskala I. 60, 76.
 Moissan's Verfl. von Fluor II. 294.
 Molekül, Einatomiges I. 17, 128.
 „ im Aether I. 5.
 „ Neutrales, einatomiges I. 17.
 Molekularassociation I. 163, 165, 192, 193.
 Molekularbewegungen I. 141—144.
 Molekulardrehung II. 513.
 Molekulargewichtsbestimmungen I. 319 bis 453.

- Molekulargewichtsberechnungen I. 319 bis 453.
 Molekularkomplexe I. 163, 192, 193.
 Molekularmagnetismus II.
 Molekularrefraktion II. 308, 309, 406—409.
 Molekularrotation II. 523—527.
 Molekulartheorie I. 128 u. ff.
 Molekularverbindungen I. 313—317, 663 bis 736.
 Molekularvolum I. 58, 59, 129—137, 156.
 Molekularwärme I. 58, 78, 159, 160, 204 bis 214.
 Molekularer Aufbau I. 454—546.
 „ Dampfspannungserniedrig. I. 200, 201.
 „ Gefrierpunktserniedrigung I. 200—202.
 „ Siedepunktserhöhung I. 416.
 Molybdän, Valenzzahl I. 691.
 Molybdänsäure I. 250, II. 544.
 Monoäthylanilin I. 479, 480, 482,
 Monobrombenzol II. 267, 269.
 Monochlorbenzol II. 267, 269.
 Monochloressigsäure I. 227, 228, 232—302, 613, II. 18, 248, 359.
 Monoklines Krystallsystem I. 185.
 Monomethylanilin I. 479, 480, 482.
 Monotropie I. 625.
 Morphotropie I. 626—639.
 E. Müller's Untersuchungen über Gasketten II 726.
 M u t h m a n n's Begriff der topischen Axen I. 350.
 M u t h m a n n's Unters. über Luminiscenz-Spektren II. 476—479.
 Multiple Proportionen I. 129.
 Multirotation II. 518, 529.
 Myrosin II. 169, 170.
 Nahewirkungen I. 71.
 Naphtalin I. 343—348, 356, II. 228, 236, 237.
 Naphtalinderivate II. 136.
 Naphtalinkern I. 518—521.
 Naphtionsäure I. 649, II. 109.
 Naphtol I. 349.
 Naphtylamin II. 248.
 Narkotika II. 190—195.
 Natrium, Dampfdichte I. 324.
 „ Fluorescenz II. 497.
 „ Leitfähigkeit elektrische II. 615.
 „ Spektrum II. 464.
 „ Valenzzahl I. 682.
 Natriumacetat I. 221, 222, 232, 318.
 Natriumammoniumracemat II. 329, 330.
 Natriumchromat I. 346.
 Natriumchlorid I. 216, 222, 224, 345, 346, II. 34, 35, 101, 102, 331—342.
 Natriumformiat I. 221, 222.
 Natriumhydrat II. 101, 102.
 Natriumhydrosulfat II. 35.
 Natriumkarbonat II. 327.
 Natriumnitrat I. 200, 346.
 Natriumphosphat I. 137.
 Natriumsulfat I. 346.
 N a t t e r e r's Beobachtungen I. 144, 145.
 N a u m a n n's stereochemisch-mechanische Betrachtungen I. 99—101.
 Nebelbildung II 295.
 Nebervalenzen I. 33, 50—54, 126, 668 u. f.
 J. U. N e f's zweierthiges Kohlenstoffatom = N e f's Methylenproblem I. 456, 457, 641—642.
 Negative Bildungsprismen II. 381—384.
 Negative Radikale I. 665, 666.
 Neodym II. 478.
 Neon I. 64—68, II. 349.
 N e r n s t-Lampe II. 538, 543—544, 633.
 N e r n s t'sches Lösungsgesetz I. 423.
 N e r n s t über Lösungstension II. 579, 581.
 N e r n s t's Methode der Bestimmung der Dielektricitätskonstante II. 623.
 N e r n s t-Planck'sche Formel II. 590, 591.
 N e r n s t über Berührungselektricität und Potentialdifferenz II. 578 u. f. 585 u. f.
 N e r n s t über Siedepunkt verdünnter Lösungen II. 278—280.
 N e r n s t'sches Vertheilungsgesetz II. 94.
 N e r n s t, Zersetzungsspannungen II. 599, 684, 685.
 N e u m a n n-Joule'sches Gesetz II. 206 bis 211.
 Neutrales einatomiges Molekül I. 17.
 Neutralisation I. 201—214, 232—234, 650, 652.
 Neutralisationsphänomene abnorme II. 457 bis 459.
 Neutralisationswärme I. 78, 118, II. 368 bis 373.
 Neutralsalze I. 213, 214.
 Neutraltheil I. 674.
 N e w t o n'sche Gravitationstheorie I. 78.
 N e w t o n'sches Gesetz ρ . 75, 81, 113.
 N e w t o n'sche Korpuskulartheorie I. 78.
 Nichtumkehrbare Wirkungen II. 84.

- Nichtleiter der Elektrizität I. 114—117, II. 615, 616.
 Nickel, Katalysator II. 160.
 „ Passiver Zustand II. 611.
 „ Spezifische Wärme II. 210, 211.
 „ Valenzzahl I. 695, 696.
 Nicol'sches Prisma I. 81.
 Niedere Temperaturen II. 216—224.
 Niederschlagsmembran I. 196, 197, 393 bis 395.
 Nikotinsäure I. 427.
 Niobium I. 686.
 Nitraniline I. 211, 212.
 Nitrile, Konfiguration I. 532, 533.
 „ Polymerie I. 551.
 Nitroäther I. 355.
 Nitroalphyle II. 414.
 Nitrobenzaldehyd I. 495, 496.
 Nitrobenzol, molekulare Gefrierpunkts-
 erniedrigung I. 398.
 Nitrobenzol, Schmelzpunkt I. 398.
 Nitrobenzolkarbonsäure I. 501, 503.
 Nitrobenzolsulfosäure I. 427.
 Nitrodimethylanilin I. 501.
 Nitroform I. 564.
 Nitroglycerin II. 387.
 Nitrogruppe I. 493, 494.
 Nitroguanidin I. 661.
 Nitrohydroxylamin I. 664.
 Nitrokörper I. 257, 264.
 Nitrolsäuren I. 565.
 Nitromannit II. 387.
 Nitro-m-nitrochlorbenzol I. 614.
 Nitro-p-acetanilid I. 616.
 Nitroparaffine II. 414.
 Nitrophenol II. 248, 452, 677.
 Nitrosamine I. 565.
 Nitrosobenzol I. 617.
 Nitrosoölsäure I. 677—678.
 Nitrosophenol I. 562, 563—565.
 Nitrosoverbindungen I. 560, 561.
 Nitrotoluidine II. 438, 439.
 Nonose I. 583.
 Normalflüssigkeiten II. 648.
 Nullpunkt, absoluter I. 77, II. 204.

 Oberflächenspannung I. 176, 351—358.
 „ und Löslichkeit I. 275, 276.
 v. Obermayer's Formel für Molekular-
 refraktion II. 409.
 Ölsäure II. 142.
 Ohm I. 83.
 Ohm'sches Gesetz I. 82, II. 571—577.
- Ohm'sches Differentialgesetz II. 573.
 „ Integralgesetz II. 573.
 Ohm'scher Widerstand siehe elektrischer
 Widerstand.
 Oktin I. 438.
 Oktose I. 583.
 Olefine I. 131.
 Oleodistearin I. 612.
 Optische Aktivität I. 734, 735, II. 511
 bis 537.
 Optische aktive Krystalle II. 512, 513.
 Optisch aktive Verbindungen II. 242 bis
 249, 513—522.
 Optische Methode II. 322.
 Optische leere Lösungen II. 439, 440.
 Orange I II. 452.
 „ III II. 450.
 „ IV II. 449, 450.
 Organische Anionen II. 697.
 „ Basen I. 436—439, II. 669.
 „ Säuren II. 663—669.
 „ Verbindungen Dielektricitäts-
 konstante II. 626, 627.
 „ Mol. Grösse I. 378—380.
 „ Wasserlöslichkeit I. 295—301.
 Orientirende Wirkung I. 471 u. f., 493,
 494, II. 130—143.
 Orthoform II. 132.
 Orthochromatische Platten II. 551.
 Ortisomerie I. 547.
 Osazone I. 600, II. 250.
 Osmium, Valenzzahl I. 696, 697.
 Osmiumsäure I. 697.
 Osmose I. 193—201, 393—397, II. 638.
 Osmotischer Druck I. 193—201, 393—397.
 Osmometer I. 394, 395.
 Osotriazol I. 661.
 Ostwald, Adsorption I. 267.
 „ Autokatalyse II. 163.
 „ Beobachtungen period. Erschei-
 nungen bei Chrom I. 621, 622.
 „ Bestimmung elektrischer Leit-
 fähigkeit II. 643, 644, 663—665.
 „ Eintheilung der Energiearten
 „ chemische Fernwirkungen II.
 156—158.
 „ Hyotrop. Isomerie I. 616, 617.
 Ostwald's Methode der Best. der Basi-
 cität der Säuren I. 426—431.
 „ Normalkalomelektrode II. 591.
 „ Verdünnungsgesetz I. 86, 127,
 229, 230, 237, 238, 307, II.
 368—366.

- Ostwald, Ueber Siedepunkt von Flüssigkeitsgemisch II. 282—283.
- Oxalsäure I. 218, 233, 298, 428.
 „ Konfiguration I. 529.
 „ Krystalle I. 721.
 „ Lichtwirkung II. 552.
- Oxalsaures Kalium I. 200, 201.
- Oxamid I. 347.
- Oxanilsäure I. 307.
- Oxanthranol II. 154.
- Oximidoketone I. 565.
- Oxime I. 408, 599—602, II. 125, 126, 668.
- Oxyanthrachinone II. 436, 437.
- Oxyazokörper I. 564, 565.
- Oxybenzoësäure I. 203, 348, 495.
- Oxydationsketten II. 157, 158.
- Oxydationsmittel II. 176.
- Oxyde I. 136, 188.
- Oxyglutarsäure II. 515.
- Oxyhämoglobin I. 250.
- Oxyvaleriansäure II. 163.
- Oxymethylenkampher II. 417.
- Ozon I. 43, II. 507.
- Palladium, Katalysator II. 161, 162.
 „ Kritische Temperatur II. 320.
 „ Schmelzpunkt II. 228.
 „ Valenzzahl I. 696.
 „ Zerstäubung II. 619, 620.
 „ Wasserstoff I. 268—270.
- Palmitinsäure II. 236, 237.
- Papaïn II. 168, 169.
- Paracyan I. 532.
- Paraffin I. 676, 677.
- Paraldehyd I. 550.
- Paramagnetisch II. 735—740.
- Paramilchsäure I. 576.
- Partialvalenzen nach Thiele I. 644.
- Paschen über elektromotorische Kraft galvanischer Elemente II. 706, 708.
- Paschen's Vers. über Tropfelektroden II. 587, 589, 590.
 „ Vers. über passiven Zustand II. 611 bis 613.
- Pasteur's Ansicht über Enzymwirkung II. 171.
 „ Unters. über opt. aktive Verb. I. 569, 572, II. 512.
- Pawlewski's Erstarrungskurven II. 251 bis 254.
- Pektase II. 171.
- Peltier-Effekt I. 85, II. 603, 604.
- Pentachlormonobrom-keto- γ R-penten II. 241, 242.
- Pentosen I. 583.
- Pepsin II. 168.
- Pepton s. Eiweisskörper.
- Permanganate II. 426.
- Periodisches Gesetz I. 56—68.
- Periodische Systeme I. 55—68. II. 173, 174, 427, 428.
 „ „ nach Mendelejeff I. 56.
 „ „ „ L. Meyer I. 57, 674.
 „ „ „ Ramsay u. Travers I. 65.
 „ „ „ Venable I. 62.
- Perpetuum mobile II. 85.
- Petroleumlicht II. 538.
- Pferdekraft, Pferdestärke I. 73.
- Phänomen Hall's II. 81, 758.
 „ Zeeman's I. 13, 20, II. 473, 474, 757, 758.
- Phasen II. 26—37.
- Phasenregel II. 4, 26—37.
- Phenacetin II. 452.
- Phenacetolin II. 452.
- Phenanthren I. 315, 316, 522—524, II. 237, 417.
- Phenanthrenchinon I. 349—523.
- Phenol I. 256, 257, 348, 410, 411, II. 660.
- Phenole I. 408.
 „ Affinitätskonstanten II. 665—667.
 „ Leitfähigkeit 665—667.
 „ Neutralisationswärme II. 370.
 „ Tautomerie I. 555, 556.
- Phenolkarbonsäuren I. 503, 504.
- Phenolphthaleïn II. 453.
- Phenolsulfosäuren II. 109.
- Phenoxazin II. 495.
- Phenyldiimid I. 661.
- Phenylendiamine I. 299, 303, 472, 473.
 „ Wasserlöslichkeit I. 507, 508.
- Phenyllessigsäure I. 348.
- Phenylhydrazin I. 483, 488.
- Phenylhydroxylamin I. 552.
- Phenylmerkaptan II. 136.
- Phenylpyridindikarbonsäure I. 428.
- Phosphoniumbasen I. 663.
- Phosphoniumbromid I. 325.
- Phosphoniumchlorid I. 325.
- Phosphor, Allotropie I. 44—46, 618.
 „ Atomform I. 39, 44—46.
 „ Atomrefraktion II. 412.
 „ Autoxydation II. 147.
 „ Dampfdichte I. 322.

- Phosphor, Dampfmolekül I. 45.
 „ Durchsichtigkeit II. 402.
 „ Ko-Volum I. 343.
 „ Leuchten II. 505—507, 537.
 „ Lichtwirkung II. 554.
 „ Modifikation I. 44—46, 618.
 „ Molgrösse I. 357, 369, 372 bis 373, II. 350.
 „ Phosphoreszenz II. 505—507.
 „ Photopolymerisation II. 546, 547.
 „ Valenzzahl I. 686.
 Phosphoreszenz I. 80, 91, II. 499—507.
 Phosphoreszenzlicht I. 80.
 Phosphorige Säure I. 218, 234.
 Phosphoroxyde I. 46.
 Phosphorpentachlorid, Dampfdichte I. 324.
 „ Dissociation II. 352.
 Phosphorperoxyd II. 504.
 Phosphorsäuren I. 228—234.
 Phosphortrichlorid I. 380, II. 352.
 Phosphorwasserstoff I. 45.
 Photochemische Ströme II. 731, 732.
 „ Reaktionen II. 544—559.
 Photographisch verwendbare Reaktionen II. 548—552.
 Photometer I. 79, II. 229, 230.
 Photopolymerisationen II. 546—548.
 Phototropie II. 510, 511.
 Phtalsäuren I. 299, 476, 478.
 „ Wasserlöslichkeit I. 507, 508.
 Phtalaldehyd I. 561.
 Phtalaldehydsäure I. 299.
 Physikalische Isomerie I. 610—616.
 Physiologische Wirkungen II. 172—195.
 Piezoelektricität II. 604.
 Pikolin I. 235.
 Pikrinsäure I. 315, 316, 427.
 Pikrinsäure-Verbindungen I. 679, 723—725.
 Piloty's Porphyrexid I. 643, 644.
 Piperidin I. 256, 257, 536.
 Piperidinreihe II. 183, 184.
 Piperidin-Doppelsalze I. 716.
 Piperilosazon II. 511.
 Planck-Nernst'sche Formel II. 591, 592.
 Planck'sches Potential II. 5.
 Plasmolyse I. 199.
 Plasmolytische Methode I. 199, 396, 397.
 Platin, Diffusion in Blei I. 262, 263.
 „ Katalysator II. 159—162.
 „ Kritische Temperatur II. 320.
 „ Schmelzpunkt II. 228.
 Platin, Undurchsichtigkeit II. 407.
 „ Valenzzahl I. 696—697.
 „ Zerstäubung II. 619, 620.
 Platinchlorid II. 200.
 Platinchloridwasserstoffsäure I. 435—438, II. 537, 558, 663.
 Platinchlorwasserstoffsäure I. 435—438, 672, 673, 696, 697, II. 557, 558.
 Platinirene II. 646.
 Platinsalmiak II. 200.
 Platinwiderstandsthermometer II. 228.
 Platosammin I. 609.
 Platosemidinammine I. 609.
 Poggen dorff'sche Kompensationsmethode II. 595.
 Poirrier's Blau II. 453.
 Poiseuille'sches Gesetz II. 566.
 Polarisation II. 605.
 „ des Quecksilbers II. 609, 610.
 „ Galvanische II. 606—608.
 „ Kathodische II. 608.
 „ Messung II. 606 ff.
 Polonium I. 92.
 Polymerie I. 549—551.
 Polymerisierbare Substanzen I. 243.
 Polymorphismus I. 184, 617—626.
 Polysaccharide I. 584, II. 164—167.
 Polysulfide I. 660.
 Porphyrexid I. 643, 644.
 Positive Elektronen I. 17.
 Positive Radikale I. 665, 666.
 Potential I. 74, 75.
 „ Dynamisches II. 5.
 „ Kinetisches II. 5.
 „ Thermodynamisches II. 5.
 „ von Planck II. 5.
 Potentialdifferenz I. 74, 75, II. 578, 580, 585—604.
 Potentialgefälle I. 75.
 Potentielle Energie I. 74.
 Praseodym II. 478.
 Praseosalze I. 709 ff.
 Pressgaslicht II. 538.
 Princip der grössten Arbeit v. Berthelot I. 78.
 Prisma von Nicol I. 81.
 Propargylentetrakarbonsäure I. 430.
 Propionitril I. 355.
 Propionsäure I. 133, 227, 228, 232, 355, II. 300, 665.
 Propylalkohol I. 133, 171, 240, 241, II. 281, 282, 283.
 Propylen II. 382.

- Propylenglykol I. 534, 575.
 Propylenoxyd I. 576.
 Propylgruppe, Umlagerung II. 142, 143.
 Prout'sche Hypothese I. 26, 55, 56.
 Pseudakonitsäure I. 429.
 Pseudoammoniumbasen I. 666—569, 665,
 II. 673—677.
 Pseudoisomerie I. 552.
 Pseudolösung I. 252.
 Pseudoracemische Mischkrystalle II. 243,
 246, 247.
 Pseudosalze I. 568, 569, 665.
 Pseudosäuren I. 563, 564 665, II. 670 bis
 673.
 Pulegon II. 443.
 Pulfrich's Refraktometer II. 403, 405.
 Punkt, dreifacher II. 342.
 Punkt, fünffacher II. 327.
 Punkt, vierfacher II. 10, 326.
 Purinderivate II. 182, 183.
 Purine, gechlorte II. 121.
 Purpureosalze I. 709 u. ff.
 Pyknometer I. 166, 167.
 Pyroelektricität II. 604.
 Pyronine II. 494, 495.
 Pyrrol, mol. Aufbau I. 535
 „ saure oder bas. Eigenschaften I.
 661.
 Pyrrol-Azofarbstoffe II. 176.
 Pyrrol-Doppelsalze I. 716.
 Pyrazol, Mol. Aufbau I. 536, 537.
 „ Saure oder bas. Eigenschaften I.
 661.
 Pyridin I. 234—236, 256, 257, 535, 713.
 Pyridindoppelsalze I. 716, 717.

 Quadratisches Krystallsystem I. 185,
 186.
 Quantitative Analyse II. 25.
 Quarz II. 512.
 Quecksilber, Dampfdichte I. 324.
 „ Desinfektionswirkung II. 195.
 „ Diffusion I. 263, 264.
 „ Dissociationswärme I. 98, 99.
 „ Dissociation II. 354.
 „ Druckwirkung auf II. 200.
 „ Einatomigkeit I. 17, II. 205.
 206.
 „ Elektrische Leitfähigkeit II.
 615, 618.
 „ Enantiotropie I. 625—626.
 „ Kolloidales I. 251.
 „ Kritische Temperatur II. 320.
 Vauvel, Theoretische Chemie. II.
 Quecksilber, Molekulargröße I. 17, 324,
 369, 373, 375.
 „ Molekulargeschwindigkeit I.
 153.
 „ Siedepunkt II. 228.
 „ Spektrum II. 469.
 „ Valenzzahl I. 684, 685.
 „ Zerstäubung II. 619.
 Quecksilberammonium I. 33.
 Quecksilberbromid I. 325.
 Quecksilberbromür II. 353.
 Quecksilberchlorid I. 325.
 Quecksilberchlorür II. 353.
 Quecksilberchlor-Ammonacetat II. 515.
 Quecksilberjodid I. 626, II. 354, 507, 547.
 Quecksilbernitroform I. 568, II. 678.
 Quecksilberoxyd I. 98, 99.
 Quecksilberoxydsalze II. 544.
 Quecksilberoxydul I. 98, 99.
 Quecksilbersulfid II. 354, 547, 554.
 Quellungserscheinungen I. 253—255.
 Quercit II. 518.
 Quincke's Unters. über elektrische En-
 dosmose und Ueberführung II. 562 bis
 566.

 Racemische Form II. 520.
 „ Verbindungen I. 316, 317,
 572—573, II. 242—249, 514.
 Radikale, positive und negative I. 665,
 666.
 Radium I. 92.
 Radioaktivität I. 92.
 Radioblei I. 92.
 Raffinose I. 584, II. 520.
 Raoult's Gefrierkunktsbestimmungen I.
 397, 398, 402, 403.
 Raoult's Siedepunktsbestimmungen I.
 414.
 Raoult-van't Hoff'sches Gesetz II.
 94.
 Reaktion, Endothermische II. 366 u. f.
 „ erster Ordnung II. 16.
 „ Exothermische II. 366 u. f.
 „ zweiter Ordnung II. 18.
 „ höherer Ordnung II. 20.
 Reaktionsfähigkeit der Indikatoren II.
 453—457.
 Reaktionsgeschwindigkeit I. 221, 222, II.
 3, 16—20, 43.
 Reaktionsvoraussagung II. 6.
 Reaktionswärme I. 78, II. 366—386.
 Reduktionserscheinungen II. 544.

- Reflexion I. 79.
 Refraktion siehe Brechung.
 Refraktionskonstante II. 406, 410—419.
 Refraktionsstere II. 410.
 Refraktometer nach Pulfrich II. 404 bis 406.
 Refraktometrische Methode I. 358 bis 359.
 Regeln von Carnelley und Thomson I. 295, 296.
 Reguläres Krystallsystem I. 187, 188.
 Reibungselektricität II. 577—578.
 Reibungskoeffizient I. 425, 426.
 Reihe thermoelektrische I. 85, II. 600.
 Resorcindiazofarbstoffe II. 133, 137.
 Resorcin I. 299, 303, 348, 472, 473.
 „ Affinitätskonstante II. 666.
 „ Ammoniakverbindung I. 501.
 „ Leitfähigkeit II. 666.
 „ Wasserlöslichkeit I. 507.
 Resorcinblau II. 451.
 Retgers Untersuchungen über Isomorphismus I. 633—638.
 Reversible Vorgänge II. 4.
 Rhamnohexose I. 583.
 Rhamnose I. 583, II. 518, 530.
 Rhodandiazoniumchlorid I. 552.
 Rhodium, Valenzzahl I. 696.
 Rhombisches Krystallsystem I. 185.
 Ringschliessung, Einfluss der I. 134, 455.
 Ring- und Kernbildung I. 460.
 Roberts-Austen, über Eisen und Stahl II. 343.
 Roloffs Untersuchungen über photochemische Reaktion II. 544, 545.
 Röntgenstrahlen I. 14, 15, 17, 25, 81, 91, II. 554, 636, 637.
 Rohrzucker I. 200, 584, II. 17, 160, 164 bis 167, 520, 547.
 Rosanilinfarbstoffe (Pseudoisomerie) I. 567, 568, siehe auch Triphenylmethanfarbstoffe.
 „ Farbe II. 433, 434.
 Rose'sches Metall II. 619.
 Rosinduline II. 434, 435, 447.
 Rosolsäure II. 452.
 Rotation, wahre spezifische II. 528.
 Rubidiumchlorid I. 325, 346.
 „ jodid I. 325.
 Rubidium-Sulfat I. 391, 392.
 „ Autoxydation II. 147.
 „ Spektrum II. 464.
 „ Valenzzahl I. 683.
 Rückstandswirkungen II. 81.
 Russ, poröser I. 267.
 Ruthenium Valenzzahl I. 696.
 Rutil I. 392.
 Saccharimeter I. 168.
 Saccharose s. Rohrzucker.
 H. Sachs's Benzolkonfiguration I. 468.
 Safranin II. 447, 448.
 Safrol I. 510, 511.
 Salicylsäure I. 203, 348.
 Salpetersäure I. 227, 228, 376.
 „ Konfiguration I. 545, 546.
 „ Löslichkeitsbeeinflussung II. 103.
 „ Spektrische Konstanten II. 414.
 Salpetrige Säure I. 544, 545.
 Salze I. 118, 119.
 „ Bildung in alkohol. Lösungen II. 372—373.
 Salze, Geschmolzene II. 670—681.
 „ Hydratbildende II. 363 u. f.
 „ Krystallwasserhaltige I. 287—294, II. 285—288
 Salze, Mehrwerthige I. 219, 220.
 „ Natur der I. 648, 666.
 „ Org. krystallwasserhaltige I. 719.
 „ Pseudo- I. 568, 569, 665, II. 678, 679.
 Salzlösung I. 357—358.
 Salzsäure s. Chlorwasserstoff.
 Samarium II. 478.
 Santonin I. 558.
 Sauerstoff, Atomform I. 28, 29, 41—44.
 „ Atomgewicht I. 22.
 „ Atomrefraktion II. 411.
 „ Atomvolum I. 132.
 „ Bas. u. saure Eig. I. 656 bis 659.
 „ Gasdichte I. 322.
 „ Ko-Volum I. 342, 343.
 „ Kritische Daten II. 293.
 „ Lichtabsorption II. 490.
 „ Löslichkeit I. 284.
 „ Mol.-Bewegungen I. 142.
 „ Mol.-Geschwindigkeit I. 153.
 „ Mol.-Grösse I. 322, 368, 369, II. 349.
 „ Refraktion I. 44.
 „ Spektrum II. 461, 469.
 „ Valenzzahl I. 41, 42, 688 bis 689.
 „ Verflüssigung II. 293.

- Sauerstoffeinheit I. 22.
 Sauerstoff-Schwefel-Chrom-Gruppe I. 688 bis 689.
 Säuren I. 214—234.
 „ Basicität I. 426—431.
 „ Drei-fünfbasische I. 429, 430.
 „ Einbasische I. 297, 298, 426, 427.
 „ Natur der I. 648—666.
 „ Organische, Leitfähigkeit II. 663 bis 673.
 „ Pseudo-, Leitfähigkeit II. 670—673.
 „ Zweibasische I. 220, 221, 298, 299, 428.
 Schallgeschwindigkeit I. 337, 338.
 Scheiner's Sensitometer II. 552.
 Schiessbaumwolle II. 387.
 Schiff'sche Base I. 39.
 „ Tautomerie I. 561.
 Schimmelpilze II. 173, 174.
 Schleimsäure I. 573, II. 521.
 Schmelzen I. 77, 182.
 Schmelzpunkt I. 77, 182, 270—272, 295, 296.
 II. 230—234, 242—251.
 „ Verschiedene I. 611—613.
 Schmelzpunktsbestimmung II. 249—251.
 Schmelzpunktsveränd. d. Druck II. 247 bis 249.
 Schmelztemperatur I. 77, 182.
 Schmelzwärme I. 58, 77, 182, 367, 393, 398.
 II. 230, 231.
 „ latente = Schmelzwärme.
 „ molekulare II. 230.
 Schönit II. 331—342.
 Schwebemethode I. 183.
 Schwefel, Allotropie I. 618, 619.
 „ Asymmetrie I. 23, 38, 41, 570.
 II. 512, 513.
 „ Atomform I. 28, 29.
 „ Atomrefraktion II. 412.
 „ Atomvolum I. 58, 132.
 „ Chromophore Natur II. 435, 436.
 „ Dampfdichte I. 322, 323.
 „ Farbe II. 508.
 „ Hylotrope Isomerie I. 616, 617.
 „ Ko-Volum I. 343.
 „ Lichtwirkung I. 554.
 „ Mol. Grösse I. 322, 323, 362, 363, 369, 371, 372. II. 350
 „ Photopolymerisation II. 547.
 „ Siedepunkt II. 228.
 „ Spektrum II. 469.
 „ Umwandlungstemperatur II. 342.
 Schwefel, Valenzzahl.
 „ Verbrennungswärme II. 376.
 Schwefelchlorür I. 380.
 Schwefeldioxyd I. 237.
 „ Dampfspannung II. 276.
 „ Kritische Daten II. 298.
 „ Verflüssigung II. 291.
 Schwefeleisen I. 390, 391.
 Schwefelgehalt d. Eiweisskörper I. 445 bis 448.
 Schwefelkohlenstoff I. 300, 341, 353, 354, 689, 690. II. 297, 383.
 Schwefelmetalle, Bildungswärme I. 105, 106.
 Schwefelwasserstoff I. 660, II. 352, 490.
 Schwefelige Säure I. 217, 660, 689, II. 325, 326.
 Schwefelsäure II. 35.
 „ Bindungsverhältnisse I. 690.
 „ Leitfähigkeitsmaximum II. 653.
 „ Löslichkeit I. 236.
 „ Löslichkeitsbeeinflussung II. 103.
 „ Lösungsmittel II. 447, 448.
 „ Mol. Grösse I. 376, 377, 380.
 Schwefelsaures Kalium I. 200, 201.
 Schwefeltrioxyd Grenzen der Bildung II. 321.
 Sedimentation II. 106.
 Seifen II. 238, 239.
 Seitenkettenisomerie I. 549.
 Sekundäre Kräfte II. 38.
 Selen Allotropie I. 618.
 „ Atomrefraktion II. 412.
 „ Dampfdichte I. 322.
 „ Lichtwirkung II. 554.
 „ Mol. Grösse I. 322, 369, 372.
 „ Photopolymerisation II. 547.
 „ Spektrum II. 469.
 „ Valenzzahl I. 689, 690.
 Selenide I. 181.
 Selenige Säure I. 234.
 Selenetrachlorid II. 352.
 Selenwasserstoff II. 352.
 Seltene Erdmetalle II. 477.
 Sensibilisierende Wirkung II. 551.
 Sensitometer II. 552.
 Serien in Spektren II. 465—469.
 Siedeapparate
 „ nach Beckmann I. 416—418.
 „ „ Landsberger I. 419, 420.
 „ „ Orndorff-Cameron I. 418.
 „ „ Riiber I. 420, 421.
 „ „ Sakurai I. 418, 419.

- Siedemethoden s. Siedeapparat I. 414 bis 423.
 Sieden I. 77, II. 257—292.
 Siedepunkt I. 77, 165, 166, II. 257.
 „ unter Druckverminderung II. 277, 278.
 Siedepunkt absoluter I. 165.
 Siedepunktdifferenz II. 263.
 Siedepunktserhöhung I. 248.
 Siedepunktmethode I. 414—423.
 Siedepunktregelmässigkeiten und Konstitution II. 263—267.
 Siedetemperatur und Barometerstand II. 267—270.
 Siedetemperatur, kritische Temperatur u. s. w. II. 310, 318.
 Siemens I. 83.
 Siemens-Regenerativlampe II. 538.
 Silber I. 267, 268.
 „ Allotropie I. 618.
 „ Diffusion in Hg. I. 263, 264.
 „ Elektrische Leitfähigkeit II. 614.
 „ Kolloidales I. 251
 „ Kritische Temperatur II. 320.
 „ Schmelzpunkt II. 228.
 „ Valenzzahl I. 682, 683.
 Silberacetat I. 347, 348.
 Silberbromid I. 313, II. 544, 548, 679.
 Silberbromid-Gelatine-Emulsion II. 548.
 Silberbutyrat I. 347.
 Silberchlorid I. 325, II. 200, 544, 679.
 Silberhalogensalze II. 544, 548.
 Silberjodid I. 325, II. 358, 544, 548, 679.
 Silberkarbonat II. 200.
 Silbernitrat I. 217, 232, 346, 438—439.
 „ Desinfektionswirkung II. 195.
 „ Druckwirkung auf II. 200.
 Silbersalze org. Säuren I. 439.
 Silbersubbromid, -chlorid, -jodid II. 548.
 Silicium, Atomform I. 29.
 „ Molekulare Grösse I. 368.
 „ Valenzzahl I. 679, 680.
 Siliciumtetrachlorid I. 734.
 Siliciumwasserstoff I. 679.
 Skalare Erscheinungen II. 81.
 Skandium I. 68.
 Smale's Untersuchungen über Gasketten II. 723.
 „ Valenzzahl I. 685.
 Snellius-des Cartes'sches Gesetz II. 403, 424.
 Sohncke's äussere Disgregationsarbeit II. 205.
 Sohncke'sche Punktsysteme I. 350, 351
 Sole I. 246.
 Sonnenspektrum II. 461.
 Sorbinose I. 583.
 Sorbit I. 583, II. 519.
 Sorbit (Stahlsorte) II. 346.
 Sorbose II. 519.
 Spaltpilze I. 574.
 Spaltungsprodukte der Eiweisskörper I. 449—453.
 Spannungsreihe der Metalle I. 85.
 „ nach Hankel II. 600.
 „ nach Neumann II. 591.
 „ nach Volta I. 85, II. 590.
 Spannungstheorie von v. Baeyer I. 455.
 Spathe I. 136.
 Spektralanalyse II. 459.
 Spektralapparat II. 459.
 Spektrallinien II. 459 u. f.
 Spektrokolorimetrische Untersuchung II. 484—489:
 Spektrum I. 80, II. 459 u. f.
 Spezifisches Gewicht I. 158, 159, 166, 182.
 Spezifische Wärme I. 77, 159, II. 204—214.
 Spinelle I. 136.
 Spiritus-Glühllicht II. 538.
 Spring's Unters. über ungefarbte Verbindungen II. 439—442, 489—492.
 Stabilitätsverh. d. Oxime I. 600, 601.
 Stahl I. 263, II. 343—346.
 Stark's Unters. über Ohm's Gesetz II. 571—577.
 Stärke I. 249, 250, 252, 253.
 Stassfurter Abraumsalze II. 331—342.
 „ Salzlager II. 331—342.
 Stearin I. 612.
 Stearinsäure II. 236, 248.
 Stellungsisomerie I. 547.
 Stereochemie I. 569—610.
 Stereoisomerie I. 569—610.
 Stereoch.-mech. Betrachtungen von A. Naumann I. 99—102.
 Stickdioxyd I. 129, 236, 237, II. 33, 34.
 „ Konfiguration I. 544.
 „ Mol. Grösse I. 376.
 Stickoxyd, Gasdichte I. 35.
 „ Konfiguration I. 543, 544.
 „ Kritische Daten II. 297.
 „ Löslichkeit I. 285, 310.
 „ Mol. Grösse I. 325, 376.
 „ Mol. Geschwindigkeit I. 153.
 „ Spektrische Konstanten II. 414.
 „ Verflüssigung II. 293.

- Stickoxydul, Dampfspannung II. 276.
 „ Konfiguration I. 542, 543.
 „ Kritische Daten II. 297.
 „ Mol. Geschwindigkeit I. 153.
 „ Mol. Grösse I. 376, 377.
 „ Spektrische Konstanten II. 414.
 Stickperoxyd s. Stickdioxyd.
 Stickstoff, Asymmetrischer I. 29, 38, 41, 594–599, II. 512, 513.
 „ Atomform nach Behrend I. 36.
 „ „ „ Bischoff I. 36.
 „ „ „ Vaubel I. 28, 29, 32–41.
 „ „ „ Willgerodt I. 36.
 „ Atomrefraktion II. 412.
 „ Bas. oder saure Eigenschaften I. 660–663.
 „ Gasdichte I. 322.
 „ Ko-Volum I. 343.
 „ Kritische Daten II. 293.
 „ Lichtabsorption II. 489.
 „ Löslichkeit I. 284.
 „ Mol. Bewegungen I. 142, 143.
 „ Mol. Geschwindigkeit I. 153.
 „ Mol. Grösse I. 332, 368–369, II. 349.
 „ Refraktion I. 40, 41.
 „ Spektrische Konstanten II. 414.
 „ Spektrum II. 462.
 „ Stereoisomerie I. 593–608.
 „ Valenzzahl I. 32–41, 686.
 „ Verflüssigung II. 293.
 Stickstoffbasen II. 371.
 Stickstoffpentoxyd I. 545.
 Stickstofftetroxyd, Dissociation I. 325, II. 33–34, 72, 74.
 „ Dissociationswärme I. 97.
 „ Mol. Grösse I. 376, 377.
 Stickstofftrioxyd I. 544.
 Stickstoffverbindungen, Molek. Refraktion II. 413–417.
 Stickstoffwasserstoffsäure I. 542.
 Stokes'sche Regel II. 493, 498, 499.
 Strahlungsgesetze des schwarzen Körpers nach M. Planck I. 17.
 Strontianit I. 61.
 Strontium-Chlorid I. 216.
 „ -Nitrat I. 346.
 „ -Spektrum II. 465.
 „ Valenzzahl I. 684.
 Sublimat s. Quecksilberchlorid.
 Sublimation I. 182.
 Substitutionsvorgänge I. 500 und vorher, 548, 549.
 Succinimid I. 39.
 Sulfanilsäure I. 479, 649, II. 109.
 Sulfide I. 189.
 Sulfoantimonide I. 189.
 Sulfoarsenide I. 189.
 Sulfoharnstoff I. 348.
 Sulfonal II. 191, 192.
 Sulfoniumbasen I. 663.
 Superposition, optische II. 532, 533.
 Strom, elektrischer I. 84, 85, II. 560 u. f.
 „ thermoelektrischer I. 85, II. 599–604.
 Sworn's Benzolformel I. 463, 464.
 Sworn's Naphtalinformel I. 519.
 Syngenit II. 331–342.
 System, periodisches I. 56–68, II. 173, 174, 427, 428.
 Systeme, Monovariante II. 324.
 „ Divariante II. 32 ff.
 „ Plurivariante II. 32 ff.
 Tabellen II. 8–15.
 Tachydril II. 331–542.
 Talose I. 586.
 Tamann's Krystallisationskerne II. 254–256.
 Tannin I. 587, 588.
 Tantal I. 686.
 Tautomerie I. 552–569.
 Tellur, Dampfdichte I. 322.
 „ Mol.-Grösse I. 322, 369, 372.
 Telluride I. 189.
 Tellurtetrachlorid II. 352.
 Tellurwasserstoff II. 352.
 Temperatur, absolute I. 77.
 „ Einfluss auf Wärmeleitung II. 216.
 Temperatur, Grenzen für die Bildung von SO_2 II. 321.
 Temperatur, höhere II. 225–230.
 „ Koeffizient II. 616.
 „ Kritische I. 339–342, II. 274, 304–313, 314–316, 317–320.
 Temperatur, Niedere II. 216–224.
 „ u. Leitfähigkeit II. 656.
 „ u. specif. Drehung II. 531.
 Terpenderivate I. 413, 414, II. 517, 518.
 Terpentinöl I. 587.
 „ Autoxydation II. 148–150.
 „ Entflammungstemperatur II. 386.
 Teslaströme II, 727, 732.

- Tetartoëder I. 184.
 Tetrachloroketonaphtalin II. 511.
 Tetrachlorphtalsäure I. 495, 496.
 Tetraëder I. 28, 29.
 Tetragonales Krystallsystem I. 185, 186.
 Tetramethyldiamidobenzhydrol I. 490, 491.
 Tetramethyldiamidobenzophenon I. 496.
 Tetraphenyläthan I. 349.
 Tetrazol I. 661.
 Tetrazoverbindungen II. 137—140.
 Tetronal II. 191, 192.
 Tetrosen I. 582.
 Thallium, elektrische Leitfähigkeit II. 615.
 „ Mol.-Grösse II. 351.
 „ Spektrum II. 464.
 „ Valenzzahl I. 686.
 Thalliumchlorid I. 307, 308, 325.
 Thalliumnitrat I. 307.
 Thalliumrhodanat I. 307, 308.
 Thaubildung II. 295.
 Theilsättigung der Affinität I. 645.
 Thermische Methode II. 322.
 Thermit II. 227.
 Thermoaffinität I. 96, 124, 125, II. 114.
 Thermochemie II. 320.
 Thermodynamik II. 1, 4, 84—92, 203.
 Thermodynamische Methoden I. 84—92.
 Thermoelektricität II. 578, 599—504.
 Thermoelement nach Le Chatelier II. 228, 600—604.
 Thermoluminescenz I. 80, II. 500.
 Thermometer II. 228.
 „ nach Beckmann I. 399, 400.
 „ nach Kühn I. 400.
 Thermostrome II. 599—604.
 Thiamide I. 554.
 Thiele's Partialvalenzen I. 644.
 Thiénylmercaptan II. 136.
 Thierische Kohle II. 95.
 Thioacetone I. 558.
 Thioaldehyde I. 558.
 Thiodiphenylamin II. 495.
 Thiolsäure I. 555.
 Thionsäure I. 555.
 Thiophen, Dekrement I. 277.
 „ im Benzol I. 271.
 Thiosäuren I. 535.
 Thioschwefelsäure II. 163.
 Thioxanthone II. 54, 435, 436.
 J. Thomsen's Gesetz der Konstanz der Neutralisationswärmen II. 368, 369.
 J. Thomsen's Gesetz der Thermoneutralität II. 368.
 J. Thomsen's Lösungsregel II. 363.
 J. Thomsen's oktaëdrische Benzolformel I. 463, 464.
 J. J. Thomson's dynamische Methoden II. 76—84.
 J. J. Thomson's kinetisches Potential II. 5.
 Thorium I. 91, II. 477, 541.
 Thoriumsulfat I. 294.
 Thymol II. 248.
 Titan, Valenzzahl I. 680.
 Titanoxyd I. 392.
 Titantetrachlorid I. 734.
 Tollens über konventionelle spec. Drehung II. 534, 535.
 Toluidine I. 537, II. 240.
 o-Toluidine, alkylirte I. 480, 481.
 Toluidin-Doppelsalze I. 716.
 Toluol I. 168, 539, 540, II. 379.
 Toluylsäure II. 110—112.
 Transportmethode I. 199.
 J. Traube's Theorien I. 194—196, 342 bis 349.
 J. Traube, Ueber die Trouton'sche Regel II. 259—260.
 Traubensäure I. 348, 572, 581, II. 514.
 Trehalase II. 169.
 Trehalose I. 585, II. 167.
 Triaden der achten Gruppe I. 63.
 „ von Döbereiner I. 56.
 „ (Tautomerie) I. 553 ff.
 Triäthylamin I. 235.
 Triäthylaminverbindungen I. 715.
 Triäthylphosphin II. 148.
 Triamidobenzol I. 211.
 Triboluminescenz I. 80, II. 500—505.
 Trichloressigsäure I. 227, 228, 239, 302.
 Trichlorphenol II. 667.
 Triglyceride Verseifung II. 163—164.
 Triklines Krystallsystem I. 185.
 Trimethylaminverbindungen I. 715.
 Trimethylene II. 383.
 Trional II. 191, 192.
 Triosen I. 582.
 Trioxyglutarsäure I. 573, II. 521.
 Trioxymethylen I. 550.
 Tripelpunkte II. 9 ff., 32.
 Triphenylguanidin I. 613.
 Triphenylmethan II. 431.
 Triphenylmethanfarbstoffe II. 433, 434.

- Triphenylmethyl (Gomberg's) I. 238, 436, 643, II. 431.
 Tristearin II. 164, 431, 436, 643, 646, 669.
 Troilit I. 390, 391.
 Troostit II. 346.
 Tropäolin II. 449, 450.
 Tropasäure II. 515.
 Trouton'sche Regel I. 360, 364, 367, 368, 381, II. 259—262.
 Trypsin II. 168, 169.
 Tschugaeff, Untersuchungen über opt. Aktivität II. 523—527.
 Tschugaeff, Untersuchungen über Triboluminescenz II. 500—505.
 Turmalin II. 604.
 Tyndall'sches Experiment I. 250—251.
 Tyrosin II. 516.

 Ueberführungszahlen I. 87, II. 744.
 Uebergangsisomerie I. 551, 552.
 Ueberkaltete Lösungen I. 318.
 Uebersättigte Lösungen I. 317, 318.
 „ „ u. Leitfähigkeit II. 655, 656.
 Ueberschwefelsäure I. 431, II. 662.
 Uebertreiben im Wasserdampfstrom II. 284, 285.
 Umkehrbare Elektroden II. 582.
 Umkehrpunkt II. 223, 224.
 Umlagerungen II. 546.
 Umsetzungswärme II. 25.
 Umwandlungspunkt I. 573, 574, II. 322, 323.
 Umwandlungstemperaturen II. 322—331.
 Ungefärbte Verbindungen II. 439—442, 489—492.
 Ungesättigte Verbindungen I. 640, 647.
 Unipolare Leitung II. 610.
 „ „ der Flamme II. 635.
 Unitarische Hypothese II. 561—569.
 Unpolarisierbare Elektroden II. 609.
 Unterchlorsäure I. 325.
 Unterkühlte Flüssigkeiten II. 254—256.
 Uramidosuccinamid II. 515.
 Uran, Valenzzahl I. 692.
 Uranverbindungen I. 17, 91, 92, 93, II. 544.
 Urmaterie I. 56.

 Valenzen, Arten der I. 33, 50—55.
 Valenzisomerie I. 598.
 Valenzladung I. 11.
 Valenztheorie I. 668.
 Valeriansäure I. 424, 425, II. 360.
 „ Molekulargröße II. 360.
 Valeriansäure, Optische Aktivität I. 575, II. 515.
 Vanadin, Valenzzahl I. 688.
 van der Waals' Zustandsgleichung I. 110, 130, 154—157, II. 300—304.
 van der Waals' Berechnung der Werthe von a und b II. 300—304, 661.
 van't Hoff's Ableitung des Massenwirkungsgesetzes II. 44—46.
 van't Hoff-Avogadro'sches Gesetz I. 190, 191, II. 94.
 van't Hoff's Formel für das Verdünnungsgesetz II. 639.
 van't Hoff's Theorie der Lösungen II. I. 190, 191, II. 94.
 van't Hoff's Untersuchungen der Stassfurter Salze II. 331—342.
 Vaubel's Ableitung der Formel für das Verdünnungsgesetz II. 639, 640.
 Vaubel's Atomformen des Stickstoffs und des Sauerstoffs I. 32—44.
 Vaubel's Elektroaffinität I. 113—124.
 Vaubel's Gravitoaffinität I. 96—113.
 Vaubel-Marsh'sche Benzolkonfiguration I. 460—524.
 Vaubel's Molekulargewichtsberechnungen II. 364—389.
 Vaubel's Theorie der elektrolytischen Dissociation I. 119, 120, II. 638, 640.
 Vaubel, Ueber die Trouton'sche Regel II. 261, 263.
 Vektorerscheinungen II. 81.
 Verbandsformel II. 375.
 Verbindungsfähigkeit der Edelgase I. 67, 68.
 Verbindungsstufe II. 544, 545.
 Verbrennungswärme I. 78, II. 373 bis 379.
 Verdampfung I. 77, 164—166, II. 82, 257—263.
 Verdampfungswärme I. 77, 164—166, 360, 361, II. 257, 263.
 Verdampfungswärme nach Arrhenius-Beckmann I. 360.
 Verdampfungswärme nach Clausius I. 360, 361.
 Verdampfungswärme nach Trouton I. 360, 361.
 Verdrängungen bei Halogenen II. 117, 118.
 Verdrängungen bei Metallen II. 119.
 Verdrängungen bei Phosphor, Arsen, Antimon II. 119.

- Verdrängungen bei Schwefel, Selen, Tellur II. 118, 119.
 Verdrängungsmethode I. 182.
 Verdrängungsprocess II. 105.
 Verdünnungsgesetz von Ostwald I. 86, 127, 229, 230, 237, II. 638—640.
 Verflüssigte Gase des Handels II. 276.
 Verflüssigung II. 292—320.
 Vergleichswiderstand II. 643.
 Verseifungen II. 19, 20, 119, 122, 163, 164.
 Verseifungsgeschwindigkeit II. 641, 642.
 Vertheilung zwischen zwei Lösungsmittel I. 423—435.
 Vertheilung zwischen zwei Säuren II. 50 bis 52, 62—66,
 Vierfacher Punkt II. 10, 326.
 Vinyläthylen I. 438, 439.
 Violursäure I. 565.
 Vogel's spektrokolorimetrische Untersuchung II. 484.
 Vogel's Untersuchungen über Azofarbstoffe II. 431, 432.
 Volt I. 83.
 Volta's Experiment II. 585.
 Volta's Spannungsreihe I. 85, II. 590.
 Volum I. 73.
 Volumänderung I. 232—234.
 Volumgesetz v. Charles-Gay Lussac-Dalton I. 77, 129, 145—147, 155, 321, 322, 328, 329, II. 94.
 Wabenstruktur I. 253—255.
 Wägungsreduktion auf luftleeren Raum I. 328—329.
 Wahre spezifische Rotation II. 518.
 Walden's Versuch über optische Antipoden II. 522.
 Wallach's Untersuchungen über Lichtfilter II. 442.
 Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen I. 86, 87, II. 694, 695.
 Wärme I. 77, 78.
 Wärmeäquivalent nach II. 86.
 Wärmeeinheit I. 38.
 Wärme, spezifische I. 58, 359—360, 204 bis 214.
 Wärmetönung I. 78, II. 320—386.
 Wasser I. 129, 168, 345, II. 32, 33.
 „ Dampfdichte
 „ Elektrolyt. Diss. I. 204—205, 244, 245.
 „ Katalysator II. 159.
 „ Konfiguration I. 537—540.
 „ Kritische Daten II. 298.
 Wasser, Krystallwasser II. 285, 288.
 „ Lösungsmittel I. 288—300, 345.
 „ Molekül f. Grösse I. 119, 120, 163, 342, 344, 355, 356, 357, 359, 375, 376, II. 356.
 „ Oberflächenspannung
 „ Optisch leeres II. 440.
 „ Saure Natur I. 656.
 „ Spezifische Wärme II. 210.
 „ Steighöhe in Kapill. I. 177.
 „ Siedepunkt bei Lösungen II. 278 bis 292.
 „ Zersetzungspunkt I. 121, 122, II. 678.
 Wasserdampf I. 321, II. 32, 33.
 „ Mol. Geschwindigkeit I. 153.
 „ Spannung II. 8, 9, 276, 277, 285, 288.
 „ Spezifische Wärme II. 210.
 Wasserstoff, Atomform I. 31—32.
 „ Atomgewicht I. 22, 24.
 „ Atomrefraktion II. 413.
 „ Atomvolum I. 58, 32.
 „ Autoxydation II. 146.
 „ Durchmesser I. 138.
 „ Einheit I. 22, 24.
 „ Explosionsgrenze II. 395, 396.
 „ Gasdichte I. 322.
 „ Ko-Volum I. 343.
 „ Mol. Bewegungen I. 143.
 „ Mol. Geschwindigkeit I. 151.
 „ Mol. Grösse I. 368, 369, II. 349.
 „ Reaktionsvermögen II. 116 bis 117.
 „ Spektrum II. 461, 475.
 „ Stellung im period. System I. 57, 58.
 „ Valenzzahl I. 675, 677.
 „ Verbrennungswärme II. 376.
 „ Verflüssigung II. 293.
 Wasserstoffsuperoxyd
 „ Dielektricitätskonstante II. 268.
 „ Elektrolytnatur I. 656.
 „ Katalyse II. 161, 162.
 „ Mol. Aufbau I. 540.
 „ Zersetzungsgeschwindigk. II. 18.
 Watt I. 84.
 Wattstunde. I. 84.
 Weber'sches Gesetz I. 9.
 Weinsäuren I. 348, 429, 572, 580, 582, II. 518.
 Weisses Licht I. 79, 80.
 Wellen transversale I. 79.

- Wellen, Geschw. ders. I. 79.
 Wellentheorie von Huyghens I. 78.
 Werner's Auffassung d. Metallammoniake I. 608—610, 702—719.
 Werner's Hypothese über sterische Verhältn. I. 33, 34.
 Weston-Element II. 718—720.
 Widerstand elektrischer I. 83, 117.
 Widerstandsgefäß II. 643.
 Wiechert's Ansicht über Absorptionsspektren II. 480, 481.
 Wiechert's Ansicht über Elektronentheorie I. 5, 16.
 E. Wiedemann's Unt. über Fluoreszenz, Luminiscenz u. Phosphoreszenz II. 497—503.
 Wiener'sche Streifen II. 599.
 Wilhelm's Unters. über Reaktionsgeschwindigkeit II. 17.
 Willgerodt's Naphtalinformel I. 519.
 Willgerodt's Stickstoffatomform I.
 Wirksame Molekularkonzentration II. 192.
 Wirksamkeitsskala d. Radikale I. 601, 602.
 J. Wislicenus Unters. über Stereoisomerie. I. 569, 576, 577.
 Wismuth, Elektrische Leitfähigkeit II. 615, 618.
 „ Kolloidales I. 251.
 „ Kritische Temperatur II. 320.
 „ Phosphoreszenz, II. 505.
 „ Schmelzpunkt II. 228.
 „ Valenzzahl I. 687.
 Witherit I. 61.
 Witt's Chromogene u. Chromophore II. 428.
 Wolfram, Valenzzahl I. 692.
 Xanthen II. 494.
 Xanthin II. 121.
 Xanthion II. 435, 436.
 Xanthon II. 435, 436, 494.
 Xenon I. 64—68, II. 349.
 X-strahlen s. Röntgenstrahlen.
 Xylidin I. 484—487.
 Xylol I. 495, II. 267, 269.
 Xylose I. 583, II. 518.
 X-Zustand II. 733.
 Ytterbium I. 685.
 Yttrium I. 685, II. 470.
 Zeeman's Effekt = Zeeman's Phänomen I. 13, 20, II. 473, 474, 757.
 Zeithydrolyse II. 557, 558.
 Zelle I. 95, 96.
 Zersetzungspunkte I. 87, 88, 121, 122, 123, II. 684—690.
 Zersetzungsspannungen I. 87, 88, II. 684 bis 690.
 Zimmtsäure I. 348.
 Th. Zincke's Untersuchung. über Diketo-chloride I. 510, 512.
 Zink, Autoxydation II. 147.
 „ Elektrische Leitfähigkeit II. 614.
 „ Kritische Temperatur II. 320.
 „ Molekulare Dimension I. 138.
 „ Reaktionsgeschwindigkeit II. 158.
 „ Schmelzpunkt II. 228.
 „ Siedepunkt II. 228.
 „ Valenzzahl I. 683.
 Zinkchlorid I. 325.
 Zinkoxyd II. 507.
 Zinksulfat I. 217.
 Zinn, Allotropie I. 622—623.
 „ Asymmetrie I. 23, 38, 41, 530, II. 512, 513.
 „ Atomform I. 29.
 „ Elektrische Leitfähigkeit II. 614.
 „ Kritische Temperatur II. 320.
 „ Schmelzpunkt II. 228.
 „ Valenzzahl I. 680.
 Zinnchlorür II. 21, 22, II. 358.
 Zinnoxid I. 246.
 Zinntetrachlorid I. 341, 734.
 Zirkonium I. 676, II. 541.
 Zucker I. 311, 312, II. 518—521, 529.
 Zuckersäure II. 519.
 Zuckerarten I. 582—587.
 Zuckerinversion I. 221—222, 240, 584, II. 160, 164, 167.
 Zustand, Amorpher I. 135.
 „ Krystallisirter I. 135.
 „ Passiver II. 611—613.
 Zustände, Kritische I. 154, II. 296, 297.
 Zustandsänderung, Adiabatische II, 86, 87.
 Zustandsänderung, Geschwindigkeit II. 15.
 Zustandsvariablen II. 27 u. ff.
 Zymase II. 171, 172.

Verbesserungen.

- Band I. Seite 296, erste Tabelle lies statt „Grm.“ „Vol.“ In entsprechender Weise muss auch die folgende Tabelle abgeändert werden.
Seite 668, erste Zeile des ersten Absatzes lies statt „Konstanz der Valenzen“, „Konstanz der Zahl der Valenzen“.
Seite 672 statt „Kohlrauch-Lenz-Bonty“ lies Kohlrausch-Lenz-Bouty.
- Band II. Seite 50, erste Zeile, lies statt „Phase“ „Base“.
Seite 449 lies statt „Entstehung der Indikatoren“ „Eintheilung der Indikatoren“.
-