

WALTHER NERNST

THEORETISCHE CHEMIE

ACHTE - ZEHNTE AUFLAGE

FERDINAND ENKE IN STUTTGART







Zakup 1946 s. 58 (komiteh)

# THEORETISCHE CHEMIE

VOM STANDPUNKTE DER

AVOGADROSCHEN REGEL UND DER  
THERMODYNAMIK.

VON

**DR. WALTHER NERNST,**

O. Ö. PROFESSOR UND DIREKTOR DES INSTITUTS FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE  
AN DER UNIVERSITÄT BERLIN.

---

**ACHTE BIS ZEHNTE AUFLAGE.**

MIT 58 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN ABBILDUNGEN.



Nr. inv. 73

STUTTGART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1921.

Podr.

Biblioteka  
Inst. Biologii Dośw.  
im. M Nenckiego

Nr. inw.

73

Das Uebersetzungsrecht für alle Sprachen und Länder  
vorbehalten.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

HERRN

PROF. DR. ALBERT v. ETTINGSHAUSEN

IN GRAZ

WIDMET DER VERFASSER DIESE SCHRIFT

IN TREUER ERINNERUNG

AN SEINE LEHR- UND WANDERJAHRE.

Biblioteka  
Inst. Biologii Dośw.  
im. M. Nenckiego



## Vorwort zur ersten Auflage.

---

Die nachfolgende Darstellung der theoretischen Chemie ist aus einer Einleitung entstanden, die ich vor etwa zwei Jahren für das von Herrn Dr. O. Dammer herausgegebene „Handbuch der anorganischen Chemie“ (Bd. I, S. 1—358) verfaßt habe; doch erfuhr sie den weiteren Anforderungen entsprechend, die an ein selbständiges Lehrbuch, keine Einleitung in ein Spezialwerk, zu stellen sind, erhebliche Umgestaltungen und Erweiterungen. Es verlangte dies auch schon die Berücksichtigung der allerjüngsten Forschungen, die, ohne Aenderungen prinzipieller Natur an den neueren Theorien zu bedingen, den Ausbau der letzteren überraschend gefördert haben. Ich glaube überhaupt, daß gegenwärtig eine Epoche der ruhigen, aber erfolgreichen Ausarbeitung für die physikalisch-chemischen Forscher gekommen ist; die Ideen sind nicht nur vorhanden, sondern auch bis zu einem gewissen Abschlusse gereift. Glückliche neue Gedanken wirken ja stets befruchtend dadurch, daß sie eine Zeit erhöhter Schaffenslust im Gefolge haben, und so sieht man denn gegenwärtig mit seltener Einmütigkeit die Forschung der verschiedenartigsten Kulturnationen mit dem Ausbau des Lehrgebäudes der theoretischen Chemie eifrig und erfolgreich beschäftigt.

In solchen Zeitläuften wird das Bedürfnis nach einer Darstellung der leitenden Ideen, die dem Schüler belehrend, dem Forscher ratend zur Seite steht, besonders lebhaft. Diesem Bedürfnisse geschieht, wie bekannt, nach jeder Hinsicht durch die beiden ausgezeichneten Bearbeitungen Ostwalds Genüge, nämlich den kurzen Grundriß und das große, im Neuerscheinen begriffene Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Ich hegte daher ernstliche Zweifel, ob eine neue Bearbeitung des gleichen Gegenstandes von (wenigstens was alle wesentlichen Fragen anlangt) gleichen Gesichtspunkten sich empfehle. Allein die Variante, „wenn's

viele bringen, so werden sie manchem etwas bringen“, dürfte in solchen Fällen zutreffend sein, und meine Bedenken wurden schließlich vollends durch die direkte Aufforderung Professor Ostwalds beseitigt, eine Sonderausgabe der Einleitung zu Dammers Handbuch zu veranstalten, welchem Unternehmen sowohl der Herausgeber Herr Dr. Damer, als auch der Verleger Herr F. Enke zuvorkommendste Unterstützung zuteil werden ließen.

In einer Behandlung der theoretischen Chemie müssen naturgemäß die verschiedenartigsten Kapitel aus Physik und Chemie Platz finden; im Grunde ist jene ja der Inbegriff dessen, was der physikalische Forscher von der Chemie und der chemische Forscher von der Physik notwendig wissen muß, es sei denn, daß der Physiker die Physik und der Chemiker die Chemie durchaus als Spezialist betreiben will. Die Entwicklung der physikalischen Chemie zu einem besonderen Zweige der Naturforschung bedeutet daher (und hierauf möchte ich Gewicht legen) nicht sowohl die Schaffung einer neuen, als vielmehr die Verknüpfung zweier, bisher ziemlich getrennter Wissenschaften.

Bei der Auswahl dessen, was die physikalische oder chemische Forschung für unseren Gegenstand erbracht hat, leitete mich weniger das Bestreben nach möglichster Vollständigkeit, welcher Aufgabe ich mich keineswegs gewachsen fühlte, als vielmehr der Wunsch, nur solche Erfahrungstatsachen, die allgemeinere Bedeutung besitzen oder zu gewinnen versprechen, nur solche Hypothesen, die bereits als nützlich sich erwiesen haben, und schließlich nur methodisch wichtige Anwendungen beider, seien sie rechnerischer, seien sie experimenteller Natur, eingehender zu behandeln; letzterem Bestreben trägt die Besprechung und Abbildung einer Anzahl wichtiger Laboratoriumsapparate Rechnung. Auch auf gelegentliche Beschreibung einfacher Vorlesungsversuche, die ich in meiner mehrjährigen Tätigkeit als Dozent der physikalischen Chemie erprobt habe, legte ich Gewicht.

Da ich das Lehrgebäude in erster Linie so, wie es gegenwärtig erscheint, weniger wie es geworden ist, also in einer durch die Zufälligkeiten geschichtlicher Entwicklung möglichst wenig getrübbten Form zu schildern mich bemühte, so mußte das historische Element notgedrungen zurücktreten; dies bedingte weiterhin, daß die neuere Literatur hauptsächlich Berücksichtigung erfuhr. Ich hoffe, daß dies Verfahren mir nicht als ein Mangel an Pietät gegen jene bewundernswerten Männer

ausgelegt werden wird, die den Untergrund, auf dem wir heute bauen, erst durch ihre Arbeit geschaffen haben.

Bei der Ausarbeitung wurde mir immer klarer, daß für die theoretische Behandlung chemischer Prozesse, diesen wichtigsten Teil meiner Aufgabe, zunächst die Regel von Avogadro, die mir ein fast unerschöpfliches, von der Molekulartheorie geschenktes Füllhorn zu sein scheint, sodann die Lehrsätze der Energetik, unter deren Strenge sich alle Naturvorgänge beugen, die wichtigsten Grundlagen bilden. Diese Anschauung habe ich geglaubt im Titel meiner Schrift betonen zu sollen. . . .

Göttingen, im April 1893.

W. N.

---

## Vorwort zur vierten Auflage.

---

Bei der Fülle von neuen wertvollen Untersuchungen, die gegenwärtig auf dem Gebiete der theoretischen Chemie erbracht werden, besonders auf dem Felde der chemischen Statik und Kinetik, mußte ich auf eine Vollständigkeit der Besprechung, wie sie bei der ersten Auflage wenigstens erstrebt wurde, verzichten und manche wertvolle Arbeit unerwähnt lassen, wenn, was wünschenswert schien, der Umfang des Werkes wenigstens annähernd erhalten bleiben sollte.

In die seit dem Erscheinen der letzten Auflage verstrichene Zeit fällt die nähere Erforschung der so überaus merkwürdigen Erscheinungen der Radioaktivität, bei denen es sich um chemische Prozesse ganz anderer Größenordnung, als bisher bekannt, zu handeln scheint, und die daher im höchsten Maße die Aufmerksamkeit auch des theoretischen Chemikers verdienen. Obwohl hier ihrem Wesen nach teilweise noch dunkle Phänomene vorliegen, habe ich mich doch bemüht, in einem neu eingeschalteten Kapitel, „Die atomistische Theorie der Elektrizität“, die Entwicklung der Theorie der Elektronen, die sich ja immer mehr als eine neue gewaltige Erweiterung der atomistischen Betrachtungsweise herausstellt, zur Darstellung zu bringen. . . .

Göttingen, im November 1903.

W. N.

## Vorwort zur achten bis zehnten Auflage.

Da infolge der Weltereignisse ein Zeitraum von acht Jahren zwischen dem Erscheinen der siebenten und der vorliegenden Auflage verfließen mußte, so wurde eine ungewöhnlich weitgehende Neubearbeitung erforderlich, und diese war um so einschneidender, als das verflossene Dezennium physikalischer Entwicklung unser Wissen auf dem Gebiete der Atomistik und der Thermodynamik, also gerade der Wissenszweige, die ich im Vorwort der ersten Auflage als die Grundlagen der theoretischen Chemie bezeichnete, mächtig gefördert hat.

Freilich produziert gegenwärtig die theoretische Physik neben einer Fülle von Bleibendem auch ziemlich reichlich Eintagshypothesen, und so sah ich mich denn mehrfach teils zu abwartender Haltung, teils zur direkten Ablehnung veranlaßt. Wer sich die Mühe geben sollte, die älteren Auflagen dieses Buches zu durchblättern, wird vielleicht finden, daß im wesentlichen alle von mir benutzten Theorien sich auch fernerhin bewährt haben und daß umgekehrt die von mir als gänzlich verfehlt abgewiesenen Anschauungen inzwischen wohl sämtlich von der Bildfläche verschwunden sind; erst die Zukunft kann lehren, ob auch die diesmal ungewöhnlich schwierige Auswahl der leitenden Gesichtspunkte wenigstens der Hauptsache nach zweckmäßig war.

Wie dem auch sei, die Tatsache, daß die neuere theoretische Physik so stark befruchtend auch auf die theoretische Chemie einwirkt und daß daher unter anderem auch das alte Problem des Wesens der chemischen Kraft einer immer tiefer gehenden Lösung sich nähert, daß also in hochwichtigen Fragen erfolgreich dem Streben nach Wahrheit Genüge geschieht, muß doppelt erfreulich zu einer Zeit wirken, in der die gegenwärtig im Besitze der Macht befindlichen Kulturnationen ihrerseits von einem Streben nach historischer Wahrheit und Gerechtigkeit weit entfernt sind.

Zur objektiven Forschung einen, wenn auch noch so bescheidenen Beitrag zu liefern, habe ich mich bei Ausarbeitung dieser Auflage bemüht. Zahlreiche Abschnitte, wie z. B. Periodisches System der Elemente, Spektralerscheinungen, Kristallstruktur, Isomorphielehre, Radioaktivität, Photochemie usw., sind weitgehend verändert worden, aber auch in vielen

anderen Kapiteln mußten neuere Fortschritte Berücksichtigung erfahren. Da ich anderseits Entbehrliches fortließ, ist der Umfang nicht übermäßig gewachsen; Vollständigkeit konnte bei der Fülle neuen Materials natürlich nicht erstrebt werden. -- Bei der Beschaffung und Durchsicht von Literatur und beim Lesen der Korrekturen unterstützte mich in dankenswertester Weise Herr Dr. K. Bennowitz.

Berlin, März 1921.

W. N.

# Inhaltsverzeichnis.

	Seite
<b>Einleitung in einige Grundprinzipien der jetzigen Naturforschung . . .</b>	<b>1</b>
Erfahrungstatsachen und ihre hypothetische Verallgemeinerung 1. Gültigkeitsbereich der Naturgesetze 4. Maßsystem 5. Unzerstörbarkeit des Stoffes 6. Verwandelbarkeit des Stoffes 7. Einfache und zusammengesetzte Stoffe 7. Unzerstörbarkeit der Energie 8. Maße der Energie 11. Bewegungsgleichung eines materiellen Punktes 14. Verwandelbarkeit der Energie 16. Zusammenfassung beider Hauptsätze 24. Analytische Formulierung der maximalen Arbeit 26. Freie Energie 28. Thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen 30. Neuer Wärmesatz 30. Temperaturmessung 32. Temperaturmessung mit Hilfe von Strahlung 34. Physikalisches Gemisch und chemische Verbindung 36. Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen 38. Die Molekularhypothese 38. Atom und Molekül 39. Tabelle der Elemente 40. Klassifizierung der Naturvorgänge 42. Relativitätstheorie 43. Einteilungsprinzip 45.	
<b>I. Buch. Die allgemeinen Eigenschaften der Stoffe.</b>	
1. Der gasförmige Aggregatzustand . . . . .	46
Allgemeine Eigenschaften der Gase 46. Die Gasgesetze 47. Hypothese von Avogadro 48. Energieinhalt eines Gases 51. Spezifische Wärme der Gase 51. Thermodynamik der Gase; erster Hauptsatz 53. Verhältnis der spezifischen Wärmen eines Gases 57. Thermodynamik der Gase; zweiter Hauptsatz 59. Verhalten der Gase bei höherem Druck 61.	
2. Der flüssige Aggregatzustand . . . . .	63
Allgemeine Eigenschaften der Flüssigkeiten 63. Die Oberflächenspannung 64. Dampfspannung und Verdampfungswärme 65. Gestalt der Dampfdruckkurve 69. Siedepunkt 71. Die kritischen Erscheinungen 73.	
3. Der feste Aggregatzustand . . . . .	77
Allgemeine Eigenschaften der festen Körper 77. Schmelzpunkt und Druck 77. Dampfdruck fester Stoffe 80. Der kristallisierte Zustand 82. Grundlagen der geometrischen Kristallographie 83. Einteilung der Kristalle nach der Symmetrie 87. Zwillinge und Ausbildung der Kristalle 93. Physikalische Eigenschaften der Kristalle 94. Bestimmung der kristallographischen Symmetrie 99. Polymorphie 101. Der amorphe Zustand 104.	
4. Die physikalischen Gemische . . . . .	105
Allgemeines 105. Gasgemische 106. Physikalische Eigenschaften flüssiger Gemische 110. Optisches Verhalten von Gemischen 112. Einseitige Eigenschaften 114. Verdampfung von Gemischen 115. Theorie der fraktionierten Destillation 117. Thermodynamische Behandlung flüssiger Gemische 119. Isomorphe Gemische 124. Physikalische Eigenschaften der Mischkristalle 126. Schmelzen und Gefrieren von Gemischen 127. Thermodynamik isomorpher Gemische 132. Adsorption und Quellung 133.	

5. Die verdünnten Lösungen . . . . . 135  
 Allgemeines 135. Osmotischer Druck 136. Direkte Messung des osmotischen Druckes 137. Die indirekten Methoden zur Messung des osmotischen Druckes 141. A. Entfernung des reinen Lösungsmittels aus der Lösung 142. 1. Durch Verdampfung 142. 2. Durch auswählende Löslichkeit 147. 3. Durch Auskristallisieren (Ausfrieren) 147. B. Entfernung des gelösten Stoffes aus der Lösung 150. 1. Durch Verdampfen 150. 2. Durch auswählende Löslichkeit 150. 3. Durch Auskristallisieren 150. Die Gesetze des osmotischen Druckes 151. Osmotischer Druck und Konzentration 152. Osmotischer Druck und Temperatur 152. Osmotischer Druck und Verdünnungswärme 153. Osmotischer Druck und Natur der gelösten Substanz 154. Osmotischer Druck und Gasdruck 154. Henrys und Daltons Absorptionsgesetze 158. Natur des Lösungsmittels 160. Molekularzustand der in Lösung befindlichen Stoffe 160. Osmotischer Druck und Hydrodiffusion 162. Osmose durch isotherme Destillation 164. Osmotischer Druck in Gemischen 165. Allgemeine Bemerkung zur Theorie des osmotischen Druckes 166. Osmotischer Druck bei hohen Konzentrationen 167. Ideale konzentrierte Lösungen 170. Feste Lösungen 174.

## II. Buch. Atom und Molekül.

1. Atomtheorie . . . . . 178  
 Verbindungs- und Atomgewicht 178. Regel von Avogadro 179. Gesetz von Dulong und Petit 181. Isomorphie 183. Das periodische System der Elemente 188. Regelmäßigkeit der Atomgewichtszahlen 192. Physikalische Eigenschaften der Elemente 192. Isomorphie der Elemente 195. Bedeutung des periodischen Systems für die Atomgewichtstabelle 195. Konstitution der Atome 196. Wasserstoffatom 199. Theorie der Spektre 204. Periodisches System und Ordnungszahl 208.
2. Die kinetische Theorie der Moleküle . . . . . 210  
 Allgemeines 210. Kinetische Theorie der Gase 211. Regel von Avogadro 214. Spezifische Wärme 215. Theorie der Freiheitsgrade 217. Mittlere Weglänge 218. Theorie der ganz idealen Gase 220. Kinetische Theorie und Wärme 221. Verhalten der Gase bei höherem Druck 224. Gleichung von van der Waals 226. Kinetische Theorie der Flüssigkeiten 228. Die reduzierte Zustandsgleichung 235. Anwendungen der Theorie der übereinstimmenden Zustände 236. Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf 239. Prüfung durch Young 241. Volum beim absoluten Nullpunkt 246. Die Dampfdruckkurve 247. Wärmehalt von komprimierten Gasen und von Flüssigkeiten 249. Joule-Thomson-Effekt 252. Zustandsgleichung von Daniel Berthelot 254. Zustandsgleichung von A. Wohl 257. Gültigkeitsbereich der Zustandsgleichungen 260. Kinetische Theorie von Gemischen 261. Kinetische Theorie der Lösungen 262. Tammanns Theorie der konzentrierten Lösungen 264.
3. Molekulartheorie des festen Aggregatzustandes (Quantentheorie) . . . . . 266  
 Allgemeines 266. Aeltere kinetische Theorie des festen Aggregatzustandes 266. Die Abweichungen vom Gesetze von Dulong und Petit 267. Quantentheorie 268. Plancksche Strahlungsformel 272. Bestimmung spezifischer Wärmen fester Stoffe bei tiefen Temperaturen 273. Weitere Formeln zur Berechnung der Atomwärmen 275. Schmelzpunkt 279. Elastizität 280. Weitere Methoden zur Bestimmung der Schwingungszahl der Atome 282. Gegenwärtiger Stand des Gesetzes von Dulong und Petit 284. Anwendungen der Quantentheorie auf die spezifische Wärme der Gase 285. Ermittlung der Kristallstruktur mittels Röntgenspektroskopie 287.
4. Bestimmung des Molekulargewichts . . . . . 289  
 Molekulargewicht gasförmiger Stoffe 289. Regnaults Methode 290. Dumas' Methode 290. Gay-Lussac-Hofmanns Methode 291. V. Meyers Methode der Luftverdrängung 291. Dampfdichtebestimmung bei sehr hoher Temperatur 293. Berechnung von Atomgewichten aus Gasdichten 296. Molekulargewichtsbestimmung aus dem osmotischen Drucke gelöster Stoffe 297. Gefrierpunkterniedrigung 298. Gefrierpunkts-

- bestimmungen sehr verdünnter Lösungen 301. Dampfdruckerniedrigung 303. Untersuchung flüchtiger Stoffe 307. Löslichkeiterniedrigung 307. Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln 308. Rolle des Lösungsmittels 309. Molekulargewichtsbestimmung hochmolekularer Stoffe durch Diffusion 310. Molekulargewicht von stark komprimierten Gasen und Flüssigkeiten 311. Molekulargewicht und Verdampfungswärme 312. Molekulargewicht und Oberflächenspannung 316. Molekulargewicht fester Stoffe 319.
5. Konstitution der Moleküle . . . . . 320  
 Allotropie und Isomerie 320. Konstitution der Moleküle 322. Die chemischen Kräfte 323. Chemische Bindung der beiden Elektronen im Wasserstoffatom 324. Valenzlehre 323. Dualistische und unitarische Anschauungsweise 328. Veränderlichkeit des chemischen Wertes 329. Die Molekülverbindungen 331. Kohlenstoffverbindungen 332. Eigentümlichkeiten der Kohlenstoffverbindungen 333. Methoden zur Bestimmung der Konstitution 335. Benzoltheorie 337. Gültigkeitsbereich der Strukturformeln 339. Stereochemie des Kohlenstoffs 340. Optische Isomerie 342. Geometrische Isomerie 343. Stereochemie des Stickstoffs und anderer Elemente 345. Konstitution und Konfiguration anorganischer Verbindungen 347. Konstitution der Kristalle 351.
6. Physikalische Eigenschaften und molekularer Bau . . . . . 354  
 Allgemeines 354. Spezielles Volum und Molekularvolum 355. Dichte fester Körper 358. Molekularrefraktion organischer Verbindungen 358. Dielektrizitätskonstante 366. Magnetische Drehung der Polarisationssebene 369. Elektrische Doppelbrechung 370. Verbrennungswärme 371. Siedepunktregelmäßigkeiten 375. Die kritischen Daten 379. Schmelzpunkt 380. Innere Reibung 384. Natürliche Drehung der Polarisationssebene 385. Zerlegung eines Gemenges optischer Isomere 388. Quantitative Beziehungen 389. Absorption des Lichtes 391. Theorie der Farbstoffe 391. Fluoreszenz 395. Kristallform 396. Magnetismus 399. Systematik der physikalischen Eigenschaften 402.
7. Dissoziation der Gase . . . . . 404  
 Abnorme Dampfichten 404. Dissoziation 405. Dissoziationsgrad 405. Physikalisches Verhalten dissoziierter Gase. Effusion 406. Farbe 406. Spezifische Wärme 407. Wärmeleitung 408. Dissoziationszustand 409.
8. Die elektrolytische Dissoziation . . . . . 409  
 Dissoziation in Lösungen 409. Wässrige Lösungen 411. Elektrolytische Stromleitung 412. Die freien Ionen 413. Bestimmung des Grades der elektrolytischen Dissoziation 415. Hittorfs Ueberführungszahlen und Kohlrauschs Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen 418. Ionenbeweglichkeit und Temperaturkoeffizient 423. Eigentümlichkeiten der elektrolytischen Dissoziation 423. Diffusion von Elektrolyten 424. Reibung der Ionen 430. Andere Lösungsmittel 431. Elektrolytische Dissoziation geschmolzener Salze 434. Werners Systematik der komplexen Ionen 434. Valenzchemische Betrachtungen 437. Chemische Bindung und Farbe 438. Zwitterionen 439. Hydratation der Ionen 440. Historische Bemerkung 445.
9. Die physikalischen Eigenschaften der Salzlösungen . . . . . 446  
 Notwendigkeit des additiven Verhaltens 446. Dichte von Salzlösungen 446. Elektrostriktion durch freie Ionen 448. Brechungsvermögen von Salzlösungen 449. Lichtabsorption und Farbe 451. Natürliches Drehungsvermögen 452. Ionenbeweglichkeit 453. Systematik der Ioneneigenschaften 453.
10. Die atomistische Theorie der Elektrizität . . . . . 455  
 Allgemeines 455. Ion und Elektron 456. Neuere Entwicklung der Theorie 457. Freie Elektronen 458. Wirkung der Elektronen auf Gase 459. Weitere Bildungsarten der Luftionen 461. Beweglichkeit der Luftionen 461. Diffusion der Luftionen 463. Auslösung der Kondensation durch Luftionen 464. Direkte Messung der Ladung eines Elektrons 465. Positive und negative Elemente 466.



	Seite
11. Der metallische Zustand . . . . .	468
Allgemeines 468. Metallische Lösungen 469. Metallegierungen 470. Elektrische Leitfähigkeit der Legierungen 470. Zur Theorie der metallischen Leitung 472.	
12. Die Radioaktivität . . . . .	473
Historisches 473. Natur der Strahlung 474. Theorie der Radioaktivität 476. Die Zeitkonstante der chemischen Elemente 477. Radioaktive Reihen 478. Verschiebungssätze von Fajans und Soddy 478. Entstehung von Isotopen 479. Eigenschaften isotoper Elemente 480. Zusammensetzung der Atomkerne 481. Willkürliche Zerlegung von Elementen 482. Radioaktivität und Atombegriff 483.	
13. Der kolloidale Zustand . . . . .	484
Kolloide und Kristalloide 484. Osmotischer Druck 485. Gefrierpunkt und Dampfdruck 486. Molekulargewicht der Kolloide 487. Optische Eigenschaften 488. Gelatinieren 489. Dialyse 491. Hydrosole und Hydrogele 492. Kolloidale Metallösungen 492. Fällungserscheinungen 493. Elektrische Erscheinungen 493.	
14. Die absolute Größe der Moleküle . . . . .	496
Obere Grenze 496. Methoden der kinetischen Theorie 498. Brownsche Bewegung 501. Bestimmung der absoluten Ladung eines Ions 504. Anwendungen der Quantentheorie 506. Zusammenfassung 508.	
<b>III. Buch. Die Umwandlungen der Materie (Verwandtschaftslehre I).</b>	
1. Das Gesetz der chemischen Massenwirkung . . . . .	511
Ziel der Verwandtschaftslehre 511. Chemisches Gleichgewicht 512. Umkehrbare Reaktion 513. Kinetische Ableitung des Gesetzes der Massenwirkung 515. Zur Geschichte des Gesetzes der Massenwirkung 518.	
2. Chemische Statik. Homogene Systeme . . . . .	520
Gleichgewicht zwischen Gasen 520. Bildung des Jodwasserstoffs 520. Dissoziationserscheinungen bei Gasen 524. Dissoziation des Stickstoffdioxids 525. Einfluß indifferenten Gase 526. Einfluß eines Ueberschusses der Dissoziationsprodukte 527. Häufigkeit der Dissoziationserscheinungen 528. Gleichgewicht in homogenen flüssigen Systemen. Die Esterbildung 529. Einfluß der Natur der reagierenden Bestandteile 531. Dissoziation der Ester 532. Gleichgewicht in Lösungen 533. Verteilung von Salzsäure zwischen Alkaloiden 534. Dissoziation in Lösungen 536. Esterbildung in Benzol 537. Nachweis chemischer Einwirkung aus dem osmotischen Druck von Lösungen 539. Einfluß des Lösungsmittels 539. Beteiligung des Lösungsmittels an der Reaktion 540. Gleichgewicht in starren Systemen 541.	
3. Chemische Statik. Inhomogene Systeme . . . . .	542
Art der Inhomogenität 542. Allgemeiner Satz über den Einfluß des Massenverhältnisses 543. Vollständiges heterogenes Gleichgewicht 544. Phasen variabler Zusammensetzung 546. Gleichgewicht zwischen einer gasförmigen Phase und festen Stoffen. Sublimation 547. Dissoziation eines festen Stoffes, der nur ein Gas liefert 547. Bildung eines Gases aus mehreren festen Stoffen 550. Dissoziation eines festen Stoffes, der mehrere Gase liefert 551. Reaktion zwischen beliebig vielen Gasen und festen Körpern 552. Zurückführung des vorstehenden allgemeinen Falles auf Sublimation und Dissoziation 554. Gleichgewicht zwischen einer flüssigen Phase und festen Stoffen. Löslichkeit fester Stoffe 556. Löslichkeit von Hydraten 557. Gleichgewicht zwischen festen Stoffen und Lösungen 557. Mehrere Phasen variabler Zusammensetzung; Dampfspannung von Lösungen 561. Verteilungssatz 563. Gleichzeitige Verdampfung von Lösungsmitteln und gelösten Stoffen 563. Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten 565. Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln 567. Anwendung des Verteilungssatzes zur Ermittlung chemischer Gleichgewichte 569. Adsorptionsgleichgewicht 570. Gefrieren und Auskristallisieren von Lösungen 572. Gefrierpunkt verdünnter Lösungen 573. Auskristallisieren des gelösten Stoffes 574. Die sogenannten Kryohydrate 574.	

Gleichgewicht zwischen flüssigen und festen Lösungen 575. Allgemeinsten Fall 577. Anwendungen 578.

4. Chemisches Gleichgewicht in Salzlösungen . . . . . 579

Reaktionsfähigkeit der Ionen 579. Elektrolytische Dissoziation 579. Elektrolytische Dissoziation und chemische Natur 581. Affinitätsgrößen organischer Säuren 583. Gemisch zweier gleichioniger Elektrolyte 585. Gleichgewicht zwischen beliebigen Elektrolyten 587. Neutralisationsvorgang 588. Elektrolytische Dissoziation des reinen Wassers 589. Allgemeinsten Fall des homogenen Gleichgewichts 591. Verteilung einer Basis zwischen zwei Säuren 592. Stärke der Säuren und Basen 597. Hydrolytische Dissoziation 600. Theorie der Indikatoren 603. Empfindlichkeit der Indikatoren 605. Gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen 607. Anomalien durch Bildung komplexer Ionen 611. Erscheinungen des Aussalzens 612. Verhalten der stark dissoziierten Elektrolyte 612. Reaktion zwischen beliebig vielen festen Salzen und ihrer Lösung 615. Normale und anormale Reaktionen 618. Ausfällung und Auflösung von Niederschlägen 620. Verteilung von Elektrolyten zwischen Wasser und einer zweiten Phase 621. Basenaustausch der Permutite 623.

5. Chemische Kinetik . . . . . 624

Allgemeines 626. Die Zuckerinversion 626. Katalytische Wirkung der Wasserstoffionen 627. Katalyse der Ester 629. Bildung von Schwefelwasserstoff aus den Elementen 631. Unimolekulare Reaktionen 631. Bimolekulare Reaktionen; Verseifung der Ester 632. Theorie der Verseifung 635. Tri- und höhermolekulare Reaktionen 639. Verlauf und Mechanismus einer Reaktion 641. Anwendung der chemischen Kinetik zur Ermittlung des Verlaufs chemischer Reaktionen 643. Verlauf unvollständiger Reaktionen 645. Multirotation des Milchzuckers 648. Tautomerie 649. Einfluß des Mediums 651. Katalyse 653. Autokatalyse 655. Spezifische Katalysatoren 656. Fermentreaktionen 656. Kinetik heterogener Systeme 657. Auflösungsgeschwindigkeit von Mischkristallen 663. Kinetische Natur des physikalischen und chemischen Gleichgewichts 664. Molekulartheorie der chemischen Kinetik 666.

IV. Buch. Die Umwandlungen der Energie (Verwandtschaftslehre II.).

1. Thermochemie I. Anwendungen des ersten Wärmesatzes . . . . . 668

Allgemeines 668. Wärmetönung 668. Thermochemische Bezeichnungsweise 670. Gesetz der konstanten Wärmesummen 672. Einfluß der Temperatur auf die Wärmetönung 674. Thermochemische Methoden 674. Gase und Lösungen 676. Aggregatzustandsänderungen 677. Lösungswärmen 677. Bildungswärme 678. Verbrennungswärme organischer Verbindungen 679. Thermochemie der Elektrolyte 681.

2. Thermochemie II. Temperatur und vollständiges chemisches Gleichgewicht . . . . . 684

Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie. Historisches 684. Gibbs'sche Phasenregel 685. Uebergangspunkt 688. Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Phasen des Wassers 689. Gleichgewicht zwischen Wasser und Schwefeldioxyd 692. Die Hydrate des Eisenchlorids 696. Nachweis chemischer Verbindungen zweier Komponenten durch Schmelzkurven 699. Thermische Analyse 700. Systeme, die aus drei Molekülgattungen aufgebaut sind 706. Allgemeine Bemerkung über die vollständigen Gleichgewichte 706. Thermodynamik des vollständigen Gleichgewichts 707. Kondensierte Systeme 708. Schmelzpunkt 710. Allotrope Umwandlung 710. Uebergangspunkt klar — trübe 712. Schmelzung kristallwasserhaltiger Salze 715. Bildung von Doppelsalzen 716. Doppelte Umsetzung fester Salze 717. Dampfspannung und Löslichkeit bei der Umwandlungstemperatur 718. Bestimmung der Umwandlungstemperatur 719. Verzögerungserscheinungen bei der Bestimmung von Umwandlungspunkten 721.

	Seite
3. Thermochemie III. Temperatur und unvollständiges Gleichgewicht . . . . .	722
<p>Thermodynamik des unvollständigen Gleichgewichts 722. Reaktionsisotherme und Reaktionsisochore 723. Ableitung der Reaktionsisotherme 724. Ableitung der Reaktionsisochore 728. Verdampfung 729. Dissoziation fester Stoffe 730. Auflösung fester Stoffe 731. Dissoziation fester Stoffe bei der Auflösung 732. Auflösung von Gasen 733. Dissoziation gasförmiger Stoffe 733. Dissoziation gelöster Stoffe 736. Elektrolytische Dissoziation des Lösungsmittels 738. Entstehung endothermischer Verbindungen bei hohen Temperaturen 738. Allgemeine Integration der Gleichung der Reaktionsisochore 739. Satz von der Vertretbarkeit der Phasen 743. Einfluß der Ausdehnung einer Phase 744. Einfluß der Temperatur und des Druckes auf den chemischen Gleichgewichtszustand 745. Einfluß ungleichförmigen Druckes 748. Thermodynamisches Potential 749.</p>	
4. Thermochemie IV. Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur. — Weitere thermodynamische Anwendungen . . . . .	750
<p>Beschleunigung chemischer Reaktionen durch Temperatursteigerung 750. Nichtumkehrbare Zersetzungen 752. Anwendung der Thermodynamik 752. Explosionen und Entflammungen 755. Reaktionsfähigkeit der Gase 757. Bestimmung chemischer Gleichgewichte in gasförmigen Systemen bei hohen Temperaturen 758. Dissoziation des Wasserdampfes und der Kohlensäure 763. Zündung eines entzündlichen Gasgemisches durch adiabatische Kompression 766. Fortpflanzung der Verbrennung in einem entzündlichen Gasgemisch 767. Flüssige und feste Explosivstoffe 770. Katalytische Wirkung der Feuchtigkeit 771. Chemisches Gleichgewicht und Temperaturgefälle 773. Radioaktive Isotope als Indikatoren 773.</p>	
5. Thermochemie V. Wärme und chemische Energie . . . . .	776
<p>Das Prinzip der maximalen Arbeit, eine irrtümliche Deutung der Wärmetönungen 776. Maß der chemischen Affinität 777. Vergleich von gesamer und freier Energie 778. Ergebnisse des Experiments 779. Methoden der Affinitätsbestimmung 780. Aufstellung eines neuen Wärmethorems 782. Beziehung zwischen Affinität und Wärmeentwicklung für kondensierte Systeme 783. Umwandlungspunkt 786. Affinität und Schmelzpunkt 789. Graphische Integration 790. Benutzung theoretischer Formeln der spezifischen Wärme 790. Entropie und neuer Wärmesatz 791. Chemisches Gleichgewicht im homogenen gasförmigen System 793. Heterogenes Gleichgewicht 794. Aufstellung von Dampfdruckformeln 795. Aufstellung einer Näherungsformel 800. Besprechung einiger Beispiele 800. Verwendung des neuen Wärmesatzes zur Kontrolle experimenteller Arbeiten 803. Wahre chemische Konstante 805. Die Entartung der Gase 808. Lösungen und Mischkristalle 809. Wärmethorem und Zustandsgleichung 809. Einige allgemeine Betrachtungen über das neue Wärmethorem 810.</p>	
6. Elektrochemie I. Allgemeine Tatsachen . . . . .	812
<p>Elektrolytische Leitung 812. Elektrolyse 813. Erzeugung elektrischer Energie durch chemische Systeme 814.</p>	
7. Elektrochemie II. Thermodynamische Theorie . . . . .	816
<p>Elektrische Arbeitsleistung 816. Anwendung des ersten Hauptsatzes der Wärmetheorie 816. Umkehrbare Elemente 820. Verwandlung von chemischer in elektrische Energie 822. Galvanische Polarisation 824. Thermodynamische Berechnung elektromotorischer Kräfte aus Dampfspannungen 825. Anwendung der Thermodynamik auf den Bleiakкумуляtor 826. Elektromotorische Kraft und chemisches Gleichgewicht 829. Berechnung elektromotorischer Kräfte aus thermischen Größen. Historisches 830. Anwendungen des neuen Wärmethorems 831. Das galvanische Element betrachtet als chemisches System 835</p>	
8. Elektrochemie III. Osmotische Theorie . . . . .	835
<p>Mechanismus der Stromerzeugung in Lösungen 835. Die Auflösung von Metallen 839. Theorie der galvanischen Stromerzeugung 841.</p>	

	Seite
Konzentrationsketten 842. Normale und anomale Spannungen 845. Gasketten 846. Oxydations- und Reduktionsketten 847. Theorie der Elektrolyse 848. Chemische Anwendungen der osmotischen Theorie 852. Elektrochemische Reaktionsgeschwindigkeit 856. Passivität 857. Theorie der galvanischen Polarisierung 858. Polarisationskapazität 859. Elektrokapillarität 860. Berechnung der Elektrodenpotentiale aus thermischen Größen 860. Allgemeine Theorie der Berührungselektrizität 861. Schlußbetrachtung 864.	
9. Photochemie . . . . .	864
Wirkungen des Lichtes 864. Aktinometrie 867. Photochemische Extinktion 869. „Photochemische Induktion“ 870. Die latente Lichtwirkung der Silbersalze 871. Wirkung stiller Entladungen 874. Allgemeine Gesetze der photochemischen Wirkung 875. Chemilumineszenz 876. Theorie der photochemischen Wirkung 876.	
Berichtigungen . . . . .	882
Autorenregister . . . . .	883
Sachregister . . . . .	890

## Einleitung in einige Grundprinzipien der jetzigen Naturforschung.

---

**Erfahrungstatsachen und ihre hypothetische Verallgemeinerung.** Als das gemeinschaftliche und nächstliegende Ziel der Physik und Chemie können wir jenes hinstellen, die Frage, welche Vorgänge werden sich bei einer gegebenen Anordnung eines (endlich ausgedehnten) Systems abspielen, und welches wird der Zustand dieses Systems nach dem Verlaufe einer bestimmten Zeit sein, in möglichst vielen Fällen, möglichst gründlich und möglichst einfach zu beantworten. Zur Lösung dieser Aufgabe erscheint es zunächst erforderlich, das System, dessen Zukunft wir erfahren wollen, zu realisieren und seine Geschichte zu verfolgen; von der Geschicklichkeit und den Hilfsmitteln des Beobachters wird es abhängen, mit welchem Erfolge die Aufgabe in Angriff genommen wird, und letzterer wird wachsen mit dem Fortschritte der Experimentierkunst.

Allein die unendliche Mannigfaltigkeit der uns interessierenden, in der Natur vorkommenden Systeme einerseits und die unendliche Arbeitskraft andererseits, welche menschliches Bemühen auf die abschließende Durchforschung auch nur eines in Umwandlung begriffenen Systems aufwenden müßte, würden den Naturforscher mutlos vor einer planmäßigen Untersuchung der Naturerscheinungen zurückschrecken lassen, wenn nicht zu den unmittelbaren Eindrücken der Sinneswahrnehmungen noch ein anderweitiges Hilfsmittel hinzukäme. Dies Hilfsmittel ist die *theoretische Verwertung* der an verschiedenen Systemen gemachten Erfahrungen, welche zunächst darin und nur darin besteht, daß die an einem Systeme gemachte Wahrnehmung mittels Analogieschlusses auf ein anderes übertragen wird. Wenn wir das Phänomen des Fallens eines schweren Körpers an einem Punkte der Erdoberfläche studiert haben, so gelingt es alsbald, einige der beobachteten Erscheinungen auf andere Systeme, z. B. auf das Fallen eines schweren Körpers an einem anderen Punkte der Erdoberfläche, zu übertragen. Der glückliche Blick des Naturforschers zeigt sich nun gerade darin, das scheinbar ganz verschiedenartigen Naturerscheinungen Gemeinsame herauszufinden, und der Erfolg ist um so glänzender, je verschiedenartiger die in Parallele gesetzten Erfahrungen anfänglich erschienen.

Die Uebertragung der in einem Falle gemachten Beobachtungen auf einen anderen ist natürlich zunächst mit Unsicherheit behaftet, kann aber durch wiederholte Bestätigung an der Hand der Erfahrung mit immer wachsender Zuversicht erfolgen, bis sie schließlich den Rang eines empirischen Naturgesetzes erhält. Die Entdeckung eines solchen Gesetzes bedeutet stets insofern einen großen und unzweifelhaften Fortschritt, als es eine Fülle von Erfahrungstatsachen in sich begreift und viele neue vorhersehen läßt.

Die Geschichte der exakten Naturwissenschaften lehrt uns, daß man auf zwei wesentlich verschiedenen Wegen zur Entdeckung eines neuen Naturgesetzes gelangen kann, von denen wir den einen als den empirischen, den zweiten als den theoretischen bezeichnen können. Man sucht entweder durch zweckmäßige Beobachtungen ein reichhaltiges, womöglich zahlenmäßig ausdrückbares Beobachtungsmaterial über die Erscheinungen, zwischen denen man einen Zusammenhang vermutet, zu sammeln und dann durch wiederum rein empirische Zusammenstellung der gewonnenen Ergebnisse dem gewünschten Ziele sich zu nähern; auf diesem Wege fand man z. B. gewisse Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Elemente und ihren Atomgewichten. Der zweite Weg hingegen führt aber an der Hand eingehender Vorstellungen über das Wesen gewisser Erscheinungen durch rein spekulative Tätigkeit zu neuer Erkenntnis, über deren Richtigkeit der Versuch dann nachträglich zu entscheiden hat; so fand man durch kinetische Betrachtungen über die chemische Vereinigung und Dissoziation miteinander reagierender Stoffe das Gesetz der chemischen Massenwirkung.

Von diesen beiden Wegen kann der erste in allen Fällen eingeschlagen werden und wird stets nach freilich meistens sehr mühevoller Arbeit zu gewissen Resultaten führen. Für die Wertschätzung eines so gewonnenen Naturgesetzes wird in erster Linie seine Anwendbarkeit maßgebend sein, und die Bewunderung, die man ihm zollt, wird um so größer sein, je zahlreicher und verschiedenartiger die Naturerscheinungen sind, über die das Gesetz Belehrung liefert. Darum bieten unstreitig das glänzendste Beispiel eines empirisch erschlossenen Naturgesetzes die Lehrsätze der Thermodynamik, die auf jeden Vorgang, den wir in der Natur sich abspielen sehen, anwendbar sind und daher bei der wissenschaftlichen Untersuchung jeder einzelnen Naturerscheinung Beachtung verlangen. Freilich wird auf der anderen Seite das Verständnis eines derartig umfassenden Naturgesetzes um so schwieriger und bedarf seine Handhabung um so längerer Uebung, je allgemeiner es ist, und gerade in dem erwähnten Falle sind die Schwierigkeiten der richtigen und vollständigen Anwendung auf eine einzelne Naturerscheinung häufig so groß, daß die glückliche Uebertragung der allgemeinen Prinzipien auf einen speziellen Fall einen unzweifelhaften wissenschaftlichen Erfolg bedeutet, obwohl das so gewonnene Ergebnis als Ausnutzung eines allgemeineren Satzes prinzipiell natürlich Neues nicht bietet.

So große Bedeutung diese rein induktive Forschungsmethode für den Fortschritt der Naturwissenschaft zu allen Zeiten besessen hat und

besitzen wird, so sind wir doch unzweifelhaft tiefer in das Wesen der betrachteten Erscheinungen eingedrungen, wenn wir auf dem zweiten Wege, nämlich auf Grund eingehender Vorstellungen und ihrer konsequenten Durchführung zu einem neuen Naturgesetze gelangen, und dieser muß daher als der verlockendste erscheinen. Mit sicherem Erfolge werden wir ihn offenbar nur bei glücklicher Wahl der Vorstellungen, die wir der theoretischen Betrachtung zugrunde legen, betreten können. Nun liegt es aber häufig in der Natur der Sache, daß wir diese fundamentalen Vorstellungen keiner direkten Prüfung durch das Experiment unterwerfen können, um über ihren Wert oder Unwert zu entscheiden, und der mit ihnen vorschnell operierende Forscher schwebt fortwährend in der Gefahr, durch das Irrlicht unglücklich gewählter Grundannahmen auf Abwege geführt zu werden.

Derartige einer direkten Prüfung durch das Experiment mehr oder weniger unzugängliche Vorstellungen wie die Annahme eines das Weltall erfüllenden Lichtäthers, der als von unwägbarer Masse sich unserer gänzlich an gewöhnliche Materie gebundenen Sinneswahrnehmung entzieht, oder die Auffassung, daß alle Stoffe aus nicht weiter teilbaren, zwar endlichen, aber äußerst kleinen Massenteilchen bestehen, die eben wegen ihrer Kleinheit für die direkte Sinneswahrnehmung unfaßbar sind, nennt man *Hypothesen*; ihre Einführung ist, wie oben erwähnt, notwendig geworden, um zu einer tieferen Erkenntnis der Naturerscheinungen zu gelangen, welche zur Entdeckung neuer Gesetzmäßigkeiten führt. Letztere werden dem Experimente zugänglich, und der Erfolg beweist zwar durchaus nicht die Richtigkeit, wohl aber die Brauchbarkeit der Hypothese, während ein Mißerfolg neben ihrer Unzweckmäßigkeit auch die Unrichtigkeit der Vorstellungen, von denen wir ausgingen, überzeugend dartut.

Es ist die Hypothese demgemäß ein sehr wichtiges Hilfsmittel der Wissenschaft; keineswegs ist sie Selbstzweck (wenigstens nicht für den der exakten Naturwissenschaft Befissenen), sondern sie muß den Beweis ihrer Existenzberechtigung dadurch beibringen, daß sie als Brücke bekannte Erfahrungstatsachen miteinander verbindet oder zu neuen uns gelangen läßt. Der Nutzen einer guten Hypothese besteht also wesentlich darin, unsere Kenntnis der Naturerscheinungen zu vertiefen und zu erweitern, d. h. dasselbe wie ein empirisches Naturgesetz zu leisten. Daß der menschliche Geist sich dem Ausbau der Hypothesen zu allen Zeiten, wenn auch in verschiedenem Grade, mit besonderer Vorliebe zuwandte, ist wohl auf den Umstand zurückzuführen, daß die Genugtuung, welche die Erkenntnis eines neuen Naturgesetzes der Empfindung bereitet, größer ist, wenn es deduktiv aus allgemeinen Gesichtspunkten, als wenn es induktiv an der Hand mühsamer Erfahrung erschlossen wird.

Wir können also zusammenfassend sagen, daß neben der experimentellen Arbeit, nämlich der unmittelbaren Wahrnehmung und der messenden Verfolgung der Naturerscheinungen, die spekulative Tätigkeit des Forschers wesentlich auf die Auffindung möglichst allgemeiner Gesetze und möglichst brauchbarer Hypothesen gerichtet sein muß. Die Möglichkeit, solche spekulativ gefundenen Theoreme in Worte oder For-

meln zu fassen, bringt einerseits den Vorteil, daß an der weiteren Prüfung auch andere, nicht nur der Entdecker, teilnehmen können; andererseits kann der Sachkundige nach Kenntnisnahme eines wirklich neuen und brauchbaren allgemeinen Theorems jederzeit eine Fülle von Einzelercheinungen vorhersehen. „Wer das Gesetz der Phänomene kennt, gewinnt dadurch nicht nur Kenntnisse, er gewinnt auch die Macht, bei geeigneter Gelegenheit in den Lauf der Natur einzugreifen und sie nach seinem Willen und zu seinem Nutzen weiterarbeiten zu lassen. Er gewinnt die Einsicht in den zukünftigen Verlauf dieser selben Phänomene. Er gewinnt in Wahrheit Fähigkeiten, wie sie abergläubische Zeiten einst bei Propheten und Magiern suchten.“ (H e l m h o l t z, Goethe-Rede 1892.)

Wir sind nun zurzeit im Besitze einiger Erfahrungssätze und Hypothesen, die von weitgehendster Anwendbarkeit zwar für jeden Zweig der Naturforschung sind und demgemäß einer didaktischen Behandlung jedes einzelnen vorangestellt zu werden verdienen, aber ganz besondere Berücksichtigung bei Darlegung des gegenwärtigen Standes der theoretischen Chemie erheischen. Ist doch der Satz von der Unzerstörbarkeit des Stoffes erst bei der chemischen Forschung zu klarem Bewußtsein gekommen. Der Satz von der Unzerstörbarkeit der Energie hat einen besonderen Zweig der Chemie, die Thermochemie, ins Leben gerufen und die Fruchtbarkeit des Satzes von der Verwandelbarkeit der Wärme (zweiter Hauptsatz der Wärmetheorie) in äußere Arbeit hat sich vielleicht nirgends glänzender gezeigt als in seiner Anwendung auf chemische Vorgänge. Die Atom- und Molekularhypothese schließlich — gegenwärtig wohl besser als Erfahrungstatsache wie als Hypothese zu bezeichnen — ist gerade für die Auffassung des Wesens der chemischen Verbindungen unentbehrlich.

**Gültigkeitsbereich der Naturgesetze.** Man ist wohl häufig der Anschauung gewesen, daß einem eigentlichen Naturgesetz unbedingte Gültigkeit zukommen müsse; gegenwärtig werden wir dies kaum mehr annehmen dürfen, wenigstens spricht alles dafür, daß es Naturgesetze im obigen Sinne überhaupt nicht gibt. Es scheint vielmehr, daß es sich bei allen Naturgesetzen stets nur um eine mehr oder weniger, niemals aber völlig exakte Gültigkeit handelt und daß man stets zu Grenzfällen gelangt, in denen das Naturgesetz sogar weitgehend im Stich läßt.

So haben wir, um nur ein Beispiel zu nennen, sehr schwerwiegende Gründe dafür, daß der zweite Wärmesatz gänzlich versagen würde, wenn man ihn auf sehr kleine Substanzmengen anwenden wollte.

Es wäre nun aber offenbar ganz verkehrt, wenn man daraufhin in diesen und ähnlichen Fällen dem betreffenden Satz den Rang eines Naturgesetzes nehmen wollte; vielmehr werden wir allgemein es aussprechen dürfen, daß es sich überhaupt nicht um die Frage, ob ein Naturgesetz richtig ist oder nicht, sondern vielmehr lediglich nur darum handelt, welches die Grenzen seiner Gültigkeit sind.

Diese Auffassung ist vielleicht nicht ohne Wichtigkeit für die Frage der Sicherheit naturwissenschaftlicher Forschung überhaupt. Hier hört man oft angesichts des Umstandes, daß mit der Entwicklung der Wissen-



schaft häufig lange anerkannte Naturgesetze einer Revision unterzogen werden, von der Unzulänglichkeit naturwissenschaftlicher Forschung sprechen. Sieht man aber näher zu, so stellt es sich immer heraus, daß das betreffende Gesetz für ein weites Gebiet seine Gültigkeit bewahrt hat, daß nur die Grenzen seiner Anwendbarkeit durch den Fortschritt der Wissenschaft schärfer präzisiert wurden. Man kann sogar sagen, daß seit der Entwicklung der exakten Naturwissenschaften kaum je ein Gesetz von einem hervorragenden Forscher aufgestellt worden ist, das nicht für alle Zeiten ein weites Gebiet der Anwendbarkeit behalten hätte, das also nicht innerhalb gewisser Grenzen ein brauchbares Naturgesetz geblieben wäre.

So darf man also nicht sagen, daß etwa durch die elektromagnetische Lichttheorie die von Fresnel u. A. ausgearbeitete ältere theoretische Optik als unrichtig erwiesen sei, vielmehr wird nach wie vor ein ungeheures Erscheinungsgebiet in ausgezeichneter Weise durch die ältere Optik richtig wiedergegeben. Nur in gewissen Fällen reicht letztere nicht mehr aus, und ferner gibt es eine Anzahl Beziehungen zwischen den optischen und den elektrischen Erscheinungen, die zweifellos existieren, von denen aber die ältere Optik nicht Rechenschaft zu geben vermochte. Daher bedeutet zwar die elektromagnetische Lichttheorie einen gewaltigen Fortschritt, ohne daß aber die Erfolge der älteren optischen Theorie gegenstandslos geworden wären.

Weit entfernt also, daß die naturwissenschaftlichen Theorien im Laufe der Zeiten wie welke Blätter abfallen, scheint ihnen vielmehr innerhalb gewisser Grenzen ein ewiges Leben beschieden zu sein; jedes von hervorragenden Zeitgenossen anerkannte neue Naturgesetz wird zwar in der künftigen Entwicklung gewisse Einschränkungen erfahren, dafür aber auf der anderen Seite sich für alle Zeiten als der Inbegriff einer gewissen Summe von Wahrheiten erweisen.

**Maßsystem.** Wie schon betont, muß es das stete Bemühen des Naturforschers sein, seine Wahrnehmungen auf eine zahlenmäßig angebbare Form zu bringen, d. h. neben der qualitativen Seite der Erscheinungswelt die quantitative zu ergründen. Eine Beschreibung eines Phänomens ist häufig unverständlich oder irreführend, die Wiederholung der Beobachtung durch andere äußerst erschwert, wenn über die Größenordnung der beobachteten Wirkungen Angaben fehlen.

Die Festsetzung der Maßeinheiten erfolgt zunächst ganz willkürlich, und so hat man sich über die Fundamenteinheiten der Länge, der Masse, der Zeit und der Temperatur nach mehr oder minder zufälligen praktischen oder historischen Rücksichten geeinigt. In ähnlicher Weise könnte man für andere Größen, die wir mit dem Fortschritte unserer Naturerkenntnis in immer wachsender Zahl kennen und messen gelernt haben, neue Einheiten willkürlich festsetzen, wie denn solche Einheiten auch noch in großer Zahl im Gebrauch sind; es sei nur an die Ausdrücke: Druck von  $a$  Atmosphären, Leuchtkraft von  $b$  Normalkerzen, Maschine von  $c$  Pferdekräften, Verbrennungswert von  $d$  Kalorien usw. erinnert.

Es bedeutete daher einen entscheidenden Fortschritt, als **G a u ß** (1832) und **Weber** (1852) zunächst an dem Beispiele magnetischer und elektrischer Größen zeigten, wie diese Willkür, wenn auch nicht völlig aufzuheben, so doch außerordentlich einzuschränken ist. Der Weg, den diese Forscher einschlugen, bestand in der Benutzung von Naturgesetzen zur Festsetzung neuer Maßeinheiten.

Anstatt z. B. die Intensitäten galvanischer Ströme auf irgend eine Weise miteinander zu vergleichen und sich demgemäß auf ihre relative Messung zu beschränken, benutzten sie die elektrodynamische Wechselwirkung verschiedener Ströme aufeinander, um die Stromstärke auf die oben erwähnten Fundamenteinheiten zurückzuführen, und definierten so die Stromstärke  $1$  im absoluten Maße als diejenige, bei der zwei in derselben Achse befindliche Stromstücke von je  $1$  cm Länge im großen Abstände  $L$  die Kraft  $\frac{1}{L^2}$  im mechanischen Maße ausüben. Die Einheit des Widerstandes ergibt sich dann sofort als diejenige, in welcher der so definierte Strom  $1$  in der Zeiteinheit eine der Arbeitseinheit äquivalente Wärmeinheit entwickelt, und die elektromotorische Kraft wird mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes definiert als die Spannung an den Enden eines Leiters, der den Widerstand  $1$  besitzt und von dem Strome  $1$  durchflossen wird<sup>1)</sup>.

Keineswegs ist diese Methode, die neuen Maßeinheiten auf die vorhandenen zurückzuführen und somit die relative Vergleichung neuartiger Größen durch ihre Zurückführung auf andersartige, deren Maßeinheiten gegeben sind, zu ersetzen, ganz frei von Willkür; im obigen Falle kann man der Definierung der Stromeinheit natürlich ebensogut eine andere Form oder Lage der Stromteile zugrunde legen und man kann, was ebenfalls bereits **G a u ß** und **Weber** betonten, anstatt der elektrodynamischen Erscheinungen die elektrostatischen Fernwirkungen freier Elektrizität zur Aufstellung eines elektrischen Maßsystems benutzen. Aber offenbar wird die Willkür durch das Prinzip von **G a u ß** und **Weber** ganz ungeheuer eingeschränkt. Wichtiger aber ist noch, daß zahlreiche Naturgesetze durch die Einführung des absoluten Maßsystems infolge des Wegfallens der Proportionalitätsfaktoren eine ungemein einfache Form annehmen und daß daher das absolute Maßsystem der Physiker den Sachkundigen wie ein gutes Theorem zum Inhaber einer Fülle von Detailkenntnissen macht, indem es über zahlreiche Einzelheiten der Meßkunde auf den verschiedenartigsten Gebieten Kenntnis und Aufklärung gibt.

**Unzerstörbarkeit des Stoffes.** Zahllose Versuche haben gelehrt, daß weder bei physikalischen Veränderungen eines Stoffes (wie z. B. durch Druck, Temperatur, Magnetisierung usw.) noch bei chemischen Umsetzungen desselben eine Veränderung seiner Masse (gemessen z. B.

<sup>1)</sup> Näheres siehe **F. Kohlrausch**, Leitfaden der prakt. Physik, Anhang.

durch die Anziehung der Erde) stattfindet (Lavoisier). Für die Richtigkeit des Satzes sprechen die zahllosen chemischen Analysen und Synthesen; trotz der mächtigen chemischen Prozesse, die auf der Sonne vor sich gehen, wirkt ihre Anziehung auf die Planeten unverändert fort — ein außerordentlich scharfer Beweis dafür, daß bei diesen Prozessen die Gesamtmasse der Sonne ungeändert bleibt. — Auf eine, für den gegenwärtigen Stand der chemischen Experimentierkunst allerdings belanglose Einschränkung des dargelegten Satzes werden wir weiter unten im Abschnitt „Relativitätstheorie“ zu sprechen kommen.

Die Frage, ob das Gewicht eines Reaktionsproduktes gleich der Summe der Gewichtsmengen der reagierenden Körper ist, wurde einer sehr genauen Prüfung von H. Landolt unterzogen (Abh. d. Bunsengesellschaft Heft 1, 1908). Es ergab sich, daß in den untersuchten 15 Fällen die Gewichtsänderungen, die mit der chemischen Reaktion verknüpft sind, höchstens einige Milliontel, wahrscheinlich jedoch weniger betrug und nie die Wägungsfehler (0,03 mg) überschritten.

**Verwandelbarkeit des Stoffes.** Die Eigenschaften eines Stoffes ändern sich mit den äußeren Umständen, unter denen wir ihn untersuchen, doch entspricht im allgemeinen einer kleinen Aenderung der äußeren Bedingungen, insbesondere des Druckes und der Temperatur, auch nur eine kleine Aenderung der physikalischen Eigenschaften des Stoffes. Bringen wir hingegen verschiedene Stoffe, z. B. Zucker und Wasser, Schwefel und Eisen usw., zusammen, so geht häufig auch unter konstant erhaltenen äußeren Bedingungen eine tiefgehende Veränderung der Eigenschaften der Stoffe vor sich, die zur Bildung von im Vergleich zu den ursprünglichen in vieler Hinsicht ganz verschiedenen Stoffen führt. Es vermag also dieselbe Materie unter gleichen äußeren Bedingungen ganz verschiedene äußere Eigenschaften anzunehmen, die Materie ist ineinander verwandelbar.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen aber ist die Verwandelbarkeit der Materie an gewisse Bedingungen geknüpft. Das Gesetz von der Unzerstörbarkeit des Stoffes liefert die erste Beschränkung, nämlich, daß es sich jedenfalls nur um Ueberführbarkeit gleicher Gewichtsmengen von Stoffen verschiedener Eigenschaften handeln kann; die weitere nach dieser Richtung hin aufgespeicherte Erfahrung — das Resultat vieler mühevollen Arbeiten des chemischen Laboratoriums, von den Versuchen, welche die Alchimisten anstellten, um unedle Metalle in Gold zu verwandeln, bis zu den bewunderungswürdigen Synthesen unserer heutigen Organiker — brachte die weitere Erkenntnis, daß im allgemeinen selbst gleiche Gewichtsteile stofflich verschiedener Materie ineinander nicht überführbar sind.

**Einfache und zusammengesetzte Stoffe.** Unzählige Versuche, welche darauf hinzielten, einerseits zusammengesetzte Stoffe in einfachere zu zerlegen — chemische Analyse —, andererseits durch Zusammenbringen verschiedener Stoffe einen neuen zu erzeugen — chemische Synthese —, haben zu der Ueberzeugung geführt, daß man bei der Zerlegung der in

der Natur vorkommenden Stoffe stets zu einer Anzahl weiter nicht zerlegbarer, der sogenannten Grundstoffe oder Elemente, gelangt, deren man bisher etwa 90 hat isolieren können. An diesen Grundstoffen scheiterte bis jetzt jeder Versuch einer weiteren willkürlichen Zerlegung<sup>1)</sup>; aus diesen Grundstoffen aber lassen sich durch geeignete Operationen die uns bekannten Stoffe sämtlich synthetisch herstellen. Ineinander überführbar sind demgemäß nur diejenigen Stoffe, welche die gleichen Elemente und zwar von jedem einzelnen die gleiche Gewichtsmenge enthalten.

**Unzerstörbarkeit der Energie.** (Erster Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.) Viele fruchtlose Bemühungen, ein Perpetuum mobile, d. h. eine Maschine zu erfinden, die fortwährend und ins Unbegrenzte von sich aus äußere Arbeit zu leisten vermag, haben schließlich zu der Ueberzeugung geführt, daß eine solche unmöglich und der Gedanke, welcher der Konstruktion einer solchen zugrunde liegt, im Widerspruche mit einem Naturgesetze sei. Dies Naturgesetz läßt sich in folgender Weise formulieren: Unterwirft man ein beliebiges System einem Kreisprozesse, d. h. läßt man irgendwelche Veränderungen mit demselben vor sich gehen, um es schließlich wieder auf den Anfangszustand zurückzuführen, so ist die während des Kreisprozesses vom Systeme geleistete äußere Arbeit  $A$  proportional der hierbei aufgenommenen Wärmemenge  $W$ , d. h. es ist

$$A = JW; \quad \dots \dots \dots (a)$$

der Proportionalitätsfaktor  $J$ , das mechanische Wärmeäquivalent, ist unabhängig von der Natur des betrachteten Systems, und sein numerischer Wert variiert nur mit dem Maßsystem, nach welchem wir Wärmemenge und äußere Arbeit messen.

Wird irgend ein System einer beliebigen Aenderung unterworfen, so werden im allgemeinen folgende Energieänderungen damit verbunden sein: 1. es wird eine gewisse Wärmemenge aufgenommen oder abgegeben werden; 2. es wird von dem System eine gewisse äußere Arbeit geleistet oder ihm zugeführt werden; 3. der gesamte Energieinhalt des Systems wird ab- oder zunehmen. Ganz allgemein muß bei jedem Vorgang die Abnahme der gesamten Energie  $U$  (also die an die Umgebung abgegebene Energie) gleich der vom System geleisteten äußeren Arbeit  $A$  vermindert um die aufgenommene Wärmemenge  $Q$  sein, d. h. es besteht die Beziehung

$$U = A - Q. \quad \dots \dots \dots (b)$$

<sup>1)</sup> Die später zu besprechenden Erscheinungen der Radioaktivität beweisen allerdings eine spontane Zerlegung gewisser Elemente, die der Experimentator aber nicht beeinflussen kann. — Die im gleichen Kapitel zu erwähnenden neuen Versuche Rutherfords über die Zerlegung des Stickstoffs eröffnen allerdings die Möglichkeit auch einer willkürlichen Spaltung der Elemente. — Für die gewöhnlichen chemischen Operationen bleibt aber der Unterschied zwischen Element und Verbindung bestehen.

Natürlich müssen in dieser Gleichung alle Größen nach der gleichen Energieeinheit gemessen, also z. B. Wärmemengen in Arbeitsmaß ausgedrückt werden.

Jede der drei Größen kann natürlich auch negativ werden,  $Q$ , wenn bei der Veränderung Wärmeentwicklung,  $U$ , wenn eine Zunahme des Energieinhalts, und  $A$ , wenn eine Zufuhr von äußerer Arbeit erfolgt. Wenn das betrachtete System aus reaktionsfähigen Stoffen und seine Veränderungen in einem chemischen Umsatze besteht, so bedeutet der negative Wert von  $Q$  die Reaktionswärme,  $U$  die Aenderung des Energieinhalts der Stoffe, welche durch den Umsatz hervorgebracht wird, und  $A$  die bei der Reaktion geleistete äußere Arbeit, welche in der Ueberwindung des äußeren Druckes besteht und demgemäß nach obigem positiv ist, wenn mit der Reaktion eine Volumvermehrung, negativ, wenn mit der Reaktion eine Volumverminderung des Systems verbunden ist. Wenn, wie häufig der Fall, die äußere Arbeit verschwindend ist, so wird  $U$  einfach gleich der während der Reaktion entwickelten Wärmemenge.

Bringen wir ein System, nachdem es irgendwelche Aenderungen erlitten hat, wieder auf seinen Anfangszustand, so ist nach Gleichung (a) die vom System geleistete Arbeit gleich der zugeführten Wärmemenge; also muß nach Gleichung (b)  $U$  gleich Null werden, d. h. das System besitzt denselben Energiegehalt wie vor der Veränderung; letzterer ist also durch den jeweiligen Zustand des Systems völlig bestimmt.

Es muß daher auch  $U$  als eindeutige Funktion der den Zustand des Systems charakterisierenden Variablen sich darstellen,  $dU$  also auf die Form eines vollständigen Differentials sich bringen lassen. Handelt es sich z. B. nur um Leistung äußerer Arbeit gegen einen äußeren Druck, so ist im allgemeinen der Zustand eines Systems durch Temperatur  $T$  und Volumen  $v$  eindeutig bestimmt, und wir dürfen setzen

$$dU = \frac{\partial U}{\partial v} dv + \frac{\partial U}{\partial T} dT.$$

Die Gleichung (b) ist, wie erwähnt, auf jeden Vorgang anwendbar; denn sie ist der unmittelbare analytische Ausdruck des Gesetzes von der Erhaltung der Energie. Eine Aenderung des Energieinhalts eines Systems kann auf die mannigfachste Weise erfolgen, teils durch bloße Temperaturänderung, teils durch isotherme Zustandsänderungen, teils durch beides zugleich. Im ersten Falle wird die Aenderung der Energie durch das Produkt von Wärmekapazität des Systems und Temperaturänderung, im zweiten durch eine gewisse Energiegröße (latente Wärme, Reaktionswärme u. dgl. + äußerer Arbeit) gemessen, deren Bestimmung meistens leicht und sicher erfolgt; der dritte Fall schließlich läßt sich stets auf die beiden vorhergehenden zurückführen, wie folgende Ueberlegung zeigt.

Ein System erleide eine beliebige Umwandlung und gleichzeitig steige seine Temperatur von  $T$  auf  $T + t$ . Wir denken uns den Vorgang nun auf folgenden beiden Wegen geleitet: ein erstes Mal spiele sich der Vorgang bei konstanter Temperatur  $T$  ab, wobei die Energieänderung  $U_T$  betrage, und hierauf werde das System auf  $T + t$  erwärmt, wozu es der Zufuhr von  $Kt$  Kalorien bedarf, wenn  $K$  die Wärmekapazität des

Systems bedeutet, nachdem das System die Aenderung erlitten hat. Ein zweites Mal werde das System zunächst von  $T$  auf  $T + t$  erwärmt, wozu es einer Wärmezufuhr von  $K_0 t$  Kalorien bedarf, wenn  $K_0$  die anfängliche Wärmekapazität bedeutet, und hierauf erst spiele sich der Vorgang ab, der nunmehr mit einer Energieänderung im Betrage von  $U_{T+t}$  verbunden ist. Die Erwärmung wird so geleitet, daß sie keine Leistung äußerer Arbeit verursacht: wenn es sich also z. B. um die Erwärmung einer Gasmasse handelt, so muß sie bei konstant erhaltenem Volumen erfolgen u. dgl. Auf beiden Wegen gelangen wir vom gleichen Anfangs- zum gleichen Endzustande; also müssen nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie auch die Energieänderungen in beiden Fällen die gleichen sein; im ersten Falle beträgt nun aber die Abnahme der Gesamtenergie  $U_T - Kt$ , im zweiten  $U_{T+t} - K_0 t$ ; es muß also die Beziehung bestehen:

$$U_T - Kt = U_{T+t} - K_0 t$$

oder

$$K_0 - K = \frac{U_{T+t} - U_T}{t}.$$

Der rechts befindliche Ausdruck bedeutet nun aber die Zunahme der betrachteten Energieänderung pro Grad Temperatursteigerung, und diese Größe, die für kleine Werte von  $t$  mit  $\frac{dU}{dT}$  zu bezeichnen ist, muß nach obigem Satze gleich der Differenz der Wärmekapazitäten des Systems vor und nach der Veränderung sein. Betrachten wir z. B. den Vorgang des Gefrierens, so besagt obiger Satz, daß die hierbei entwickelte Wärme, die sogenannte Schmelzwärme, um so viel pro Grad Temperatursteigerung zunimmt, als die spezifische Wärme  $c_0$  der geschmolzenen größer ist als diejenige  $c$  der festen Substanz.

Erwärmen wir eine homogene Substanz bei konstantem Druck um  $d T$ , so gebrauchen wir die Wärmezufuhr  $c_p d T$ , wenn  $c_p$  die Wärmekapazität bei konstantem Druck bedeutet; wir können uns aber auch die Erwärmung so geleitet denken, daß wir zunächst bei konstantem Volum um  $d T$  erwärmen, wobei die Wärmezufuhr  $c_v d T$  ( $c_v$  = Wärmekapazität bei konstantem Volum) nötig ist, und hierauf die Substanz um  $d v$  sich isotherm ausdehnen lassen, wobei wir die Wärmezufuhr  $\frac{\partial U}{\partial v} d v + p d v$  gebrauchen. Machen wir  $d v$  gleich der Wärmeausdehnung, die der Erwärmung um  $d T$  bei konstantem Druck entspricht, so gelangen wir in beiden Fällen vom gleichen Anfangszustand zum gleichen Endzustand, und es müssen die Wärmezufuhren in beiden Fällen gleich sein

$$c_p d T = c_v d T + \left( p + \frac{\partial U}{\partial v} \right) d v$$

oder

$$c_p - c_v = \left( p + \frac{\partial U}{\partial v} \right) \frac{\partial v}{\partial T}.$$

Das Gesetz von der Erhaltung der Energie hat, wie keine andere Entdeckung, eine neue Epoche der Naturforschung eingeleitet; es wurde

zum ersten Male klar ausgesprochen von Julius Robert Mayer (1842), in seiner vollen Bedeutung aber erkannt und in konsequenter Durchführung auf die verschiedensten Erscheinungen angewendet zuerst von Hermann v. Helmholtz in seiner Schrift „Ueber die Erhaltung der Kraft“ (1847)<sup>1)</sup>. Die erste quantitative Bestätigung erfuhr es durch die grundlegenden Versuche von Joule (1850) über die Verwandlung von Arbeit in Wärme, welche zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents führten.

Die Beteiligung der oben erwähnten Forscher an dem gemeinsamen Werk charakterisiert Mach (Prinzipien der Wärmetheorie, Leipzig 1896, S. 268) treffend: „Das Bedürfnis nach dem Prinzip hat Mayer am stärksten zum Ausdruck gebracht, und er hat auch dessen Anwendbarkeit auf alle Gebiete dargelegt. Helmholtz verdankt man die vollständige kritische Durcharbeitung im einzelnen und die Anknüpfung an die vorhandenen Ergebnisse. Joule endlich hat die neue Methode und Denkweise in musterhafter Weise in das Gebiet des messenden Experimentes eingeführt.“

**Maße der Energie.** Da wir gerade mit Energiegrößen viel zu operieren haben werden, so dürften einige besondere Bemerkungen über die hier zu benutzenden Maße am Platze sein. Zunächst liefert das absolute Maßsystem als Einheit der Arbeit diejenige, die geleistet wird, wenn der Angriffspunkt der Kraft eins um einen Zentimeter verschoben wird. Die Kraft eins, genannt Dyne, ist nun aber im obigen System diejenige, die der Masse 1 g in einer Sekunde die Beschleunigung eins erteilt, sie ist übrigens nahe gleich dem Gewicht eines Milligramms (genauer  $\frac{1}{980,6}$  g unter mittleren Breitengraden). Die so bestimmte Arbeitseinheit heißt Erg ( $\epsilon\rho\rho\upsilon\nu$ ) und sie ist natürlich gleich der lebendigen Kraft ( $\frac{m}{2} v^2$ ) von zwei Gramm, die eine Geschwindigkeit von 1 cm pro Sekunde besitzen.

Diese Arbeitseinheit ist nun häufig unbequem klein und es sind seit langem schon den jeweiligen Zwecken angepaßte andere Energieeinheiten im Gebrauch. In der Technik verwendet man in der Regel das „Meterkilogramm“, d. h. die Arbeit, die beim Heben eines Kilogramms um einen Meter geleistet wird, wobei also als Einheit der Länge das Meter und als Einheit der Kraft das Gewicht eines Kilogramms dient. Da nun aber Arbeit auch geleistet wird, wenn eine Volumvermehrung gegen einen Druck erfolgt oder eine Elektrizitätsmenge eine elektromotorische Gegenkraft überwindet usw., so liegt als Einheit der Arbeit in solchen Fällen das Produkt von Druck- und Volumeneinheit oder von Elektrizitäts- und Spannungseinheit usw. nahe. Hält man sich konsequent, wie bei wissenschaftlichen Rechnungen üblich, an das absolute cgs-System, so gelangt man natürlich stets zur gleichen Arbeitseinheit; wenn man es aber, wie auch wir aus Gründen der Anschaulichkeit es bisweilen tun werden, vorzieht, der jeweiligen kon-

<sup>1)</sup> Ostwalds Klassiker Nr. 1. Leipzig 1889.

ventionellen Maße sich zu bedienen, so wird natürlich die Wahl der Arbeitseinheit in verschiedenen Fällen verschieden ausfallen.

Die Einheit der Wärme ist prinzipiell durch das Gesetz von der Erhaltung der Energie natürlich ohne weiteres als diejenige gegeben, welche der Arbeitseinheit äquivalent ist. Aber auch hier erspart man sich aus praktischen Rücksichten häufig die Umrechnung und benutzt eine besondere Wärmeeinheit, die mit den Messungsmethoden in enger Beziehung steht; als solche werden wir die Grammkalorie (cal.) verwenden, d. h. die Wärmemenge, die erforderlich ist, um die am Luftthermometer gemessene Temperatur eines Gramms Wasser um  $1^{\circ}$  zu steigern. Da aber die spezifische Wärme des Wassers mit der Temperatur nicht unbeträchtlich sich ändert, so bedarf es eines Zusatzes zu obiger Definition, nämlich der Angabe der Temperatur, bei welcher das Wasser erwärmt wird. Nun werden weitaus die meisten kalorimetrischen Messungen, insbesondere fast alle thermochemischen Untersuchungen, in der Weise angestellt, daß man die Temperatursteigerung mißt, welche Wasser von Zimmertemperatur infolge der hinzugeführten Wärme erfährt, so daß es für unsere Zwecke am meisten sich empfiehlt, diejenige Wärmemenge als Einheit zu wählen, die einem Gramm Wasser von  $15^{\circ}$  hinzugeführt werden muß, um seine Temperatur um  $1^{\circ}$  Celsius zu erhöhen; zwischen  $15$  bis  $20^{\circ}$  kann übrigens die spezifische Wärme für viele Zwecke als unveränderlich angesehen werden.

Außer der obigen Kalorie sind noch die sogenannte „mittlere Kalorie“ ( $1/100$  der Wärmemenge, die erforderlich, um  $1\text{ g}$  Wasser von  $0$  bis  $100^{\circ}$  zu erwärmen) und die „Nullpunktskalorie“ (Wärmemenge, die erforderlich, um  $1\text{ g}$  Wasser von  $0$  bis  $1^{\circ}$  zu erwärmen) und obendrein eine Anzahl anderer Kalorien in Gebrauch, die sich auf zufällig gewählte Temperaturen beziehen.

Es scheint, als ob die Aenderung der spezifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur mit befriedigender Genauigkeit festgestellt worden ist; aus dem Mittel der Messungen von Rowland (1880), Bartoli und Stracciati (1892), Lüdin (1895), Callendar und Barnes (1902), Dieterici (1905) folgt:

$t = 0^{\circ}$	$5^{\circ}$	$10^{\circ}$	$15^{\circ}$	$20^{\circ}$	$25^{\circ}$	$30^{\circ}$
$c = 1,008$	$1,005$	$1,002$	$1,000$	$0,999$	$0,998$	$0,998$

während die neuesten Messungen der physikalisch-technischen Reichsanstalt bei den entsprechenden Temperaturen

$c = 1,005$	$1,0030$	$1,0013$	$1,0000$	$0,9990$	$0,9983$	$0,9979$
-------------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

geliefert haben (vgl. Holborn, Scheel, Hennig, Wärmetabellen, bei Vieweg 1919).

Die „Nullpunktskalorie“ beträgt also das 1,005fache der gewöhnlichen; die „mittlere Kalorie“ kann der gewöhnlichen gleichgesetzt werden (Dieterici).

Für das mechanische Wärmeäquivalent der gewöhnlichen Kalorie



finden Luther und Scheel<sup>1)</sup> nach kritischer Durchmusterung der von Rowland, Micolescu, Griffiths, Schuster und Gannon, Barnes gewonnenen Resultate im Mittel 42 710; alle diese Messungen beruhen auf direkter Anwendung des ersten Wärmesatzes. Wendet man auf die sehr genau bestimmte Dampfdruckkurve des Wassers den zweiten Wärmesatz (s. w. u.) an, so läßt sich die Verdampfungswärme völlig exakt berechnen, wenn man das mechanische Wärmeäquivalent zu 42 720 annimmt<sup>2)</sup>, und zwar darf diese, wenn auch indirekte Methode als besonders zuverlässig gelten.

Allerdings hat Henning (Ann. d. Physik 1919 [4] 58, S. 759) inzwischen die damals benutzten Zahlen der Verdampfungswärme des Wassers um etwa 1 Promille korrigiert und die physikalisch-technische Reichsanstalt ist neuerdings durch Messung der Jouleschen Wärme (vgl. die oben erwähnten Wärmetabellen) zu dem Werte

$$1 \text{ cal}_{15}^{\circ} = 4,1842 \text{ Wattsekunden} = 4,1842 \cdot 10^7 \text{ Erg}$$

gelangt, woraus sich der Wert des mechanischen Wärmeäquivalents zu 42 670, also etwa 1 Promille kleiner, als oben angesetzt, ergibt. Obwohl daher dieser Wert zurzeit wohl als der wahrscheinlichste zu gelten hat, wurde angesichts der Geringfügigkeit der Differenz von den zahlreichen Umrechnungen, die eine Benutzung der neuen Zahl zur Folge hat, in dieser Auflage Abstand genommen, doch wird bei besonders wichtigen Zahlen noch besonders auf den Wert der Reichsanstalt hingewiesen werden.

Die Bedeutung der Zahl 42 720 ist also die, daß, wenn man unter mittlerer Breite 1 g 42 720 cm fallen und seine gesamte, so gewonnene lebendige Kraft sich in Wärme umsetzen läßt, diese dann ausreicht, um die Temperatur eines Gramms Wasser von 15° um 1° des Luftthermometers zu steigern.

Im absoluten Maßsystem beträgt der Wert der gewöhnlichen Kalorie

$$42\,720 \cdot 980,6 = 41\,890\,000$$

(980,6 = Erdbeschleunigung unter 45°) oder 41,89 Millionen Erg = 4,189 Joule.

Bisweilen benutzt man auch anstatt der Grammkalorie die Kilogrammkalorie, die das 1000fache beträgt; das mechanische Äquivalent der letzteren beträgt 427 Meterkilogramm. Man unterscheidet die beiden auch als „kleine“ und „große Kalorie“; wir werden im folgenden die erstere mit cal., die letztere mit Cal. bezeichnen.

Sehr häufig, besonders bei für den Chemiker wichtigen Rechnungen, wird man vor die Aufgabe gestellt, die bei der Wirkung eines Druckes über ein bestimmtes Volum geleistete Arbeit im Wärmemaß auszudrücken. Es möge also z. B. ein in einem Zylinder verschiebbarer Stempel vom Querschnitt = 1 qdcm, auf dem der Druck einer Atmosphäre lastet, um 1 dcm gehoben, somit der Atmosphärendruck über den Raum eines Liters überwunden werden. Diese Arbeitseinheit nennt man nach Analogie von „Meterkilogramm“ passend eine „Literatmosphäre“. Der Druck einer Atmosphäre pro Quadratcentimeter beträgt bekanntlich

1) Verhandl. des Ausschusses für Einheiten 1907—1911.

2) Nernst, Verhandl. d. Deutsch. physik. Ges. 1910. S. 566.

1,0333 kg (= 76 . 13,596 g), also pro Quadratdezimeter 103,33 kg; die beim Heben des Stempels geleistete Arbeit ist also ebenso groß, als ob 103,33 kg um ein Dezimeter, oder 1 g um 1 033 300 cm gehoben würden. Somit ist in kalorischem Maße die gesuchte Arbeit

$$1 \text{ Literatmosphäre} = \frac{1\,033\,300}{42\,720} = 24,19 \text{ cal.}$$

**Bewegungsgleichung eines materiellen Punktes.** Einige kurze Bemerkungen hierüber seien eingeschaltet, teils als weitere Erläuterung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie, teils weil wir späterhin uns mit Bewegungen materieller Punkte wiederholt werden beschäftigen müssen. Bewegt sich ein materieller Punkt von der Masse  $m$  in einer Richtung, etwa in derjenigen der  $x$ -Achse eines Koordinatensystems, unter dem Einfluß der Kraft  $X$ , und bedeutet  $t$  die Zeit, so lautet das Grundgesetz der Mechanik

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = X \quad . . . . . (1)$$

(Masse mal Beschleunigung gleich wirkender Kraft). Multiplizieren wir (1) mit der selbstverständlichen Gleichung

$$\frac{dx}{dt} dt = dx,$$

beachten ferner, daß

$$m \frac{dx}{dt} \frac{d^2 x}{dt^2} dt = d \left[ \frac{m}{2} \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 \right]$$

ist, und setzen schließlich für die Geschwindigkeit  $\frac{dx}{dt}$  des Punktes  $v$  ein, so wird

$$d \left( \frac{m}{2} v^2 \right) = X dx, \quad . . . . . (2)$$

in Worten: der Zuwachs der lebendigen Kraft des Massenpunktes ist in jedem Augenblick gleich der von der Kraft geleisteten Arbeit.

Bewegt sich der Massenpunkt in der Richtung  $s$ , die in dem betrachteten Zeitmoment mit den drei Achsen eines rechtwinkligen Koordinatensystems die Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  bilden möge, so ist

$$\cos \alpha = \frac{dx}{ds}, \quad \cos \beta = \frac{dy}{ds}, \quad \cos \gamma = \frac{dz}{ds}.$$

Wirken in der Richtung der drei Koordinatenachsen die Kräfte  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , so beträgt die auf den Massenpunkt in Richtung seiner Bewegung ausgeübte Kraftkomponente

$$X \cos \alpha + Y \cos \beta + Z \cos \gamma,$$

und es wird demgemäß Gleichung (1) in diesem Falle

$$m \frac{d^2 s}{dt^2} = X \frac{dx}{ds} + Y \frac{dy}{ds} + Z \frac{dz}{ds},$$

oder umgeformt ähnlich wie oben

$$d \left( \frac{m}{2} v^2 \right) = X dx + Y dy + Z dz,$$

worin jetzt die Geschwindigkeit

$$v = \frac{ds}{dt}$$

bedeutet. Haben wir ein System von beliebig viel Massenpunkten und schließen wir äußere Kräfte aus, so wird die Arbeit ausschließlich von den inneren Kräften, und wenn letztere ein Potential haben, d. h. der rechts stehende Ausdruck ein vollständiges Differential des sogenannten Potentials ist, lediglich auf Kosten der potentiellen Energie geleistet. Dann ist also die Zunahme an kinetischer Energie des Systems gleich der Abnahme an potentieller Energie, oder die Gesamtenergie des Systems bleibt konstant (Gesetz der Unzerstörbarkeit der Energie für mechanische Systeme).

Erfährt der Massenpunkt auf seiner Bahn eine Reibung, so bedarf Gleichung (1) einer Einschränkung. Die Reibung ist aufzufassen als eine der jeweiligen Bewegungsrichtung entgegenwirkende Kraft, und zwar kann man in vielen Fällen diese Gegenkraft der jeweiligen Geschwindigkeit  $v$  proportional setzen; somit wirkt auf den Massenpunkt anstatt der Kraft  $X$  nur diejenige  $X - kv$ , worin  $k$  die Gegenkraft für die Geschwindigkeit  $v = 1$  bedeutet. Somit wird aus Gleichung (1)

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = X - kv \quad \dots \dots \dots (3)$$

und entsprechend aus (2)

$$d\left(\frac{m}{2}v^2\right) = (X - kv) dx \quad \dots \dots \dots (4)$$

Wenn  $X$  konstant ist, so muß offenbar  $v$  mit der Zeit zunehmen, falls  $X > kv$ , und abnehmen im entgegengesetzten Falle; d. h. der Ausdruck  $X - kv$  konvergiert in jedem Falle gegen Null und  $v$  nähert sich dementsprechend dem Grenzwert

$$v_0 = \frac{X}{k} \cdot \dots \dots \dots (5)$$

Nach einer gewissen (häufig unmeßbar kleinen) Zeit ist also die Geschwindigkeit gleich der wirkenden Kraft dividiert durch den Reibungswiderstand; im Falle der Bewegung mit (hinreichend großer) Reibung ist nicht, wie in der reinen Mechanik, die Beschleunigung, sondern die Geschwindigkeit der wirkenden Kraft proportional.

Schreiben wir (4) in der Form

$$d\left(\frac{m}{2}v^2\right) + kv dx = X dx,$$

so erkennen wir, daß die von den (inneren oder äußeren) Kräften des Systems geleistete Arbeit  $X dx$  teils als lebendige Kraft, teils als Reibungsarbeit erscheint. Je mehr der erste Anteil gegen den letzteren zurücktritt, um so genauer gilt die bemerkenswert einfache Gleichung (5).

Schreiben wir (5) in der Form

$$k v_0 = X,$$

multiplizieren mit  $dx$  und integrieren von 0 bis  $x$ , bzw. 0 bis  $t$ , so wird

$$\int k v_0 dx = \int k v_0^2 dt = \int X dx$$

oder

$$k v_0^2 t = X x \quad \dots \dots \dots (6)$$

$Xx$  ist aber die Arbeit, die dem Massenpunkte während der Zeit  $t$  zugeführt wird; diese Reibungswärme ist also gleich dem Produkt von Widerstand mal Geschwindigkeitsquadrat mal Zeit. — Die Aehnlichkeit des Ohm'schen Gesetzes mit Gleichung (5), des Joule'schen mit Gleichung (6) springt in die Augen.

Zur Berechnung der Zeit, nach der Gleichung (5) gilt, schreiben wir (3) in der Form

$$\frac{dv}{X - kv} = \frac{dt}{m}$$

und integrieren

$$-\frac{1}{k} \ln(X - kv) = \frac{t}{m} + \text{konst.};$$

für  $t = 0$  ist

$$-\frac{1}{k} \ln X = \text{konst.};$$

hieraus folgt leicht

$$v = \frac{X}{k} \left( 1 - e^{-\frac{k}{m}t} \right) \dots \dots \dots (7)$$

Der in der Klammer befindliche Ausdruck wächst in der Tat mit zunehmender Zeit schnell auf 1, d. h. Gleichung (7) geht in (5) über, und zwar geschieht dies um so schneller, je größer die Reibung  $k$  und je kleiner die Masse  $m$  ist.

**Verwandelbarkeit der Energie.** (Zweiter Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.) Während der Satz von der Erhaltung der Energie die Maßbeziehungen lieferte, welche bei der Verwandlung der verschiedenen Energieformen (äußere Arbeit, Wärme, innere Energie) ineinander notwendig gewahrt bleiben müssen, unterrichtet der sogenannte zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie uns über die Beschränkungen, denen die Umwandlungsfähigkeit der verschiedenen Energieformen unterliegt. Seine qualitative Seite läßt sich etwa in folgender Fassung aussprechen. Äußere Arbeit, sowie kinetische Energie bewegter Massen läßt sich auf mannigfache Weise und vollständig ineinander überführen, wie auch in Wärme verwandeln (am einfachsten etwa in der Weise, daß wir die äußere Arbeit zur Bewegung von ponderabler Masse verwenden und diese durch Reibung, wie bei einem gebremsten Eisenbahnzuge, sich verzehren und in Wärme umsetzen lassen); umgekehrt ist aber die Rückverwandlung von Wärme in Arbeit nur bedingt möglich (Prinzip von Carnot und Clausius).

Der Gedankengang, durch welchen man zur Erörterung der Frage, inwieweit die verschiedenen Erscheinungsformen der Energie ineinander überführbar sind, und zu der Vermutung, daß hier ein einschränkendes Naturgesetz vorliegt, geführt wird, ist im wesentlichen folgender. So fruchtlos die Bemühungen zahlreicher Erfinder gewesen sind, eine Maschine zu konstruieren, die fortwährend Arbeit zu leisten imstande ist, ohne daß es irgend eines Aufwandes bedarf, um die Maschine im Gang zu erhalten, so glänzend war die Erkenntnis, welche den Mißerfolg durch ein Naturgesetz erklärte; auf dem Boden, der durch die zerstörten Illusionen unglücklicher Erfinder reichlich gedüngt war, wuchs als ein Baum der Erkenntnis das Gesetz von der Unzerstörbarkeit der Energie, dessen goldene Früchte Mayer und Helmholtz pflückten. Allein auch

in den Augen eines Erfinders, der von der Richtigkeit dieses Naturgesetzes vollkommen durchdrungen ist, wird dadurch keineswegs die Existenz einer Maschine für unmöglich erklärt, die äußere Arbeit nach Belieben und kostenfrei zu liefern imstande ist. Nach jenem Gesetze sind äußere Arbeit und Wärme einander äquivalent, beides sind Erscheinungsformen der Energie. Nun ist Energie in Gestalt von Wärme in Hülle und Fülle vorhanden, so daß es nur einer Vorrichtung bedarf, um die Energie der Umgebung auszunutzen, indem man sie in Gestalt äußerer Arbeit zum Treiben unserer Maschinen verwendet. Eine solche Vorrichtung würde z. B., eingesenkt in ein großes Wasserreservoir, dessen ungeheuren Energiegehalt in nutzbare Arbeit umsetzen; sie würde z. B. die Dampfmaschinen unserer Ozeandampfer entbehrlich machen und die Schraube des Schiffs beliebig lange auf Kosten der unermesslichen Wärmekapazität des Meeres in Rotation erhalten. Eine solche Vorrichtung wäre auch in gewisser Hinsicht ein Perpetuum mobile, aber keines, welches dem ersten Hauptsatze widerstreitet, sondern ein Apparat, der vollkommen im Sinne dieses Satzes arbeitet, indem er Wärme der Umgebung entzieht und ihr äußere Arbeit dafür zurückerstattet, die sich nach ihrer Ausnutzung in der Regel (z. B. in obigem Falle infolge der Reibung von Schiff und Schiffschraube) wieder in Wärme zurückverwandeln würde, um von neuem den Kreislauf anzutreten.

Leider scheint eine solche Vorrichtung, welche die Steinkohle als Energiequelle wertlos machen würde, eine Chimäre zu sein, gerade wie das Perpetuum mobile, das Arbeit aus nichts schaffen sollte, der Erfinder des achtzehnten Jahrhunderts; wenigstens machen viele Versuche dies mehr als nur wahrscheinlich. Wir gelangen so, indem wir aus zahllosen fehlgeschlagenen Bemühungen das Fazit ziehen, also auf einem ganz analogen Wege, wie er zur Erkenntnis des ersten Hauptsatzes führte, zu dem Satze, daß eine Vorrichtung, welche die Wärme der Umgebung fortwährend in äußere Arbeit umzusetzen vermöchte, im Widerspruch mit einem Naturgesetze und daher eine Unmöglichkeit sei. Wird durch Anerkennung dieses Satzes der menschliche Erfindungsgeist um ein Problem ärmer, so gewinnt die Naturforschung dafür ein in seinen Anwendungen schier unerschöpfliches Prinzip.

Dieses Resultat, welches zunächst rein negierenden Charakters ist, kann nun mit Hilfe einiger Ueberlegungen und durch Hinzuziehung einiger Erfahrungstatsachen zur Ermittlung der quantitativen Sätze verwendet werden, welche die Verwandelbarkeit der Energie einschränken und die man unter dem Namen des „zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie“ begreift. Die fundamentalen Ueberlegungen, welche zu diesem Wärmesatz führten, sind bereits mit großer Klarheit von Carnot<sup>1)</sup>, und zwar merkwürdigerweise früher (1824) angestellt, als

<sup>1)</sup> Réflexions sur la puissance motrice du feu. Paris 1824; deutsche Ausgabe: Ostwalds Klassiker Nr. 37. Leipzig 1892.

der Satz von der Erhaltung der Energie präzisiert war; den zweiten Hauptsatz aber als ein allgemein gültiges und ungemein fruchtbares Naturgesetz zur Geltung gebracht und seine Forderungen in voller Exaktheit und Allgemeinheit mathematisch formuliert zu haben, das ist das unsterbliche Verdienst von Clausius (1850)<sup>1)</sup>. Im folgenden sei eine kurze Ableitung der Fundamentalformeln des zweiten Wärmesatzes gegeben.

Suchen wir obigen Erfahrungssatz, dessen Anwendung doch zunächst wesentlich auf technischem Gebiete liegt, auf die Form eines allgemeinen physikalischen Prinzips zu bringen, so empfiehlt sich folgende Fassung:

I. Jeder Vorgang, der sich in einem beliebigen System von selbst, d. h. ohne Zufuhr von Energie in irgend einer Form abspielt, ist imstande, bei richtiger Ausnützung ein endliches Quantum äußerer Arbeit zu liefern.

Unter Vorgang verstehen wir jede Veränderung eines Systems, bei der letzteres aus einem Anfangszustand in einen davon verschiedenen Endzustand übergeht. Wenn Zufuhr fremder Energie nicht ausgeschlossen ist, so kann natürlich ein System beliebige Mengen Arbeit leisten, wie z. B. ein Elektromotor bei hinreichender Zufuhr elektrischer Energie eine wenigstens prinzipiell unerschöpfliche Quelle äußerer Arbeit darstellt.

Es fragt sich nun, welches die bestmögliche Ausnützung ist, d. h. wie wir einem gegebenen Vorgange das maximale Quantum äußerer Arbeit entziehen können. Hierzu ist es offenbar erforderlich, daß erstens die Vorrichtung, mit der wir die äußere Arbeit gewinnen, technisch so vollkommen gewählt ist, daß sie mit bestem Nutzeffekt arbeitet, daß also Verluste an äußerer Arbeit durch sekundäre Fehler (wie Reibung oder reibungsähnliche Vorgänge, ferner Undichtigkeit eines in einem Zylinder gleitenden Kolbens bei Ausdehnung oder Kompression von Gasen oder Dämpfen, Isolationsfehler beim Arbeiten mit elektrischen Leitungen, Wärmeverluste bei kalorischen Maschinen usw.) vermieden sind; zweitens aber muß die Veränderung des Systems so erfolgen, daß in jeder Phase des Vorgangs Kraft und Gegenkraft fast gleich sind. Macht man die Gegenkraft kleiner, so geht dann der Prozeß in der einen Richtung, macht man sie größer, so geht er in der entgegengesetzten Richtung vor sich, und da alle Verluste vermieden sein sollen, so muß offenbar die gleiche Arbeit gewonnen, wenn der Vorgang in der einen Richtung sich abspielt, wie aufgewandt werden, um ihn rückgängig zu machen. Man sagt in solchen Fällen, daß der Vorgang sich umkehrbar oder reversibel vollzieht; wir werden alsbald Fälle kennen lernen, in denen man (wenigstens prinzipiell) tatsächlich diesem idealen Grenzzustande sich beliebig nähern kann. Wir nehmen nun an, daß dies allgemein möglich sei, und postulieren so den Satz:

<sup>1)</sup> Ueber die bewegende Kraft der Wärme (Pogg. Ann. 79. 369 u. 500); Ostwalds Klassiker Nr. 99. Leipzig 1898. Die einzelnen Abhandlungen, die seit 1850 erschienen, hat Clausius zusammengestellt in dem Werke: Mechanische Wärmetheorie. Braunschweig 1876.

II. Ein Vorgang liefert das Maximum an äußerer Arbeit, wenn er reversibel geleitet wird.

Wir erkennen leicht, daß I und II sich vollkommen mit dem Satze deckt, wonach eine Vorrichtung nicht möglich ist, die fortwährend äußere Arbeit auf Kosten der Wärme der Umgebung zu liefern imstande ist. Nach I müßte eine solche Vorrichtung, da ein Vorgang nur ein endliches Quantum äußerer Arbeit liefert, eine periodisch arbeitende Maschine sein, die nach einer gewissen Zeit zum Anfangspunkt wieder zurückkehrt, nach II kann eine solche Maschine nach einer Periode bestenfalls (bei idealer Konstruktion) keine äußere Arbeit verbraucht, niemals aber solche geliefert haben, weil sie reversibel arbeiten muß, um Verluste zu vermeiden, dann aber auf dem Hinweg bei jeder Periode gerade ebensoviel Arbeit liefert, wie auf dem Rückweg verbraucht.

Beispiele von Vorgängen, die im Sinne von I von selbst sich abspielen, sind das Fallen eines Steines zur Erde, Vermischung zweier Gase oder mischbarer Flüssigkeiten, Diffusion und Auflösung fester Stoffe in einem Lösungsmittel und vor allem die unzähligen, von selbst verlaufenden, chemischen Prozesse. Die Aufgabe, in jedem einzelnen Falle die in maximo zu gewinnende äußere Arbeit zu berechnen, d. h. im Sinne von II Wege aufzufinden, um einen Vorgang reversibel leiten zu können, ist von höchster Wichtigkeit, und die Lösung derselben in gewissen speziellen Fällen hat zu den folgenreichsten Entdeckungen geführt.

Bringen wir Stoffe verschiedener Temperatur miteinander in Berührung, so findet ein Uebergang der Wärme von höherer zu niedriger Temperatur statt. Dieser Vorgang geht bekanntlich von selbst vor sich, denn wir brauchen keine Arbeit hinzuzuführen, damit der Prozeß sich abspiele; aus Satz I folgt dann unmittelbar, daß einerseits bei diesem Wärmeaustausch äußere Arbeit gewonnen werden kann, daß andererseits es der Zufuhr äußerer Arbeit bedarf, um den Prozeß rückgängig zu machen, d. h. Wärme von niedriger auf höhere Temperatur zu bringen.

Clausius stellte letzteren Satz als besonderes Prinzip auf, „daß nämlich Wärme nicht von selbst, d. h. ohne Kompensation durch Zufuhr fremder Energie, von einem kälteren auf einen wärmeren Körper übergehen könne“. Offenbar ist aber dies Prinzip nur ein Spezialfall eines viel allgemeineren Satzes.

Im folgenden wollen wir nun die obigen allgemeinen Erörterungen, um sie genauer präzisieren zu können, auf zwei besonders wichtige Fälle anwenden, nämlich erstens auf isotherm verlaufende Veränderungen, zweitens auf Vorgänge, die lediglich in einem Wärmetransport (Ausgleichung bestehender Temperaturdifferenzen) bestehen.

1. Isothermer Vorgang. Denken wir uns ein in einer beliebigen Veränderung befindliches System, das in allen seinen Punkten gleiche Temperatur besitzt, in ein großes Bad von derselben Temperatur eingesenkt, und nehmen wir ferner an, daß seine Veränderungen sich langsam genug vollziehen, um etwaige entwickelte Wärme dem Bade abzugeben oder absorbierte ihm zu entnehmen, ohne daß es zur Bildung

merklicher Temperaturdifferenzen kommt. Dann ist offenbar das betrachtete System nicht mehr abgeschlossen, denn es steht ja in Wärmeaustausch mit dem Wärmebade; betrachten wir aber System und Wärmebad als ein neues abgeschlossenes System, so sind unsere bisherigen Betrachtungen direkt auf diesen Fall anwendbar<sup>1)</sup>. Ferner soll es möglich sein, den betrachteten Prozeß reversibel zu leiten.

Letztere Bedingung ist wesentlich für unsere Betrachtungen; es ist übrigens die Aufgabe, einen gewissen Vorgang isotherm und reversibel verlaufen zu lassen, noch keineswegs in allen Fällen gelöst, in denen es an sich gut möglich erscheint. So kann man zwar sehr leicht die Ausdehnung eines Gases und die Verdampfung einer Flüssigkeit derartig leiten, am einfachsten mittels einer Kolben- und Stempelvorrichtung. Man kann ferner z. B. gewisse galvanische Elemente, wie das Daniellelement, isotherm und reversibel in der Weise arbeiten lassen, daß man sie mit einem gut konstruierten, d. h. mit maximalem Nutzeffekt funktionierenden elektromagnetischen Motor verbindet; arbeitet das Element, so dreht sich der Motor und vermag äußere Arbeit zu leisten; dreht man durch Zufuhr des gleichen Betrages äußerer Arbeit aber den Motor, so wird das Element von einem galvanischen Strome in entgegengesetzter Richtung, wie vorher durchflossen, welcher die chemischen Prozesse, die den Strom vorher lieferten, gerade wieder rückgängig macht. In anderen Fällen kennen wir jedoch noch keine derartigen Vorrichtungen; so war es z. B. bisher noch nicht möglich, die Verbrennung vieler organischer Verbindungen oder das Abklingen eines phosphoreszierenden Körpers isotherm und reversibel zu leiten.

Es sei nun  $A$  die äußere Arbeit, welche ein beliebiges System bei einer gewissen Veränderung zu leisten imstande ist, und zwar erhalten mittels einer Vorrichtung, die isotherm und reversibel funktioniert. Nun denken wir uns eine zweite Vorrichtung, welche unter den gleichen Bedingungen, aber mit einem anderen Mechanismus arbeitet wie die erste, und diese liefere uns bei der gleichen Veränderung des gleichen Systems die äußere Arbeit  $A'$ , und zwar sei, um die Begriffe zu fixieren,  $A > A'$ . Dann können wir durch Kombination beider Vorrichtungen mit dem Systeme eine Maschine folgender Art erzeugen: mittels der ersten Vorrichtung lassen wir die Veränderung sich vollziehen, wobei wir die äußere Arbeit  $A$  gewinnen, und mittels der zweiten Vorrichtung machen wir die Veränderung wieder rückgängig, wobei wir die Arbeit  $A'$  aufwenden müssen. Hierauf befindet sich das System, nachdem es also einen umkehrbaren und isothermen Kreisprozeß durchlaufen, wieder im ursprünglichen Zustande, und es kann diesen Kreisprozeß beliebig oft durchlaufen, wobei es jedesmal die äußere Arbeit

$$A - A'$$

leistet. Diese Maschine würde also einen Apparat

<sup>1)</sup> Streng genommen kühlt natürlich System + Wärmebad sich nach dem ersten Hauptsatz um so viel ab, als der geleisteten äußeren Arbeit entspricht; wenn aber die Kapazität des Wärmebades hinreichend groß ist, so bleiben die Temperaturänderungen verschwindend klein.





geleistet, worin  $R$  die Gaskonstante

$$R = \frac{p_0 v_0}{273}$$

( $p_0$  und  $v_0$  Druck und Volum der Gasmenge beim Schmelzpunkt des Eises) bedeutet, während die äquivalente Wärmemenge  $Q$ , die wir in gleichem Maße wie  $A$  messen wollen,

$$Q = R T \ln \frac{v_1}{v_2}$$

an das Reservoir I abgegeben wird. Nunmehr bringen wir den Zylinder mit Reservoir II in Berührung, so daß er sich auf  $T + dT$  erwärmt; die hierbei aufgenommene Wärmemenge beträgt  $K dT$ , wo  $K$  die Wärmekapazität des Zylinders nebst Inhalt bedeuten soll. Während der Erwärmung soll das Volum  $v_2$  konstant erhalten werden, so daß äußere Arbeit dabei nicht geleistet wird. Wenn wir sodann das Gas von  $v_2$  sich auf  $v_1$  ausdehnen lassen, so gewinnen wir die äußere Arbeit

$$A + dA = R (T + dT) \ln \frac{v_1}{v_2}$$

und entziehen dem Wärmereservoir II die äquivalente Wärmemenge

$$Q + dQ = R (T + dT) \ln \frac{v_1}{v_2}.$$

Bringen wir schließlich unseren Apparat wieder mit I in Verbindung und lassen ihn bei konstant erhaltenem Volum  $v_1$  sich auf  $T$  abkühlen, wobei er die Wärmemenge  $K dT$  wieder abgibt, so ist nach diesem Kreisprozeß alles wieder im früheren Zustande.

Nun ist in Summa einerseits die äußere Arbeit

$$dA = R dT \ln \frac{v_1}{v_2}$$

vom Gase geleistet, gleichzeitig aber die Wärmemenge

$$Q + K dT$$

vom Reservoir II nach I transportiert, also von der Temperatur  $T + dT$  auf  $T$  gesunken, während die Wärmemenge

$$dQ = dA$$

sich in nutzbare Arbeit hat umsetzen lassen.  $K dT$  ist eine unendlich kleine Größe, die wir, da sie neben  $Q$  als Summand steht, im Vergleich zu dem unendlichmal größeren  $Q$  vernachlässigen können.

Würde die Wärmekapazität von Zylinder und Inhalt gleich Null sein, so würde anstatt  $Q + K dT$  nur die Wärmemenge  $Q$  von  $T + dT$  auf  $T$  gebracht sein und diese Vorrichtung würde zwar mit noch größerem, aber nur mit um einen unendlich kleinen Prozentsatz vergrößertem Nutzeffekt arbeiten. Ohne merklichen Fehler können wir also sagen, daß die Wärmemenge  $Q$  bei dem Kreisprozeß von der Temperatur  $T + dT$  auf  $T$  gesunken sei; vergleichen wir diese Größen mit der gewonnenen Arbeit  $dA$ , so finden wir

$$dA = Q \frac{dT}{T}, \dots \dots \dots (d)$$

d. h. von der Wärmemenge  $Q$ , die vom Wärmereservoir II nach I transportiert wurde, ist der Bruchteil  $Q \frac{dT}{T}$  in äußere Arbeit umgesetzt worden.

Wir können nun leicht nachweisen, daß das mit obiger spezieller Vorrichtung gewonnene Resultat allgemein gültig ist. Angenommen, es sei ein anderer umkehrbarer Kreisprozeß gefunden, bei welchem die Wärmemenge  $Q'$  von der Temperatur  $T + dT$  auf  $T$  gebracht und das Arbeitsquantum  $dA'$  gewonnen werde. Dann könnten wir mit diesem den oben beschriebenen Kreisprozeß so kombinieren, daß durch passende Wahl des Gasquantums ebenfalls die Wärmemenge  $Q'$  die gleiche Temperaturänderung erfährt. Lassen wir beide Systeme im entgegengesetzten Sinne den Kreisprozeß durchlaufen, so wird die Temperatur der Wärmemenge  $Q'$ , die im einen um  $dT$  gesunken ist, im anderen um  $dT$  gesteigert, so daß der Wärmeübergang wieder rückgängig gemacht worden ist; es kann also auch keine äußere Arbeit geleistet worden sein, weil wir sonst wieder eine Maschine konstruieren könnten, die beliebig viel Wärme in Arbeit umsetzte, d. h. es muß auch hier sein

$$dA' = Q' \frac{dT}{T} \dots \dots \dots (d')$$

IV. Besteht ein Vorgang lediglich in einem Wärmetransport, bei welchem die Wärmemenge  $Q$  aus einem Körper von der Temperatur  $T + dT$  zu einem zweiten Körper von der Temperatur  $T$  übertragen wird, so vermag er die äußere Arbeit  $Q \frac{dT}{T}$  zu liefern, gleichgültig, auf welche, wenn nur reversible Weise diese Arbeit gewonnen wird.

Es gibt wenige Gesetze von solcher Fruchtbarkeit wie das in Gleichung (d) bzw. (d') enthaltene, welches den quantitativen Ausdruck für die Verwandelbarkeit von Wärme in äußere Arbeit darstellt und speziell auf chemische Vorgänge mit großem Erfolge angewendet worden ist.

Es wird nützlich sein, noch einmal auf die Bedeutung der Größe  $dA$  (bzw.  $dA'$ ) hinzuweisen. Man hüte sich vor der Auffassung, als ob in der vorstehend abgeleiteten Gleichung

$$dA = Q \frac{dT}{T} \text{ oder } \frac{dA}{dT} = \frac{Q}{T}$$

$dA$  etwa die Arbeitsleistung sei, welche einer Temperaturerhöhung des Systems um  $dT$  entspricht. Dies ist keineswegs der Fall, denn wir haben ja gerade den oben betrachteten Kreisprozeß so geleitet, daß mit der Temperatursteigerung keine Arbeitsleistung verbunden ist. Es bezeichnet  $dA$  vielmehr die Arbeit, die mehr geleistet wird wenn der gleiche Vorgang, der sich bei der Temperatur  $T$  im einen Sinne abgespielt hat, bei der Temperatur  $T + dT$  rückgängig gemacht wird,  $\frac{dA}{dT}$  ist also der Temperaturkoeffizient der Arbeitsfähigkeit des Vorganges. Wir würden für  $dA$  einen fehlerhaften Wert bekommen, wenn

mit der Erwärmung oder Abkühlung um  $dT$  eine Leistung oder Zufuhr von Arbeit verbunden wäre und so das betrachtete System eine für unsere Bestrebungen sekundäre Aenderung seiner Arbeitsfähigkeit erführe.

Sehr instruktiv ist die von Clapeyron benutzte graphische Darstellung der bei einem Vorgange geleisteten Arbeit. Handelt es sich um Aus-

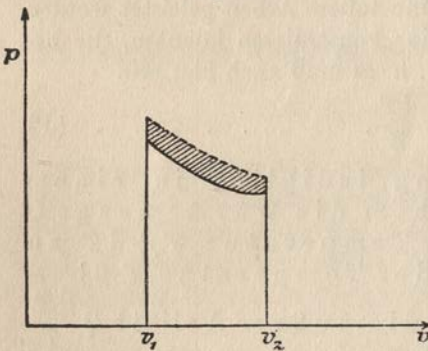
dehnung unter Druck, so ist die Arbeit  $\int_{v_1}^{v_2} p dv$ , d. h. in der beigezeichneten Figur das von den beiden Ordinaten, dem Abszissenstück  $v_2 - v_1$  und der Curve  $p = f(v)$  begrenzte Flächenstück. Durch Temperatursteigerung geht diese Curve über in

$$p = f(v) + \frac{\partial f(v)}{\partial T} dT$$

und wir erhalten so eine äußerst benachbarte Curve (in der Figur gestrichelt gezeichnet). Dann stellt offenbar das schraffierte Flächenstück den Wert von  $dA$  dar.

— Läßt sich in anderen Fällen die Arbeit durch  $\int_{w_1}^{w_2} \mathfrak{F} dw$  darstellen, so wird man entsprechend  $\mathfrak{F}$  als Ordinate,  $w$  als Abszisse wählen.

Fig. 1.



Mit Hilfe der Betrachtung geeigneter Kreisprozesse lassen sich alle bisherigen Resultate ableiten, die man der Thermodynamik verdankt; die in den vier folgenden Abschnitten mitgeteilten Sätze enthalten demgemäß keineswegs irgend etwas prinzipiell Neues, sie sind lediglich eine andere Ausdrucksweise der in diesem Abschnitt entwickelten Beziehungen. Welche Rechenmethode vorzuziehen ist, die anschauliche Betrachtung eines Kreisprozesses oder seine funktionentheoretische Abstraktion, ist reine Geschmackssache; konstatiert werden muß aber, daß, wenn es gilt, neue Resultate mit möglichster Vorsicht sicherzustellen, man sich fast stets der ursprünglichen Methode von Carnot und Clau-

sius bediente, offenbar weil die Betrachtung von (wenigstens prinzipiell) experimentell realisierbaren Kreisprozessen den meisten Schutz vor Rechnungs- oder Ueberlegungsfehlern gewährt.

Immerhin aber kann jedem, der sich mit Problemen der Wärmetheorie näher zu beschäftigen wünscht, ein eifriges Studium der thermodynamischen Funktionen angelegentlich empfohlen werden; besonders sei auf die durch große Klarheit ausgezeichnete Darstellung von M. Planck (Thermodynamik, Leipzig) aufmerksam gemacht.

**Zusammenfassung beider Hauptsätze.** Die im vorstehenden Abschnitt entwickelten Sätze lassen sich kurz folgendermaßen aussprechen:

1. Jeder Naturvorgang ist bei möglichst vorteilhafter Ausnützung imstande, ein ganz bestimmtes Quantum äußerer Arbeit zu leisten, und durch Aufwand des gleichen Quantums zugeführter Arbeit ist es prinzipiell möglich, den Vorgang wieder rückgängig zu machen; unter „Vorgang“ verstehen wir jede Veränderung eines beliebigen Systems, die sich ohne Zufuhr äußerer Arbeit zu vollziehen vermag.

2. Spielt sich speziell der Vorgang isotherm ab, so hängt die maximale Arbeit  $A$  nur vom Anfangs- und vom Endzustande des Systems



Beachten wir ferner, daß in der Nebeneinanderstellung von  $A$  und  $U$  liegt, daß beide Größen<sup>1)</sup> vom Wege unabhängig und daher durch Anfangs- und Endzustand eindeutig bestimmt sind, daß ferner  $A - U$  die latente Wärme des Vorganges bedeutet, so können wir Gleichung (e) als die Zusammenfassung beider Hauptsätze ansehen.

Falls die Arbeit, die bei dem betrachteten Vorgange geleistet wird, lediglich in der Zurückdrängung eines äußeren Druckes infolge einer Volumzunahme des Systems besteht, so können wir  $A$  auf die Form bringen

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p \, dv,$$

indem wir mit  $v_1$  das anfängliche, mit  $v_2$  das schließliche Volum bezeichnen. Häufig bleibt nun der treibende Druck während der Volumzunahme konstant (Verdampfung, Schmelzung, Dissoziation fester Stoffe usw.), und es wird dann

$$A = (v_2 - v_1) p; \quad dA = (v_2 - v_1) dp$$

und somit

$$A - U = Q = (v_2 - v_1) T \frac{dp}{dT},$$

worin  $Q$  die Wärmemenge bedeutet, die während der isothermen Volumänderung  $v_2 - v_1$  vom System absorbiert wird.

Wenn während der Ausdehnung  $p$  sich ändert (Verdampfen einer Lösung, Ausdehnung eines Gases oder einer Flüssigkeit usw.), so können wir  $p$  während einer sehr kleinen Volumzunahme  $v_2 - v_1 = dv$  als konstant ansehen und erhalten aus der letzten Gleichung

$$dQ = T \frac{dp}{dT} dv;$$

hierbei ist aber zu beachten, daß  $dp$  die Druckzunahme bei konstantem Volumen,  $dQ$  hingegen die Wärmeabsorption bedeutet, wenn bei konstanter Temperatur das Volumen des Systems um  $dv$  (unter Arbeitsleistung) wächst. Man pflegt dies durch die Schreibweisen

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right)_T = T \left(\frac{dp}{dT}\right)_v \quad \text{oder} \quad \frac{\partial Q}{\partial v} = T \frac{\partial p}{\partial T}$$

zu verdeutlichen.

**Analytische Formulierung der maximalen Arbeit.** Die größte Schwierigkeit, die in der Anwendung der Fundamentalgleichung (e) liegt, besteht in der Bildung eines analytischen Ausdrucks der maximalen Arbeit; denn es muß diese Größe (den seltenen Fall ausgenommen, daß wir  $A$  wie auch  $dA$  direkt experimentell ermitteln) eindeutig durch geeignete den Anfangs- und Endzustand charakterisierende Werte bestimmt und unter Berücksichtigung der Forderung, daß während der Temperatursteigerung  $dT$  keine äußere Arbeit geleistet wird, nach der Temperatur differenziert werden.

Für die Wahl der Variablen, die bei gegebener Temperatur den Anfangs- und Endzustand des Systems bestimmen, deren Zahl sich übrigens in der Mehrzahl der Fälle auf eine einzige reduziert, ist folgende Bemerkung wichtig. Als Arbeitsgröße können wir  $A$  immer in ein Produkt wie Zugkraft  $\times$  Weg, Druck  $\times$  Volum, thermodynamisches Potential

<sup>1)</sup>  $U$  ist es dem ersten Wärmesatz zufolge (S. 9).

× Substanzmenge, elektrisches Potential × Elektrizitätsmenge u. dgl. zerlegen, von dessen beiden Faktoren der erste im allgemeinen eine Temperaturfunktion ist, der zweite aber von ihr unabhängig gemacht werden kann; letzterer wird also neben der Temperatur als unabhängige Variable zu wählen sein, wenn wir den Ausdruck von  $A$  bilden.

Diese Bemerkung möge etwas näher erläutert werden. Es sei  $A_0$  der den Anfangszustand,  $F$  der den Endzustand charakterisierende Ausdruck, so daß

$$A = F - A_0 \dots \dots \dots (1)$$

wird. Wählen wir  $F$  und  $A_0$  äußerst wenig voneinander verschieden, so geht  $A$  in ein Differential  $dA$  über. Gelingt es, eine Variable zu finden, deren Aenderungen  $dA$  proportional sind, so können wir setzen

$$dA = \mathfrak{R} d\omega [T \text{ konstant}] \dots \dots \dots (2)$$

worin der Proportionalitätsfaktor  $\mathfrak{R}$  also gleich der (partiellen) Derivierten von  $A$  nach  $\omega$  ist, und  $A$  selber ist, wenn wir  $\mathfrak{R}$  als Funktion von  $\omega$  kennen, durch eine Integration vom Anfangs- bis zum Endzustand zu ermitteln

$$A = \int_{\omega_1}^{\omega_2} \mathfrak{R} d\omega.$$

Der einfachste Fall ist der, daß eine Kraft  $X$  in einem Punkte angreift: verschiebt sich der Angriffspunkt um das Wegelement  $dx$ , so ist

$$dA = X dx,$$

d. h. es sind für sehr kleine Aenderungen die Variationen von  $A$  und  $x$  einander proportional. Die Zerlegung Gleichung (2) scheint nun aber allgemein möglich, und man kann daher passend nach Analogie des obigen einfachsten Falles  $\mathfrak{R}$  als „Kraft“ und  $d\omega$  als „Wegelement“ bezeichnen.

Bietet das betrachtete System mehrere Wege zur Arbeitsleistung, so wird

$$dA = \mathfrak{R}_1 d\omega_1 + \mathfrak{R}_2 d\omega_2 + \dots [T \text{ konstant}] \dots \dots \dots (3)$$

und die (partiellen) Derivierten von  $A$  nach  $\omega_1, \omega_2 \dots$  sind  $\mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2 \dots$ . So ist also die Derivierte von  $A$  nach dem Volumen der Druck, nach der von einem galvanischen Element gelieferten Elektrizitätsmenge die elektromotorische Kraft des Systems usw.

Allgemein ist also  $\frac{\partial A}{\partial \omega}$  die Kraft, mit der das System eine bestimmte Zustandsveränderung erleidet; da es sich nun fast ausschließlich um Zustandsveränderungen mit starker Reibung handelt, so ist in Analogie zu Gleichung (5) S. 15 die Geschwindigkeit der betreffenden Veränderung gleich dem Quotienten Kraft durch Reibung. Weil letztere im höchsten Maße von der Natur des betreffenden Systems abhängt, so lehrt die Thermodynamik hierüber gar nichts.

Die Ermittlung von  $\frac{dA}{dT}$ , dem Temperaturkoeffizienten der maximalen Arbeit, ist nunmehr einfach. Nachdem durch Integration der Wert von

$$A = F - A_0$$

festgestellt ist, haben wir  $A$  nach  $T$  partiell zu differenzieren; da bei Konstanz der Werte von  $\omega$  nach Gleichung (3) keine äußere Arbeit geleistet wird, so ist der S. 24 angegebenen Bedingung, daß die Temperatursteigerung keine Leistung äußerer Arbeit bedingt, eo ipso genügt.

Lassen wir nun wiederum dadurch, daß wir  $F$  und  $A_0$  wenig voneinander verschieden wählen,  $A$  sehr klein werden, so wird die maximale Arbeit

$$\mathfrak{R}_1 d\omega_1 + \mathfrak{R}_2 d\omega_2 + \dots,$$

worin die Größen  $d\omega$  kleine, aber bestimmte Aenderungen bedeuten. Wenden wir auf den so definierten, von unendlich kleinen Aenderungen begleiteten Vorgang die Fundamentalgleichung (e)

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

an, so wird

$$\mathfrak{R}_1 dw_1 + \mathfrak{R}_2 dw_2 + \dots - dU = T \left( \frac{\partial \mathfrak{R}_1}{\partial T} dw_1 + \frac{\partial \mathfrak{R}_2}{\partial T} dw_2 + \dots \right)$$

oder umgeformt

$$\Sigma \left( \mathfrak{R} - T \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial T} \right) dw = dU,$$

worin also  $dU$  die durch die Werte von  $dw$  festgelegte Aenderung der Gesamtenergie bedeutet. Von dieser Gleichung ist die S. 26 gefundene ein spezieller Fall ( $\mathfrak{R} = p$ ,  $w = v$ ).

Zwischen den Werten  $\mathfrak{R}$  besteht eine Beziehung, die wir für den Fall zweier Formen äußerer Arbeit (zweier „Wege der Kraft“) entwickeln wollen; es sei also

$$dA = \mathfrak{R}_1 dw_1 + \mathfrak{R}_2 dw_2 \quad [T \text{ konstant}].$$

Da es sich in dieser Gleichung um ein vollständiges Differential handelt ( $A$  ist ja vom Wege unabhängig), so muß

$$\frac{\partial^2 A}{\partial w_1 \partial w_2} = \frac{\partial^2 A}{\partial w_2 \partial w_1}$$

sein, d. h. es ist

$$\frac{\partial \mathfrak{R}_1}{\partial w_2} = \frac{\partial \mathfrak{R}_2}{\partial w_1},$$

eine Gleichung übrigens, die in ihren Anwendungen sich mit Gleichung (c) S. 21 deckt. Die Verallgemeinerung für mehr als zwei Variable liegt auf der Hand, hat aber bisher noch kaum Anwendung gefunden.

Schließlich sei noch bemerkt, daß die Voraussetzung der Reversibilität in allen den Gleichungen [wie z. B. Gleichung (3)] implicite enthalten ist, welche die äußere Arbeit eindeutig durch Variable ausdrücken und die Zeit nicht enthalten.

**Freie Energie.** Da die Größe  $A$  denjenigen Teil der mit dem betreffenden Vorgange verbundenen Energieänderung angibt, der unbeschränkt in äußere Arbeit, lebendige Kraft usw., a fortiori also auch in Wärme, mit einem Worte in jeder Beziehung frei verwandelbar ist, so hat Helmholtz<sup>1)</sup> dafür den Namen „Aenderung der freien Energie“ und für  $A - U$ , d. h. die Differenz der Aenderungen von freier und gesamtenergie, entsprechend „Aenderung der gebundenen Energie“ vorgeschlagen.

Physikalische Bedeutung besitzen natürlich nur die Aenderungen der Gesamt- oder solche der freien Energie. Der absolute Betrag dieser Größen ist uns unbekannt und bietet insofern kein Interesse, weil er aller Wahrscheinlichkeit nach unwesentlich für den Verlauf der uns umgebenden Erscheinungen ist. Aehnlich sprechen wir nur von relativen Bewegungen der uns umgebenden Körper, weil uns ihre absoluten Geschwindigkeiten unbekannt und auch für jene gleichgültig sind, wenigstens soviel wir bis jetzt wissen. Bezeichnen wir also mit  $U$  den absoluten Betrag der Gesamtenergie und mit  $\mathfrak{U}$  denjenigen der freien Energie, so messen wir wohl (z. B. kalorimetrisch) durch

$$U = \mathfrak{U}_2 - \mathfrak{U}_1$$

<sup>1)</sup> Sitzungsber. der Berl. Akad. vom 2. Febr. 1882; Ges. Abh. II S. 958; vgl. jedoch auch Massieu, Journ. de phys. 6. 216 (1877) und W. Gibbs, Transact. Connecticut. Acad. III 1875/78; deutsch von W. Ostwald, Leipzig 1892.



die Aenderung der Gesamtenergie und (z. B. mittels des W a t t s c h e n Indikators) durch

$$A = \mathfrak{U}_2 - \mathfrak{U}_1$$

diejenige der freien Energie, aber die Absolutwerte von  $\mathfrak{U}$  und  $\mathfrak{A}$  entgehen uns. Zählen wir  $U$  und  $A$  von einem geeigneten Anfangspunkt an, so können wir auch schlechthin von der „gesamten“ oder „freien“ Energie sprechen, und unsere Fundamentalgleichung (e) lautet dann in Worten: Die Differenz der freien und der gesamten Energie (welche Differenz auch als gebundene Energie bezeichnet wird) ist gleich der absoluten Temperatur mal dem Temperaturkoeffizienten der freien Energie.

Nach dem ersten Hauptsatze bleibt in einem gegen Zufuhr oder Abgabe von Energie abgeschlossenen System die Gesamtenergie unter allen Umständen konstant, und nach dem zweiten würde es in einem auf konstanter Temperatur erhaltenen System die freie Energie ebenfalls tun, wenn alle Ereignisse in dem System sich reversibel vollzögen; in Wirklichkeit aber nimmt sie stets ab, da dieser ideale Grenzfall sich niemals streng realisieren läßt, vielmehr durch Reibung und ähnliche Vorgänge stets ein Uebergang von freier Energie in gebundene verursacht wird.

Clausius führte als eine für viele Zwecke brauchbare Funktion die Entropie ein

$$\mathfrak{S} = \frac{\mathfrak{U} - \mathfrak{A}}{T},$$

d. h. die durch die absolute Temperatur dividierte Differenz von Gesamt- und freier Energie, die besonders bei Betrachtung *adiabatisch* (ohne Abgabe oder Aufnahme von Wärme) verlaufender Vorgänge sehr nützlich ist; von dieser Funktion zeigte Clausius, daß sie bei allen irreversiblen Prozessen, die sich in einem gegen Energieaustausch abgeschlossenen Systeme abspielen, stets zunimmt, so daß man mit Benutzung dieser Funktion den zweiten Hauptsatz als das Prinzip von der Vermehrung der Entropie bezeichnen kann. Keineswegs ist übrigens diese Fassung des zweiten Hauptsatzes allgemeiner als die des Prinzipes der Abnahme der freien Energie; das erste Prinzip ist eben direkt nur auf Systeme von konstantem Energiegehalt, das letztere nur auf solche von konstant erhaltener Temperatur anwendbar, aber da aus beiden speziellen Prinzipien sich die Unmöglichkeit der S. 17 beschriebenen Arbeitsmaschine allgemein ableiten läßt, so kann anderseits jedes der speziellen Prinzipien auch schlechthin als allgemeinsten Ausdruck des zweiten Wärmesatzes bezeichnet werden.

Die Kombination von

$$\mathfrak{S} = \frac{\mathfrak{U} - \mathfrak{A}}{T} \text{ und } \mathfrak{U} - \mathfrak{A} = -T \frac{d\mathfrak{A}}{dT}$$

liefert übrigens

$$\mathfrak{S} = - \frac{d\mathfrak{A}}{dT},$$

d. h. die Entropie ist der negative Temperaturkoeffizient der freien Energie. — Wir werden späterhin ausschließlich lieber mit dem anschaulichen Begriff der maximalen Arbeit (freien Energie) anstatt mit ihrem negativen Temperaturkoeffizienten, der Entropie, operieren; auch ist, wie besonders Helmholtz (a. a. O.) betont hat, die Benutzung der Integralfunktion (freien Energie) deshalb prinzipiell derjenigen

ihrer Derivierten (Entropie) vorzuziehen, weil sich  $\mathcal{H}$  aus Gleichung (e) und  $\mathcal{S}$  aus vorstehender Gleichung leicht durch  $\mathcal{H}$  ausdrücken lassen.

**Thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen.** Schließlich sei noch bemerkt, daß aus den oben aufgestellten Fundamentalprinzipien sich eine einfache Bedingung dafür ergibt, ob ein System im Gleichgewicht sich befindet oder nicht. Wir bemerkten oben, daß bei jeder reversiblen Aenderung Kraft und Gegenkraft genau gleich sind, daß also, wenn die eine ein wenig die andere übersteigt, eine Veränderung in dem einen oder anderen Sinne sich vollzieht. Daraus folgt:

In jeder Phase einer beliebigen reversiblen Veränderung befindet sich ein System im Gleichgewicht; umgekehrt, damit ein System im Gleichgewicht sich befindet, genügt es, die Bedingungen so zu wählen, daß nur reversible Aenderungen möglich sind<sup>1)</sup>.

Ein in einem Gefäße eingeschlossenes chemisch indifferentes Gasgemenge z. B. ist im Gleichgewicht, wenn es überall gleiche Temperatur und gleiche Zusammensetzung besitzt, weil andernfalls die irreversiblen Prozesse der Diffusion und Wärmeleitung sich abspielen würden. Ferner muß die Bedingung erfüllt sein, daß das einschließende Gefäß nicht durch den Gasdruck zertrümmert wird, was ja ebenfalls einen irreversiblen Vorgang bedeuten würde usw.

Da aber allgemein kein System im Gleichgewicht ist, in welchem Temperaturdifferenzen herrschen, so können wir uns auf die Betrachtung eines isothermen Systems beschränken; da ferner weder ein bestehendes Gleichgewicht zerstört noch ein nicht bestehendes geschaffen werden kann, wenn wir ein gleich temperiertes System in ein (hinreichend großes) Bad von gleicher Temperatur bringen, so genügt es, isotherme Veränderungen zu betrachten. Dann sind aber nach S. 29 irreversible Prozesse ausgeschlossen, wenn alle Veränderungen mit einer Zunahme von  $A$  verbunden sind, d. h. wir finden:

Ein System ist bei konstant erhaltener Temperatur im Gleichgewicht, wenn die freie Energie ein Minimum ist.

Die analytische Bedingung lautet

$$\delta \mathcal{H} = 0 [T \text{ konstant}] \dots \dots \dots (1)$$

Da die Entropie bei allen irreversiblen Vorgängen, die sich in einem gegen Wärmeaustausch mit der Umgebung abgeschlossenen Systeme abspielen, stets zunehmen muß (S. 29), so findet man als entsprechende Gleichgewichtsbedingung, daß in einem System von konstant erhaltenem Energiegehalt jede Veränderung mit einer Zunahme der Entropie  $\mathcal{S}$  verknüpft oder daß  $\mathcal{S}$  ein Maximum ist:

$$\delta \mathcal{S} = 0 [U \text{ konstant}] \dots \dots \dots (2)$$

**Neuer Wärmesatz.** Die ältere (sogenannte „klassische“) Thermodynamik hat neuerdings (1906) durch das vom Verfasser aufgestellte

<sup>1)</sup> Verwandlung von potentieller in kinetische Energie ist in allen in der Natur vorkommenden Systemen, wo Reibung nie ganz fehlt, ein irreversibler Vorgang.

Wärmethorem eine Ergänzung und zwar, wie sich leicht nachweisen läßt, eine solche abschließender Art erfahren (vgl. Buch IV, Kap. 5).

Kennen wir für einen beliebigen Vorgang  $A$  als Funktion der Temperatur, so ist offenbar durch die thermodynamische Fundamentalgleichung

$$A - U = T \frac{dA}{dT} \quad \dots \quad (1)$$

auch  $U$  eindeutig als eine Temperaturfunktion bestimmt; kennen wir hingegen  $U$  als Temperaturfunktion — dies ist nach S. 10 der Fall, wenn wir  $U$  bei einer einzigen Temperatur und die spezifischen Wärmen der in Betracht kommenden Stoffe bei allen Temperaturen kennen —, so vermag die ältere Thermodynamik  $A$  keineswegs als eindeutige Temperaturfunktion anzugeben, weil bei der Integration der obigen Gleichung in jedem speziellen Falle eine unbekannte Integrationskonstante auftritt.

Diese Lücke füllt der neue Wärmesatz aus, indem er der obigen Gleichung die Grenzbedingung

$$\lim \frac{dA}{dT} = 0 \quad (\text{für } T = 0) \quad \dots \quad (2)$$

hinzufügt, die übrigens, mit Gleichung (1) kombiniert, sogleich auch die Beziehung

$$\lim \frac{dU}{dT} = 0 \quad (\text{für } T = 0) \quad \dots \quad (3)$$

liefert. Die Gleichungen (1) und (2) lassen sich zusammenfassen in der Form

$$A = U - T \int_0^T \frac{dU}{dT} \frac{dT}{T}; \quad \dots \quad (4)$$

wenn wir nämlich diese Gleichung differenzieren, so folgt

$$\frac{dA}{dT} = - \int_0^T \frac{dU}{dT} \frac{dT}{T} \quad \dots \quad (5)$$

und, da nach Gleichung (3) der rechtsstehende Integralausdruck für tiefe Temperaturen gegen Null konvergiert, so erfüllt Gleichung (4) die Grenzbedingung (2) und ist auch mit Gleichung (1) identisch. Die Gleichung (4), die in der Tat ohne eine unbekannte Integrationskonstante  $A$  als Funktion von  $U$  berechnen läßt, kann somit als eine Vereinigung der klassischen Thermodynamik mit dem neuen Wärmethorem bezeichnet werden.

Das neue Wärmethorem, obwohl natürlich auf jeden Naturvorgang anwendbar, hat sich besonders fruchtbar in seiner Verwendung für die Berechnung chemischer Gleichgewichte erwiesen; im vierten Buche werden wir daher näher auf dasselbe, insbesondere auch auf seine experimentelle Begründung, einzugehen haben.

Zu einer allgemeineren Formulierung des neuen Wärmesatzes gelangen wir durch folgende Betrachtung. Ein System möge eine beliebige, aber nur unendlich kleine Zustandsänderung erleiden. Entsprechend den „verschiedenen Wegen der Kraft“ (vgl. S. 27) haben wir dann zu setzen

$$A = K_1 dw_1 + K_2 dw_2 + \dots + p dv$$

und unter Berücksichtigung der S. 26 abgeleiteten Beziehung

$$\frac{\partial Q}{\partial v} = T \frac{\partial p}{\partial T}$$

wird dann

$$U = k_1 dw_1 + k_2 dw_2 + \dots + p dv - T \frac{\partial p}{\partial T} dv.$$

Da die  $dw$ -Werte zwar klein, sonst aber beliebig zu wählen sind, so liefert Gleichung (1) die Beziehung

$$K_n - k_n = T \frac{\partial K_n}{\partial T}$$

und die Anwendung des neuen Wärmesatzes

$$\lim \frac{\partial K_n}{\partial T} = 0 \text{ (für } T = 0)$$

und daher auch

$$\lim \frac{\partial k_n}{\partial T} = 0 \text{ (für } T = 0),$$

ferner auch

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = 0 \text{ und } \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = 0 \text{ (für } T = 0).$$

Die letzteren Gleichungen bringen es mit sich, daß zwischen

$$\left(\frac{\partial K_n}{\partial T}\right)_p \text{ und } \left(\frac{\partial K_n}{\partial T}\right)_v,$$

wie auch zwischen

$$\left(\frac{\partial k_n}{\partial T}\right)_p \text{ und } \left(\frac{\partial k_n}{\partial T}\right)_v$$

bei tiefen Temperaturen nicht unterschieden zu werden braucht; die Nichtberücksichtigung dieses Umstandes hat in der neueren Literatur wiederholt zu Mißverständnissen geführt.

**Temperaturmessung.** Für die quantitative Verfolgung physikalischer und chemischer Vorgänge ist eine genaue Bestimmung der Temperatur von größter Wichtigkeit; die Aufgabe, eine zuverlässige Temperaturskala zu schaffen, ist bisher nur in einem beschränkten Temperaturintervall mit befriedigender Sicherheit gelöst. Folgende Methoden sind bisher mehr oder weniger eingehend benutzt worden.

1. **Gasthermometer.** Entsprechend dem S. 21 betrachteten Kreisprozeß wie auch im Einklang mit der kinetischen Gastheorie wächst der Druck eines idealen Gases bei konstant erhaltenem Volum der absoluten Temperatur proportional, wodurch eine direkte Bestimmung derselben ermöglicht wird, wenn man außerdem ein bestimmtes Maßsystem einführt. Letzteres ist in der Weise geschehen, daß man die Temperaturdifferenz zwischen dem Siedepunkt und Schmelzpunkte des Wassers gleich hundert setzt.

Das Kriterium dafür, ob ein Gas sich im idealen Zustande befindet, besteht darin, daß sein Energieinhalt vom Volumen unabhängig wird, und zwar ist erfahrungsgemäß diese Bedingung um so genauer erfüllt, je verdünnter das Gas ist. Es kann also jedes beliebige Gas zur Temperaturbestimmung dienen, wenn man das Gasthermometer unter Benutzung verschiedener Dichtigkeiten des betreffenden Gases verwendet und die

Angaben des Thermometers auf große Verdünnungen extrapoliert. Kennt man die Zustandsgleichung des betreffenden Gases, so kann natürlich diese Extrapolation auch durch Rechnung erfolgen, was meistens mit großer Sicherheit gelingt.

Der absolute Nullpunkt der Temperatur ist so mit großer Genauigkeit zu  $-273,09$  ermittelt worden und zwar ergab sich diese Zahl (vgl. auch das Kapitel „Gasgesetze“) übereinstimmend unter Benutzung der verschiedensten Gase.

Bei mehratomigen Gasen kann bei großen Verdünnungen oder bei sehr hohen Temperaturen eine Störung in den Angaben des Gasthermometers durch Dissoziation eintreten, doch ist man über die Dissoziationsverhältnisse hinreichend informiert, um diese Fehlerquelle abschätzen und vermeiden zu können.

Von prinzipieller Wichtigkeit aber ist die Tatsache, daß sowohl bei sehr hohen wie bei sehr tiefen Temperaturen die gewöhnlichen Gasgesetze ihre Gültigkeit verlieren; bei sehr hohen Temperaturen, weil hier infolge der großen Eigengeschwindigkeit der Moleküle die Relativitätstheorie Abweichungen vorhersehen läßt (S. 44), bei sehr tiefen Temperaturen infolge der sogenannten Gasentartung (vgl. die Abschnitte über Quantentheorie). Aber auch diese beiden Fehlerquellen lassen sich numerisch abschätzen; sie sind übrigens bisher noch nie in Erscheinung getreten. Speziell verschwindet die Entartung ebenfalls bei großen Verdünnungen.

2. **Thermodynamische Temperaturbestimmung.** Das Gasthermometer, obwohl auch kinetisch gut begründet, ist zugleich die einfachste Methode einer thermodynamischen Temperaturbestimmung; unsere Fundamentalgleichung

$$A - U = T \frac{dA}{dT} \quad \dots \quad (1)$$

liefert auf die Ausdehnung einer Gasmasse um das Volumen  $dv$  angewendet

$$pdv - \frac{\partial U}{\partial v} dv = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$$

oder, da bei einem idealen Gase  $\frac{\partial U}{\partial v}$  verschwindend klein ist, den beim Gasthermometer benutzten Satz, daß der Druck  $p$  der absoluten Temperatur proportional ansteigt.

Es kann aber prinzipiell ebensogut jeder beliebige, mit der Temperatur veränderliche Vorgang zu einer thermodynamischen Temperaturbestimmung dienen. Gleichung (1) liefert dann

$$\frac{dT}{T} = \frac{dA}{A - U}$$

und da die auf der rechten Seite befindlichen Energiegrößen sämtlich meßbar sind, so kann z. B. durch Integration zwischen der Temperatur des Schmelzpunkts und des Siedepunkts des Wassers die absolute Temperatur dieser beiden Fixpunkte ermittelt werden. Hiervon ausgehend können dann durch entsprechende Integrationen alle beliebigen Tem-

peraturen thermodynamisch festgelegt werden. Als geeignete Vorgänge empfehlen sich besonders Verdampfungs- und Dissoziationsgleichgewichte.

**Temperaturmessung mit Hilfe von Strahlung.** In sehr mannigfacher Weise kann die Wärmestrahlung schwarzer Körper zur Temperaturmessung herangezogen werden.

a) Nach dem theoretisch wohlbegründeten Gesetz von Stefan Boltzmann ist die Gesamtstrahlung  $\rho$  der vierten Potenz der absoluten Temperatur proportional:

$$\rho = \sigma T^4 \dots \dots \dots (2)$$

Für die sichere praktische Verwendung dieser Beziehung scheinen allerdings die experimentellen Schwierigkeiten noch nicht überwunden zu sein.

b) Ebenfalls vollkommen sicher begründet ist das Wiensche Verschiebungsgesetz, wonach für die Strahlungsintensität  $\rho_\lambda$  von der Wellenlänge  $\lambda$  die Beziehung gilt:

$$\rho_\lambda = \frac{1}{\lambda^5} f(\lambda T) \dots \dots \dots (3)$$

Wir brauchen also nur zu prüfen, bei welchen Temperaturen die Beziehung

$$\rho_{\lambda_1} \lambda_1^5 = \rho_{\lambda_2} \lambda_2^5$$

erfüllt ist, um dann schließen zu können, daß

$$f(\lambda_1 T_1) = f(\lambda_2 T_2)$$

oder, da erfahrungsgemäß  $f(\lambda T)$  eine eindeutige Funktion von  $\lambda T$  ist, daß auch

$$\lambda_1 T_1 = \lambda_2 T_2$$

sein muß. Damit ist aber der Vergleich zweier absoluter Temperaturen auf den Vergleich zweier Wellenlängen zurückgeführt und somit sind alle Temperaturen, wenn wir wiederum die Festsetzung des Abstandes der beiden Wasserfixpunkte = 100 berücksichtigen, einer Bestimmung im absoluten Maße zugänglich gemacht.

Wie leicht durch Differentiation von Gleichung (3) zu finden, ist auch beim Maximum der Strahlung die Beziehung

$$\lambda_m T = \text{constans}$$

erfüllt; man braucht also nur die Wellenlängen, die bei zwei verschiedenen Temperaturen dem Maximum der Wärmestrahlung entsprechen, aufzusuchen, um ebenfalls das Verhältnis der beiden betreffenden Temperaturen, jede im absoluten Maße gemessen, angeben zu können.

c) Schließlich können auch die speziellen Strahlungsgesetze zur Temperaturbestimmung dienen. Durch Planck ist bekanntlich die Gleichung (3) in der Form

$$\rho_\lambda = \frac{1}{\lambda^5} \frac{c^2 h}{e^{\frac{hc}{\lambda T}} - 1}$$

spezialisiert worden, worin  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $h$  eine Naturkonstante bedeutet und

$$\varepsilon = \frac{c h N}{R}$$

( $N$  = Zahl der Moleküle pro Mol oder Zahl der Atome pro g-Atom,  $R$  = Gaskonstante) zu setzen ist. Diese Formel führt für große Werte von  $\lambda T$  zu dem Grenzesetz von R a y l e i g h - J e a n s

$$\rho_{\lambda} = \frac{c R T}{N \lambda^4}$$

und für kleine Werte von  $\lambda T$  zu dem Grenzesetz von W. W i e n

$$\rho_{\lambda} = \frac{c^2 h}{\lambda^5} \frac{1}{e \frac{\varepsilon}{\lambda T}}.$$

Beide Grenzesetze sind als experimentell und theoretisch sehr gut begründet anzusehen und können daher zu einer unmittelbaren Vergleichung zweier absoluter Temperaturen dienen. Das Uebergangsgebiet ist zurzeit als noch nicht hinreichend sicher anzusehen<sup>1)</sup> und darf daher, bis weitere Messungen vorliegen werden, zu einer sicheren Temperaturbestimmung nicht benutzt werden.

Es kann schon heute als wahrscheinlich gelten, daß nach weiterer experimenteller Durchbildung der oben besprochenen radiometrischen Methoden die Temperaturmessung, zumal bei hohen Temperaturen, am sichersten auf Grund der Strahlungsgesetze erfolgen wird.

d) Außer den obigen Methoden, die sämtlich Temperaturmessungen in der absoluten Skala ermöglichen, sind noch eine Anzahl anderer Thermometer in Gebrauch, die auf irgendwelchen individuellen Eigenschaften bestimmter Substanzen beruhen und daher durch Anschluß z. B. an das Gasthermometer geeicht werden müssen. In die Kategorie dieser Instrumente gehört z. B. das wegen seiner sonstigen vortrefflichen Eigenschaften viel benutzte Quecksilberthermometer, das bei tiefen Temperaturen durch das Alkoholthermometer oder Pentanthermometer ersetzt werden kann. In neuerer Zeit kommen bei wissenschaftlichen und auch bei vielen technischen Messungen immer mehr die elektrischen Thermometer, teils in der Form von thermoelektrischen, teils in der Form von Widerstandsthermometern, in Gebrauch. Besonders zur Messung kleiner Temperaturdifferenzen sind diese Apparate allen anderen Thermometern weit überlegen.

Anstatt des Anschlusses an ein Gasthermometer ist in der Regel bequemer und genauer die Eichung mit Hilfe von Fixpunkten, die in der absoluten Skala festgelegt sind; im folgenden sind eine Anzahl derartiger bequem zu reproduzierender Fixpunkte angegeben; unter  $t$  findet sich die gewöhnliche Celsius-temperatur, unter  $T$  die absolute Temperatur verzeichnet.

<sup>1)</sup> Vgl. N e r n s t u. W u l f f, Verhandl. Deutsch. physik. Gesellsch. 1919, S. 294.

		Schmelzpunkte			
		<i>t</i>	<i>T</i>	<i>t</i>	<i>T</i>
Schwefelkohlenstoff	— 112,0	161,09	Kochsalz	+ 800	1073
Chloroform	— 63,0	210,09	Silber	+ 960,5	1233
Quecksilber	— 38,89	234,20	Gold	1063	1336
Kadmium	+ 320,9	593,99	Kupfer	1083	1356
Blei	+ 327,3	600,39	Polloidium	1557	1830
Antimon	630	903,09	Platin	1764	2037
		Siedepunkte			
		<i>t</i>	<i>T</i>	<i>t</i>	<i>T</i>
Helium	— 268,8	4,29	Kohlensäure	— 78,53	194,56
Wasserstoff	— 252,76	20,33	Naphthalin	+ 217,96	491,05
Stickstoff	— 195,6	77,49	Benzophenon	+ 305,9	578,99
Sauerstoff	— 182,98	90,11	Schwefel	+ 444,50	717,59

Wegen Literatur und vieler sonstiger wichtiger Einzelheiten vgl. besonders die vortreffliche Monographie von F. H e n n i n g, „Grundlagen der Temperaturmessung“ (1915 bei Vieweg).

**Physikalisches Gemisch und chemische Verbindung.** An die obigen Erfahrungssätze, welche in gleicher Weise das Fundament der Physik wie Chemie bilden, schließt sich unmittelbar ein weiterer an, der uns bereits mehr in das Gebiet der Chemie hinüberführt. Es gelingt auf mannigfaltige Weise, verschiedene Elemente zu einem neuen h o m o g e n e n, d. h. in allen seinen Punkten gleichartigen Stoffe zu vereinen, einem Stoffe also, der, auch mit dem schärfsten Mikroskope betrachtet, in allen seinen Punkten gleiche Eigenschaften besitzt. Die Erfahrung lehrt nun zunächst, daß die Eigenschaften zusammengesetzter Stoffe sich in allen Fällen mit der Zusammensetzung mehr oder weniger stark ändern, daß aber keineswegs jene durch die Zusammensetzung allein bestimmt sind. Knallgas, Wasserdampf, flüssiges Wasser und Eis sind Stoffe gleicher Zusammensetzung, aber auch unter gleichen äußeren Bedingungen der Temperatur und des Druckes verglichen sind ihre Eigenschaften durchaus verschiedene.

Das eingehendere Studium des Verhaltens zusammengesetzter Stoffe in seiner Abhängigkeit von der Zusammensetzung hat nun zu einer Unterscheidung derselben in zwei Kategorien geführt. Bei der Mischung zweier gasförmiger Elemente, z. B. des Wasserstoffs und Joddampfes, können wir je nach Umständen zwei voneinander ganz verschiedene, ebenfalls gasförmige Mischungen erhalten, die zwar beide physikalisch und chemisch in allen Punkten homogen sind, aber einen charakteristischen Unterschied darbieten. In der einen Mischung können wir ohne Mühe die Eigenschaften der einzelnen Elemente wieder erkennen, z. B. den Joddampf an seiner Farbe, den Wasserstoff an seiner großen Diffusionsfähigkeit durch poröse Scheidewände; in der zweiten Mischung sind viele Eigenschaften der beiden Komponenten total verändert; so ist die Farbe des Joddampfes verschwunden und man sucht vergeblich nach der Diffusionsfähigkeit des Wasserstoffs. Charakteristisch verschieden verhalten sich ferner beide Mischungen gegenüber der Kondensation zur Flüssigkeit oder zu festen Körpern; aus der ersten scheiden sich im allgemeinen



Stoffe von ganz anderer Zusammensetzung aus wie der übrigbleibende Dampf, indem z. B. durch Abkühlung oder genügende Kompression zunächst festes Jod von dem Gasgemische abgedeutet wird; aus der zweiten erhalten wir im gleichen Falle eine homogene Flüssigkeit von gleicher Zusammensetzung wie der zurückbleibende Dampf und zwar innerhalb eines mehr oder weniger großen Temperaturintervalls.

Das erste der beiden gasförmigen Aggregate nennen wir physikalisches Gemisch, das zweite eine chemische Verbindung von Wasserstoff und Joddampf (Jodwasserstoff) und wir bringen damit zum Ausdruck, daß die Vermengung der beiden Gase im zweiten Falle eine viel innigere ist als im ersten.

Dieselbe Unterscheidung machen wir bei der Vereinigung verschiedener zusammengesetzter Stoffe untereinander oder mit Elementen; wir stoßen hierbei häufig auf homogene Aggregate, die in unveränderter Zusammensetzung sich kondensieren, verdampfen, gefrieren, auskristallisieren und in vieler Hinsicht bezüglich ihrer Eigenschaften von denen der Komponenten total verschieden sind; wir werden dieselben, ohne zweifelhaft zu sein, als chemische Verbindungen ansprechen. Andere derartige Aggregate ändern bei der Kondensation, Verdampfung usw. ihre Zusammensetzung sehr leicht, die einzelnen Komponenten lassen sich mühelos und auf mannigfache Weise wieder zurückgewinnen, und im Gemenge erkennen wir viele Eigenschaften der Komponenten wieder, die ihnen gesondert zukamen. Diese Komplexe werden wir ebenfalls mit voller Sicherheit als bloße physikalische Gemische ansprechen.

Die Bildung chemischer Verbindungen ist ferner in der Regel mit viel beträchtlicheren Volum- und Energieänderungen verknüpft als die bloße Vereinigung zum physikalischen Gemische; die äußere Arbeit ferner, die wir aufwenden müssen, um die Komponenten des Gemenges wieder voneinander zu sondern, ist in der Regel dort viel größer als hier. Es deutet dies alles darauf hin, daß die Vereinigung der Komponenten im ersten Falle eine ungleich innigere ist als im zweiten.

Allein die Unterschiede zwischen physikalischem Gemisch und chemischer Verbindung sind doch nur graduelle und zwischen beiden finden wir in der Natur alle Abstufungen. So werden wir die Lösung eines Salzes in Wasser als ein physikalisches Gemisch anzusprechen geneigt sein, weil wir die Komponenten leicht voneinander trennen können; sowohl durch Verdampfung wie durch Ausfrieren können wir reines Wasser der Lösung entziehen und andererseits können wir ohne Mühe das gelöste Salz rein auskristallisieren lassen. Gleichwohl sind viele Eigenschaften des Salzes in ausgesprochener Weise durch den Vorgang der Auflösung verändert; sehr augenfällig geschieht dies z. B. bei der Auflösung des wasserfreien Kupfersulfats, eines weißen Körpers, welcher in Lösung eine intensive blaue Farbe annimmt. Diese und andere Erscheinungen deuten wieder mehr darauf hin, daß ein chemischer Prozeß mit der Auflösung verbunden ist. Umgekehrt finden wir bei der Vereinigung verschiedener Stoffe zu einem neuen homogenen Komplex, der nach gewichtigen Gründen als chemische Verbindung aufzufassen ist, trotzdem gewisse Eigenschaften

der Komponenten im Gemenge unverändert wieder. So ist z. B. nach der Vereinigung von Jod und Quecksilber zu Quecksilberjodid die Wärmekapazität des neu entstandenen Komplexes fast genau dieselbe wie vor der Vereinigung; es bleibt also die spezifische Wärme der beiden Elemente in der Verbindung ungeändert.

**Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen.** Zu einer viel schärferen Unterscheidung zwischen physikalischem Gemisch und chemischer Verbindung hat die quantitative Untersuchung der Anteile geführt, mit welchen die verschiedenen Elemente in jenen zugegen sind. Die Zusammensetzung eines physikalischen Gemisches können wir in weiten Grenzen variieren; diejenige aber einer chemischen Verbindung erweist sich als konstant, auf welchem Wege sie auch beitet wird.

Für die Mengenverhältnisse, mit welchen die einzelnen Elemente in Verbindungen von konstanter Zusammensetzung enthalten sind, hat **John Dalton** (1808) ein ungemein einfaches und überraschendes Gesetz aufgefunden, welches man das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen nennt. Dasselbe besagt, daß man für jedes Element eine gewisse Zahl ermitteln kann, die wir als „**Verbindungsgewicht**“ bezeichnen wollen, und welche dafür maßgebend ist, in welchem Mengenverhältnis das Element in die verschiedensten Verbindungen eingeht. Die Mengen der verschiedenen Elemente in der Verbindung stehen entweder direkt im Verhältnis der Verbindungsgewichte oder aber im Verhältnis einfacher Multipla derselben.

Dieser Satz bildet das Grundgesetz der chemischen Forschung; wie unzählige Analysen und insbesondere die auf die verschiedenste Weise und mit denkbar größter Sorgfalt ausgeführten Bestimmungen der Verbindungsgewichte von Elementen beweisen, gilt der Satz bei denjenigen Vereinigungen von Elementen, die ihrem ganzen Charakter nach als chemische Verbindungen sich darstellen, mit praktisch absoluter Genauigkeit.

**Die Molekularhypothese.** Obwohl es durchaus angängig erscheint, auf Grund obiger die Umsetzungen des Stoffes und der Energie betreffenden Erfahrungssätze ein chemisches Lehrgebäude zu errichten, in welches sich die Ergebnisse der Erfahrung übersichtlich einordnen lassen, so hat man zu diesen Erfahrungssätzen eine Hypothese über die Konstitution der stofflichen Aggregate zugezogen, welche, obwohl schon im Ältertum aufgestellt, doch erst Anfang vorigen Jahrhunderts von **Dalton** und **Wollaston** als eine zur tieferen und anschaulicheren Erfassung der chemischen Vorgänge nützliche erwiesen wurde und seitdem in der Entwicklung der Chemie und Physik das leitende Prinzip geblieben ist. Im Sinne dieser Hypothese erfüllt ein stoffliches Aggregat den von ihm eingenommenen Gesamtraum nicht kontinuierlich in allen seinen Punkten, sondern es setzt sich zusammen aus zwar sehr kleinen,

aber endlichen Massenteilchen, die mehr oder weniger weit voneinander entfernt sind und die Moleküle des Stoffes genannt werden. Daß uns die Lücken zwischen den einzelnen Molekülen entgehen und ebensowenig wie diese selber unmittelbarer Erkenntnis zugänglich sind, der unbefangenen Sinneswahrnehmung vielmehr die Materie den Raum stetig zu erfüllen scheint, erklärt sich natürlich aus der Kleinheit der Moleküle.

**Atom und Molekül.** Der erste große Erfolg der Annahme einer diskreten Verteilung der Materie im Raume war die einfache und anschauliche Erklärung des Gesetzes der konstanten und multiplen Proportionen, die seinem Entdecker Dalton gelang und durch welche jene Hypothese mit einem Schlage der modernen Naturwissenschaft als ein Phönix aus der Asche altgriechischer Philosophie erstand.

Die Bildung einer chemischen Verbindung aus ihren Elementen ist nämlich im Sinne der Molekularhypothese am einfachsten in der Weise aufzufassen, daß die kleinsten Teilchen der Elemente zu den Molekülen der Verbindung zusammentreten. Es müssen also die letzteren teilbar sein, und eine solche Teilung findet statt, wenn eine Verbindung in ihre Elemente zerfällt. Wir gelangen so zu der Annahme, daß auch ein Molekül den von ihm eingenommenen Raum nicht kontinuierlich erfüllt, sondern ein Aggregat diskret im Gesamtraum des Moleküls verteilter Massenteilchen darstellt. Diese Massenteilchen nennen wir „Atome“; die Atome, durch deren Zusammentritt das Molekül entstanden ist, werden gleichartig, wenn dieses einem Elemente, und verschiedenartig sein, wenn dieses einer chemischen Verbindung angehört. Nur im ersteren Falle kann es vorkommen, daß ein Molekül aus einem einzigen Atome besteht. Die Kraft, welche die Atome im Molekülverbände aneinander kettet, nennen wir die chemische Verwandtschaft oder Affinität der Atome; auf die Wirkung dieser Kraft haben wir in erster Linie den Umstand zurückzuführen, daß die Eigenschaften der Atome je nach dem Molekülverbände, dem sie angehören, so stark variieren und daß die Eigenschaften der Verbindungen häufig so sehr verschieden sind von denen der freien Elemente.

Viele Erfahrungstatsachen sprechen für die an sich einleuchtende Annahme, daß die Atome eines und desselben Elementes gleich schwer sind und daß die Moleküle einer einheitlichen chemischen Verbindung sämtlich gleiche Zusammensetzung besitzen. Dann muß offenbar das Gewichtsverhältnis, mit welchem die verschiedenen Elemente in eine chemische Verbindung eingegangen sind, gleichzeitig das Gewichtsverhältnis darstellen, mit welchem die einzelnen Elemente im Molekül der Verbindung enthalten sind; da nun immer eine bestimmte Anzahl Atome zum Molekül einer Verbindung zusammentritt, gleichgültig, wie dieselbe entstanden ist, so muß auch ihre Zusammensetzung immer eine ganz bestimmte sein. Da ferner ein Molekül einer Verbindung von jeder Gattung Atome immer eine ganze und zwar meistens nicht große Zahl enthält, so müssen die Mengenverhältnisse, mit wel-

chen die Elemente in die verschiedenen Verbindungen eingehen, entweder direkt im Verhältnis der Atomgewichte oder aber im Verhältnis einfacher Multipla derselben stehen. Diese Forderungen der Atomtheorie bestätigt die Erfahrung im vollsten Maße; der letztere Satz enthält das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen, bringt aber zugleich darin eine wesentliche Erweiterung jenes Erfahrungssatzes, daß er den rein empirisch ermittelten Verbindungsgewichten eine anschauliche Bedeutung erteilt. Im Sinne der Atomtheorie müssen die Verbindungsgewichte und die Atomgewichte offenbar im einfachen rationalen Verhältnisse stehen; letzteres läßt sich jedoch ohne neue Erfahrungstatsachen nicht frei von Willkür ermitteln und erst bei Besprechung der Atomgewichtsbestimmungen (Buch II) wird der Weg dargelegt werden, welcher zu den gegenwärtig als sicher (bis auf die Beobachtungsfehler, die den analytischen Bestimmungen der Verbindungsgewichte anhaften) angenommenen Werten der relativen Atomgewichte geführt hat.

**Tabelle der Elemente.** Da man von den stöchiometrischen Verbindungsverhältnissen nur zu den relativen, nicht zu den absoluten Atomgewichten gelangen kann, so handelt es sich um die Wahl einer Einheit derselben. Von Dalton wurde das Atomgewicht des Wasserstoffs als das kleinste unter allen Elementen hierzu gewählt; da aber gerade die genaue Feststellung der relativen Verbindungsgewichte bezüglich des Wasserstoffs experimentelle Schwierigkeiten bietet und außerdem die meisten Verbindungsgewichte der Elemente aus Sauerstoffverbindungen bestimmt wurden, so legte Berzelius das Atomgewicht des Sauerstoffs zugrunde, welches er gleich 100 setzte, um kein Atomgewicht kleiner als eins werden zu lassen. Neuerdings ist man aus mancherlei Gründen wieder zur Daltonschen Einheit zurückgekehrt; allein der Uebelstand, daß das Verhältnis, in welchem Wasserstoff und Sauerstoff sich zu Wasser vereinigen, noch nicht mit hinreichender Genauigkeit (höchstens bis auf ein Promille) sich hat feststellen lassen, besteht nach wie vor, und es müßte nach jeder neuen Bestimmung dieses Verhältnisses eine Umrechnung sämtlicher Atomgewichte erfolgen. Wie unzweckmäßig es ist, mit Atomgewichten zu operieren, die „Kurswert“ besitzen, liegt auf der Hand. Daß gerade das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs einer scharfen Bestimmung so große Schwierigkeiten bietet, erklärt sich aus dem Umstande, daß dieses Gas so ungemein schwierig genügend rein sich erhalten und genügend genau sich wägen läßt.

Es ist daher von verschiedenen Seiten neuerdings ein vermittelnder Vorschlag gemacht worden, dessen allgemeine Annahme gegenwärtig erfolgt ist. Das Verhältnis der Atomgewichte des Wasserstoffs und Sauerstoffs ist nahe 1:16; wenn man daher als Normale des Atomgewichts den Sauerstoff annimmt, dieses aber nicht gleich 1, sondern

$$O = 16,000$$

setzt, so wird das Atomgewicht des Wasserstoffs nicht genau, aber sehr

Substanz	Symbol		Substanz	Symbol	
Actinium . . . . .	Ac	226	Neon . . . . .	Ne	20,2
Aluminium . . . . .	Al	27,1	Nickel . . . . .	Ni	58,68
Antimon . . . . .	Sb	120,2	Niobium . . . . .	Nb	93,5
Argon . . . . .	Ar	39,88	Niton . . . . .	Nt	222,4
Arsen . . . . .	As	74,96	Osmium . . . . .	Os	190,9
Baryum . . . . .	Ba	137,37	Palladium . . . . .	Pd	106,7
Beryllium . . . . .	Be	9,1	Phosphor . . . . .	P	31,40
Blei . . . . .	Pb	207,10	Platin . . . . .	Pt	195,2
Bor . . . . .	B	11,0	Polonium . . . . .	Po	210
Brom . . . . .	Br	79,92	Praseodym . . . . .	Pr	140,6
Cadmium . . . . .	Cd	112,40	Protactinium . . . . .	Pa	230
Caesium . . . . .	Cs	132,81	Quecksilber . . . . .	Hg	200,6
Calcium . . . . .	Ca	40,07	Radium . . . . .	Ra	225,97
Cerium . . . . .	Ce	140,25	Rhodium . . . . .	Rh	102,9
Chlor . . . . .	Cl	35,46	Rubidium . . . . .	Rb	85,45
Chrom . . . . .	Cr	52,0	Ruthenium . . . . .	Ru	101,7
Dysprosium . . . . .	Dy	162,5	Samarium . . . . .	Sm	150,4
Eisen . . . . .	Fe	55,84	Sauerstoff . . . . .	O	16,00
Emanation . . . . .	Em	222	Scandium . . . . .	Sc	44,1
Erbium . . . . .	Er	167,7	Schwefel . . . . .	S	32,06
Europium . . . . .	Eu	152,0	Selen . . . . .	Se	79,2
Fluor . . . . .	F	19,0	Silber . . . . .	Ag	107,88
Gadolinium . . . . .	Gd	157,3	Silicium . . . . .	Si	28,3
Gallium . . . . .	Ga	69,9	Stickstoff . . . . .	N	14,01
Germanium . . . . .	Ge	72,5	Strontium . . . . .	Sr	87,63
Gold . . . . .	Au	197,2	Tantal . . . . .	Ta	181,5
Helium . . . . .	He	4,00	Tellur . . . . .	Te	127,5
Indium . . . . .	In	114,8	Terbium . . . . .	Tb	159,2
Iridium . . . . .	Ir	193,1	Thallium . . . . .	Tl	204,0
Jod . . . . .	J	126,92	Thorium . . . . .	Th	232,15
Kalium . . . . .	K	39,10	Thulium . . . . .	Tu	168,5
Kobalt . . . . .	Co	58,97	Titan . . . . .	Ti	48,1
Kohlenstoff . . . . .	C	12,00	Uran . . . . .	U	238,2
Krypton . . . . .	Kr	82,9	Vanadin . . . . .	V	51,0
Kupfer . . . . .	Cu	63,57	Wasserstoff . . . . .	H	1,008
Lanthan . . . . .	La	139,0	Wismut . . . . .	Bi	208,0
Lithium . . . . .	Li	6,94	Wolfram . . . . .	W	184,0
Lutetium . . . . .	Lu	175,0	Xenon . . . . .	X	130,2
Magnesium . . . . .	Mg	24,32	Ytterbium . . . . .	Yb	173,0
Mangan . . . . .	Mn	54,93	Yttrium . . . . .	Y	89,0
Molybdän . . . . .	Mo	96,0	Zink . . . . .	Zn	65,37
Natrium . . . . .	Na	23,00	Zinn . . . . .	Sn	118,7
Neodym . . . . .	Nd	144,3	Zirkonium . . . . .	Zr	90,6

nahe gleich 1 und mit dem Vorteile der Dalton'schen Einheit diejenige der Berzelius'schen Wahl vereinigt; man ist so der Notwendigkeit überhoben, nach jeder genaueren Bestimmung der Zusammensetzung des Wassers eine Aenderung der Atomgewichte aller übrigen Elemente vornehmen zu müssen.

In der vorhergehenden Tabelle sind neben den Namen der alphabetisch

geordneten Elemente ihre chemischen Zeichen und ihre Atomgewichte aufgeführt, wie sie von der internationalen Atomgewichtskommission zusammengestellt wurden<sup>1)</sup>.

**Klassifizierung der Naturvorgänge.** Bekanntlich teilt man die Veränderungen in der Natur seit langem in physikalische und chemische ein; bei den ersteren spielt in der Regel die Zusammensetzung der Materie eine mehr sekundäre oder wenigstens untergeordnete Rolle, während bei den letzteren gerade auf die rein stofflichen Veränderungen das Hauptgewicht gelegt wird. Vom Standpunkte der Molekulartheorie erblickt man in den physikalischen Prozessen Vorgänge, bei denen die Moleküle als solche intakt bleiben, während die chemischen Prozesse die Zusammensetzung der Moleküle verändern. Daß diese Einteilung ihre tiefgehenden inneren Gründe hat, beweist am besten die äußerst weit getriebene Trennung der Physik und Chemie, sowohl was Forschung und Arbeitsmethode wie auch den Unterricht anbelangt, die um so auffallender ist, als beide Wissenschaften das im Grunde identische Ziel verfolgen, die komplizierten Erscheinungen der Außenwelt auf möglichst einfache Vorgänge und Gesetze zurückzuführen. Daß aber eine Isolierung der beiden Wissenschaften gegeneinander auf die Dauer nicht ersprießlich sein kann, liegt auf der Hand und wird in Zeiten, in denen Physiker und Chemiker das Grenzgebiet zwischen ihren Wissenschaften in eifriger gemeinsamer Arbeit bebauen, nirgends bestritten werden.

Da nun aber die Sätze der Wärmetheorie auf alle Erscheinungen der Außenwelt anwendbar zu sein beanspruchen, so liegt die Frage nahe, ob nicht die verschiedenen Vorgänge in der Natur nach ihren thermodynamischen Eigenschaften einfach zu klassifizieren seien. In der Tat erkennen wir sofort bei der Betrachtung unserer Fundamentalformel (S. 25)

$$A - U = T \frac{dA}{dT},$$

daß folgende Grenzfälle die Aufmerksamkeit auf sich ziehen.

1.  $U = A$ , die Aenderungen von Gesamt- und freier Energie sind gleich. Dann ist der Temperaturkoeffizient von  $A$  und demgemäß auch von  $U$  gleich Null, d. h. die Temperatur beeinflusst den betreffenden Vorgang nicht, wenigstens nicht in seinen thermodynamischen Eigenschaften. Ist umgekehrt letztere Bedingung erfüllt, so wird auch  $A = U$ . Ein solches Verhalten zeigen alle Systeme, in denen nur Gravitations-, elektrische oder magnetische Kräfte wirken, wie denn auch das Verhalten solcher Systeme durch eine von der Temperatur unabhängige Kraftfunktion (Potential) dargestellt werden kann. Ferner sind bei chemischen Prozessen häufig wenigstens annähernd  $A$  und  $U$  einander gleich (Näheres im Buch IV, Kap. 5).

2.  $U = 0$ , demgemäß  $A = T \frac{dA}{dT}$  oder  $A$  der absoluten Temperatur proportional. Die Ausdehnung idealer Gase und

<sup>1)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 45. 4 (1912).

die Vermischung verdünnter Lösungen zeigen dies Verhalten, das den Einfluß der Temperatur am einfachsten hervortreten läßt (Gasthermometer).

3. Der dritte Grenzfall  $A = 0$  würde

$$U = -T \frac{dA}{dT}$$

liefern, d. h. es kann dieser Fall nur in einem singulären Temperaturpunkt eintreten. Wohl aber kann in einem größeren Temperaturintervall  $A$  klein im Vergleich zu  $U$  sein. Da dann der prozentische Temperaturkoeffizient von  $A$  groß sein muß, so folgt in diesem Falle ein sehr bedeutender Einfluß der Temperatur (Beispiele sind Verdampfung, Schmelzung, Dissoziation, kurz die eigentlich „physikochemischen“ Vorgänge). —

Fall 3 ist offenbar nicht so hervorragend einfach und rief auch keine so wichtigen Hypothesen ins Leben wie Fall 1, der die Anziehungskräfte in die Wissenschaft einführte, und Fall 2, der für die Entwicklung der Molekulartheorie entscheidend war.

Der Fall  $U = 0$  und  $A = 0$  würde im thermodynamischen Sinne keine Veränderung bedeuten; da aber solche Veränderungen nicht nur tatsächlich existieren (Bewegung einer Masse senkrecht zur Erdschwere, Uebergang eines optischen Isomers in seinen optischen Antipoden u. dgl.), sondern sogar höchst wichtig sind, so erweist sich die Thermodynamik für eine Klassifizierung aller Naturvorgänge als zu eng<sup>1)</sup>, wenn sie auch offenbar hierfür wichtige Gesichtspunkte zu geben vermag.

**Relativitätstheorie**<sup>2)</sup>. Unsere Naturauffassung ist in neuer Zeit in mancher Hinsicht erweitert und vertieft worden durch die konsequente Durchführung der Hypothese, daß der Nachweis absoluter Bewegungen nicht möglich sei, daß vielmehr unserer Beobachtung nur Bewegungen eines Systems gegen ein anderes Bezugssystem zugänglich sind. Schreiben wir dem Lichtäther, den man zum Verständnis der elektrischen Wellen (z. B. auch der Lichtwellen), wie es scheint, nicht entbehren kann, eine reale materielle Existenz zu, so wäre der Nachweis absoluter Bewegung im leeren Raume prinzipiell möglich, indem als Bezugssystem die Aethertheilchen dienen. Alle Versuche in dieser Richtung, die mit den feinsten Hilfsmitteln durchgeführt wurden, waren aber bisher vergeblich und so kamen dann Minkowski und in neuerer Zeit besonders Einstein zu dem Satze, daß eine Bewegung gegen den Lichtäther nicht existiert und daß daher die Hypothese der Existenz des Lichtäthers überhaupt zu verwerfen sei.

<sup>1)</sup> Dies rührt natürlich daher, daß überhaupt die beiden Wärmesätze (z. B. schon deswegen, weil sie bei zeitlichen Phänomenen gänzlich versagen) zur Naturerklärung ungenügend sind, im Gegensatz zur Molekulartheorie, wo eine solche prinzipielle Einschränkung bisher wenigstens nicht bewiesen werden konnte.

<sup>2)</sup> Außer den Originalarbeiten von Minkowski und Einstein sei noch besonders hingewiesen auf das Werk von Laue, Relativitätsprinzip, 2. Aufl. (1918 bei Vieweg) und ferner auf Einstein, Spezielle und allgemeine Relativitätstheorie (1917 bei Vieweg).

Führt man diese Auffassung zunächst für geradlinig gleichförmig bewegte Massenpunkte durch, so wird man zu der grundlegenden Lorentz-Transformation geführt. In der Mechanik operierte man früher mit der sogenannten Galilei-Transformation. Betrachten wir einen in der  $x$ -Achse bewegten Massenpunkt, dessen konstante Geschwindigkeit  $v$  beträgt, bezogen auf ein ruhend gedachtes Bezugssystem  $x, y, z, t$ . Führen wir nunmehr ein neues Bezugssystem  $x', y', z', t'$  ein, in dem der betrachtete Massenpunkt ruht, so würde

$$x' = x - vt, \quad y' = y, \quad z' = z, \quad t' = t$$

sein (Galilei-Transformation). Mit diesen Gleichungen kam man in der Mechanik aus; erst die Anwendung auf die Elektrodynamik führte zu Schwierigkeiten, die, wie H. A. Lorentz zeigte, durch die Transformation

$$x' = \frac{x - vt}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad y' = y, \quad z' = z, \quad t' = \frac{t - \frac{v}{c^2}x}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

beheben werden. Für Geschwindigkeiten, die nur ein kleiner Bruchteil der Lichtgeschwindigkeit  $c$  sind, werden beide Gleichungssysteme identisch<sup>1)</sup>.

Das Ueberraschendste der Lorentz-Transformation ist, wie besonders Einstein hervorhob, darin zu erblicken, daß auch die Zeit in beiden Bezugssystemen verschieden gezählt werden muß.

Ein weiteres höchst merkwürdiges Resultat der Lorentz-Transformation besteht darin, daß auch die Energie eine Trägheit (Masse) besitzt und zwar nimmt die Masse eines Punktes, der die Energie  $E$  abgibt, um den Betrag

$$\Delta m = \frac{E}{c^2}$$

ab. Wie leicht zu berechnen, sind die mit chemischen Operationen verbundenen Massenänderungen so klein, daß sie weit innerhalb der Wägungsfehler liegen; bei radioaktiven Umwandlungen ist das nicht mehr der Fall, doch konnten bisher auch hier diese Massenänderungen nicht nachgewiesen werden.

Später ging Einstein noch erheblich weiter und sprach auch der Rotationsbewegung ihren absoluten Charakter ab. Dies bedeutet, daß z. B. die Achsenabplattung einer rotierenden Kugel und damit alle unsere Naturgesetze von der Verteilung der außerhalb befindlichen Massen abhängen. Alle Erscheinungen der Physik und Chemie werden dadurch in Abhängigkeit gebracht von der Verteilung der Fixsterne im Weltall.

Von dieser letzteren Auffassung wird im vorliegenden Werke kein Gebrauch gemacht, es soll vielmehr an der Auffassung der Existenz des Lichtäthers als eines für das Verständnis zahlreicher Erscheinungen bisher

<sup>1)</sup> Die nähere Begründung und die in vieler Beziehung höchst überraschende Anwendungsmöglichkeit der in selten zwingender Weise rein logisch einleuchtenden Lorentz-Transformation findet sich besonders anschaulich bei A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, S. 307 ff. (1919 bei Vieweg).



notwendigen logischen Hilfsmittels festgehalten werden. Die Einführung der Lorentz-Transformation ist mit diesem Standpunkte durchaus vereinbar; das Fehlschlagen aller bisherigen Versuche, die absolute Bewegung eines Massenpunktes im Lichtäther nachzuweisen, wird durch die Lorentz-Transformation vollkommen erklärt; ob nicht ganz andere als Messungen optischer und elektrodynamischer Art doch einst zur Messung absoluter Geschwindigkeiten im Aethermeer führen werden, muß meines Erachtens als eine offene Frage angesehen werden.

**Einteilungsprinzip.** Nachdem wir in diesen einleitenden Abschnitten uns mit einigen allgemeineren Gesichtspunkten bekannt gemacht haben, mögen schließlich noch wenige Worte über die Einteilung des auf den nachfolgenden Blättern zu behandelnden Stoffes vorausgeschickt werden. Es ist eine Gliederung in vier Bücher vorgenommen worden. In dem ersten werden wir uns mit den allgemeinen Eigenschaften der Stoffe beschäftigen, wobei wir uns fast ausschließlich auf dem Boden experimentell allseitig sicher gestellter Tatsachen bewegen werden; die Energielehre wird sich hier als eine sehr nützliche Dienerin bewähren, indem sie uns nicht nur den Ueberblick über das Tatsachenmaterial erleichtert, sondern uns auch gleichzeitig häufig die unmittelbaren Ergebnisse der Beobachtungen erweitern und vertiefen hilft. Das zweite Buch ist wesentlich dem Ausbau der Molekularhypothese gewidmet und führt uns demgemäß bereits mehr als der erste, vorwiegend physikalische Teil in das Gebiet eigentlich chemischer Fragen hinein; speziell werden hier die Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und physikalischem Verhalten zur Sprache kommen.

Betrachten wir bis dahin die zu behandelnden Systeme vorwiegend bezüglich ihrer stofflichen und energetischen Eigenschaften, so werden wir weiterhin unser Hauptaugenmerk auf die Veränderungen richten, welche sie durch das Wirken chemischer Kräfte erfahren, und auf die Bedingungen, unter welchen jene Kräfte im Gleichgewichte sich befinden. Die beiden letzten Bücher sind demgemäß der Verwandtschaftslehre gewidmet, und entsprechend der zwiefachen Natur der chemischen Umsetzungen, welche einerseits die materiellen, andererseits die energetischen Eigenschaften verändern, werden wir im dritten Buche uns mit den Wandlungen der Materie, im vierten mit den Wandlungen der Energie beschäftigen.

## Erstes Buch.

# Die allgemeinen Eigenschaften der Stoffe.

### I. Kapitel.

#### Der gasförmige Aggregatzustand.

**Allgemeine Eigenschaften der Gase.** Die im gasförmigen Aggregatzustande befindliche Materie besitzt die Fähigkeit, jeden dargebotenen Raum vollständig und, wenn nicht äußere Kräfte, wie z. B. die Schwere, einwirken, in allen Punkten mit gleicher Dichtigkeit zu erfüllen. Die Gasteilchen sind gegeneinander leicht verschiebbar, und diese Kleinheit der inneren Reibung bringt es mit sich, daß man einer Gasmasse bei konstant gehaltenem Volum ohne merklichen Arbeitsaufwand jede beliebige Form erteilen kann; das Gefäß allein, in welchem eine Gasmasse aufbewahrt ist, bedingt durch seine Form und seinen Inhalt die Gestalt und Dichte des eingeschlossenen Gases.

Wohl aber beansprucht eine Aenderung des Volumens und die damit notwendig verbundene Aenderung der Dichtigkeit einen erheblichen Arbeitsaufwand. Da die Gase eben das Bestreben haben, einen möglichst großen Raum einzunehmen oder, mit anderen Worten, auf die Wände des umschließenden Gefäßes, welche sie verhindern, diesem Bestreben Folge zu leisten, einen Druck ausüben, so muß bei einer Verkleinerung ihres Volumens äußere Arbeit geleistet und bei einer Vergrößerung desselben äußere Arbeit gewonnen werden.

In ihrem gegenseitigen Verhalten sind die Gase durch die Fähigkeit unbeschränkter gegenseitiger Durchdringbarkeit ausgezeichnet; man kann die stofflich verschiedensten Gase miteinander in allen Verhältnissen mischen, und es bedarf hierzu nicht nur keines Aufwandes äußerer Arbeit, sondern es ist dies vielmehr ein Vorgang, der „von selbst“ vor sich geht und dementsprechend imstande ist, bei richtiger Ausnutzung äußere Arbeit zu leisten.

Charakteristisch ist ferner, wenigstens bei den Versuchsbedingungen, unter denen man mit den Gasen zu operieren pflegt, die geringe Dichtigkeit, mit welcher die Materie im gasförmigen Zustande den Raum erfüllt; so wiegt 1 ccm atmosphärischer Luft unter Atmosphärendruck bei 0° nur das 0,001293fache eines Kubikzentimeters Wasser. Allein

es ist dies kein wesentliches Merkmal des Gaszustandes, weil man (unter gewissen Bedingungen) ein Gas durch Erhöhung des äußeren Druckes bis auf jede beliebige Dichtigkeit bringen kann; wohl aber resultiert aus der großen Dissipation der Materie, welche wir bei den nicht zu stark komprimierten Gasen antreffen, eine deutlich ausgesprochene Einfachheit der Gesetze, durch welche ihr physikalisches wie chemisches Verhalten geregelt wird, Gesetze übrigens, welche in der Entwicklung unserer Anschauungen von Materie und Energie wie auch für die Auffassung der chemischen Vorgänge von fundamentaler Bedeutung geworden sind. Da wir von den Gasgesetzen einen fortwährenden Gebrauch machen werden, so mögen dieselben im folgenden, und zwar in einer für die späteren Anwendungen geeigneten Fassung, aufgezählt werden; in einem späteren Abschnitt wird dann auf die Veränderungen aufmerksam gemacht werden, welche diese Gesetze für die bis zu großer Dichtigkeit komprimierten Gase erfahren.

**Die Gasgesetze.** 1. Druck  $p$  und Volum  $v$  eines Gases sind bei konstanter Temperatur einander umgekehrt proportional, d. h.  $p v = \text{konstant}$  (Gesetz von Boyle-Mariotte). Bringen wir also in den Raum eines Liters sukzessive 1, 2, 3...  $n$  Gramm Sauerstoff, so erhalten wir den ein-, zwei-, drei-...  $n$ -fachen Druck; jedes Gramm Sauerstoff drückt also geradeso auf das umhüllende Gefäß, als ob es allein vorhanden wäre. Wir können dies Resultat auch so aussprechen: der Druck eines Gases ist seiner Konzentration proportional, konstante Temperatur vorausgesetzt.

2. Infolge einer bestimmten Temperatursteigerung wächst bei konstantem Volum der Druck (oder, was im Sinne des ersten Gesetzes damit identisch ist, bei konstantem Druck das Volum) einer Gasmasse um einen von der Natur des Gases und von der Anfangstemperatur unabhängigen Betrag, und zwar beträgt die einer Temperatursteigerung von  $1^{\circ}$  C. entsprechende Druckzunahme  $\frac{1}{273,1}$  [= 0,003662] desjenigen Druckes, welchen das Gas bei  $0^{\circ}$  im gleichen Volum ausüben würde. Bei der Temperatur  $t$  ist demgemäß, wenn  $p_0$  und  $v_0$  Druck und Volum bei  $0^{\circ}$  bezeichnen,

$$P = p_0 \left( 1 + \frac{t}{273,1} \right) = p_0 (1 + 0,003662 t)$$

der Druck, welchen das Gas bei konstant gehaltenem Volum  $v_0$  ausüben würde, und

$$V = v_0 (1 + 0,003662 t)$$

das Volum, welches das Gas bei konstant gehaltenem Druck  $p_0$  einnehmen würde (Gesetz von Gay-Lussac).

Ändert sich während der Erwärmung gleichzeitig Druck und Volum, beträgt etwa Druck und Volum bei  $t^{\circ}$   $p$  und  $v$ , so ist nach 1

$$p = P \frac{v_0}{v} \quad \text{und} \quad v = V \frac{p_0}{p};$$

eliminieren wir mittels einer dieser Gleichungen  $P$  und  $V$  in den beiden oben stehenden, so wird übereinstimmend

$$p v = p_0 v_0 (1 + 0,003662 t),$$

und wenn wir anstatt von  $0^\circ$  die Temperatur von  $-273,1^\circ$  zählen, so erhalten wir

$$p v = \frac{p_0 v_0}{273,1} T,$$

worin  $T = 273,1 + t$  ist und sein Faktor eine für eine gegebene Gasmenge konstante Größe darstellt.

3. Gehen verschiedene Gase eine chemische Verbindung ein, so treten gleiche oder in einfachem rationalen Zahlenverhältnisse stehende Volumina der einzelnen Gase (gemessen natürlich unter vergleichbaren Bedingungen) in Reaktion, und das Volum der entstandenen Verbindung steht, wenn gasförmig, ebenfalls in einem einfachen Zahlenverhältnisse zu dem ihrer Komponenten (Gesetz von Gay-Lussac).

4. Der von einem Gasgemische auf die Wände des einschließenden Gefäßes ausgeübte Druck ist ebenso groß wie die Summe der Drucke, welche die einzelnen Gase ausüben würden, wenn sie allein das Gefäß erfüllten (Daltons Gesetz).

Die obigen Gesetze sind der Ausdruck unmittelbarer Erfahrung; was ihre allgemeine Gültigkeit anlangt, so ist zunächst darauf hinzuweisen, daß sie nicht absolut streng sind, sondern, wenn auch meistens sehr kleine, Abweichungen erleiden, die um so beträchtlicher werden, je größer der Druck und je niedriger die Temperatur ist; andererseits sind sie nicht frei von groben Ausnahmen, indem es Gase gibt (z. B. Stickstoffdioxid, Joddampf bei hoher Temperatur usw.), welche sich keineswegs dem äußeren Drucke proportional komprimieren lassen und nicht entfernt der absoluten Temperatur proportional sich ausdehnen; allein in diesen Fällen hat es sich nachweisen lassen, wie wir es bei Besprechung der Dissoziationsgesetze erkennen werden, daß mit der Volum- oder Temperaturveränderung eine chemische Umsetzung verbunden ist und daß, wenn man den Einfluß dieser in Rechnung setzt, die Gasgesetze (wenigstens bis auf jene Abweichungen kleineren Betrages) ihre Gültigkeit bewahren.

**Hypothese von Avogadro.** Zur Erklärung der Tatsache, daß die Verbindungen der Gase stets nach sehr einfachen Volumverhältnissen erfolgen, stellte Avogadro 1811 eine Hypothese auf, die nach vielen Anfechtungen schließlich zu einem wichtigen Fundamente der Molekularphysik sowie der gesamten chemischen Forschung geworden ist. Nach dieser Hypothese enthalten sämtliche Gase unter gleichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes in der Volumeinheit die gleiche Anzahl

Moleküle. Es verhalten sich also die unter gleichen äußeren Bedingungen gemessenen Dichten der Gase wie ihre Molekulargewichte.

Diese Hypothese erscheint von vornherein sehr plausibel, weil sie uns die Gültigkeit des dritten Gasgesetzes in einfachster Weise erklärt. Die zahlreichen Erfolge ferner, welche bei ihrer konsequenten Anwendung erzielt worden sind, bedeuten ebenso viele zu ihren Gunsten sprechende Zeugen; das durch Forschungen rein chemischen Charakters erschlossene Molekulargewicht zeigte sich häufig in überraschender Uebereinstimmung mit dem aus der Dampfdichte der Gase berechneten. Auf einem ganz unabhängigen Wege führt, wie weiter unten auseinandergesetzt werden wird, die kinetische Theorie der Gase zu der gleichen Annahme. Die Nützlichkeit der Hypothese wird ferner dadurch in ein helles Licht gerückt, daß sie sich, wie in der Theorie der Lösungen gezeigt werden wird, auch auf in verdünnter Lösung befindliche Stoffe übertragen läßt und sich hier von früher ungeahnter Anwendbarkeit erwiesen hat. Schließlich spricht überzeugend zugunsten der Hypothese der Umstand, daß sie auch dort erfolgreich hat durchgeführt werden können, wo anfänglich höchst bedenkliche Ausnahmen vorzuliegen schienen, nämlich bei den abnormen Dampfdichten, wie bei Besprechung der Dissoziationserscheinungen von Gasen (Buch II, Kap. 6) auseinandergesetzt werden wird.

Mit Hilfe von Avogadros Regel lassen sich die Gasgesetze<sup>1)</sup> in folgender Form zusammenfassen. Ziehen wir von den verschiedenen Gasen ein  $g$ -Molekül in Betracht (d. h. das Molekulargewicht, ausgedrückt in  $g$ , also z. B.  $2\text{ g H}_2$ ,  $32\text{ g O}_2$ ,  $18\text{ g H}_2\text{O}$  usw.), so besteht, wie für jede Gasmenge, zwischen  $p$ ,  $v$  und der von  $-273,1^\circ$  an gezählten Temperatur  $T$  die einfache Beziehung:

$$pv = \frac{p_0 v_0}{273,1} T = RT;$$

hierin hängt aber der Faktor  $R$  nur von den gewählten Maßeinheiten ab, er ist unabhängig von der chemischen Zusammensetzung des betreffenden Gases.

Nach Messungen über die Dichte der verschiedensten Gase würde der Druck, welchen eine  $g$ -Molekel oder ein Mol, wie man neuerdings passend abkürzend sagt, eines Gases bei  $0^\circ$  auf die Wände des Gefäßes ausübt,  $22,412$  Atmosphären betragen, d. h. einem Drucke von  $22,412 \times 760$  mm Quecksilber von  $0^\circ$ , gemessen auf dem Meeresniveau an Orten mittlerer Breite, entsprechen, wenn der dem Gas dargebotene Raum einen Liter beträgt. Zählen wir also, wie üblich, den Druck in Atmosphären und das Volum in Litern, so wird

$$pv = \frac{22,412 T}{273,1} = 0,08207 T.$$

<sup>1)</sup> Nach Guldberg (1867; vgl. Ostwalds Klassiker Nr. 139, S. 6) und Horstmann, Berl. Ber. 14. 1243 (1881).

Nernst, Theoretische Chemie. 8.—10. Aufl.

Der Zahlenfaktor, welcher in obiger, ungemein häufig bei Rechnungen der verschiedensten Art zu verwendenden Gleichung vorkommt, dürfte mit großer Genauigkeit bestimmt sein (s. w. u.); wir wollen im folgenden den abgerundeten Wert **0,0821** benutzen.

Zur Berechnung der Gaskonstanten dienen folgende Beobachtungen. Nach den Messungen von *Regnault*, *Joly*, *Leduc* und *Rayleigh* sind die Dichten folgender Gase, gemessen bei 0° und 760 mm unter 45° Breite auf Meeresniveau<sup>1)</sup>:

Gas	<i>M</i>	Dichte	$p_0$
Wasserstoff . . . . .	2,016	0,00008988	22,43
Sauerstoff . . . . .	32,00	0,0014291	22,39
Stickstoff . . . . .	28,02	0,0012507	22,40
Stickstoffoxyd . . . . .	30,01	0,00134265	22,35
Kohlenoxyd . . . . .	28,00	0,0012507	22,44
Stickstoffoxydul . . . . .	44,02	0,0019706	22,34
Grubengas . . . . .	16,04	0,00071464	22,44
Ammoniak . . . . .	17,07	0,0007621	22,39

Natürlich sind zunächst nur solche Gase zur Berechnung von *R* brauchbar, welche den Gasgesetzen exakt gehorchen, insbesondere den normalen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen.

Dividieren wir das Tausendfache der Dichte, d. h. die in einem Liter enthaltene Gasmenge, in das oben verzeichnete, mit den Zahlen der Tabelle S. 35 berechnete Molekulargewicht *M*, so finden wir die unter  $p_0$  verzeichneten Werte, d. h. den Druck einer in einem Liter befindlichen *g*-Molekel bei 0°, ausgedrückt in Atmosphären. Da unter 45° Breite die Erdbeschleunigung 980,6 beträgt, so ist die hier angenommene Einheit des Druckes, die Dichte des Quecksilbers bei 0° 13,596 gesetzt,

$$76 \cdot 980,6 \cdot 13,596 = 1\ 013\ 250 \text{ absolute Einheiten.}$$

Die Dichten der ersten drei Gase sind von einer Anzahl Beobachter<sup>2)</sup> (*Regnault*, *Joly*, *Leduc*, *Rayleigh*, *Morley* u. a.) in ausgezeichneter Uebereinstimmung gefunden worden, die übrigen rühren von *Regnault* her. Das Mittel der ersten drei Werte von  $p_0$  ist 22,41, dasjenige der übrigen 22,40; wir nehmen an 22,412<sup>3)</sup>. In ähnlicher Weise gewinnt man mit *D. Berthelot* durch Berücksichtigung sämtlicher Messungen auf diesem Gebiet für den Beginn der oben angegebenen Temperaturzählung als wahrscheinlichsten Wert die Zahl — 273,09°.

Die Dichte des atmosphärischen, d. h. mit Argon verunreinigten Stickstoffs beträgt 0,0012571, woraus sich berechnen würde  $p_0 = 22,29$ . Bei mehr Vertrauen in die Exaktheit der Gasgesetze hätte man wohl aus der ziemlich großen Abweichung dieses Wertes von dem Mittelwert 22,41 auf eine Verunreinigung des atmosphärischen Stickstoffs schließen und so mit Hilfe der Gasgesetze zur Entdeckung des Argons gelangen können.

Stehen *n g*-Moleküle verschiedener Gase unter dem Druck *P* und erfüllen sie bei der Temperatur *T* das Volumen *V*, so hat man natürlich im Sinne des *Dalton*'schen Gesetzes

$$P V = n R T.$$

<sup>1)</sup> Wegen der diesbezüglichen Korrekturen vgl. z. B. *Landolt* und *Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen, 3. Aufl., S. 17, Tab. 5 ff.

<sup>2)</sup> Vgl. darüber *Lord Rayleigh*, Chem. News 67. 183. 198. 211 (1893).

<sup>3)</sup> *D. Berthelot*, Zeitschr. für Elektrochem. 10. 621—29 (1904); vgl. auch Buch II, Kap. 4, Abschn. „Berechnung von Atomgewichten“.

Die Zählung der Temperatur von  $-273,09^{\circ}$  oder rund  $-273^{\circ}$  nennt man die absolute Temperaturzählung und  $T$  die absolute Temperatur. Nimmt man die Gültigkeit der Gasgleichung auch bis zu sehr kleinen Werten von  $T$  an (ob dies statthaft ist oder nicht, bleibt übrigens für die praktischen Anwendungen der Gasgleichung irrelevant), so gelangt man zu dem Resultate, daß ein bis zu  $-273^{\circ}$  C. abgekühltes Gas auf die Wände des Gefäßes keinen Druck mehr ausübt; man nennt diesen Punkt den „absoluten Nullpunkt“.

Durch die mechanische Wärmetheorie ist obige Formel mit einer Anzahl der verschiedensten Vorgänge verknüpft, weil man sich der Gasgesetze bediente, um die Verwandlungsfähigkeit der Wärme in äußere Arbeit zu ermitteln (S. 21); in allen thermodynamisch gewonnenen Formeln, in welchen die „absolute Temperatur“ fast immer eine wichtige Rolle spielt, ist demgemäß implizite die Gasgleichung enthalten. Kaum ein empirisches Naturgesetz ist bis jetzt zu ähnlicher Verwendbarkeit gelangt wie das durch die Gasgleichung ausgedrückte.

**Energieinhalt eines Gases.** Wenn man zwischen zwei Gefäßen, welche ein gleiches Gas, aber von verschiedenem Druck, enthalten, eine Verbindung herstellt, so daß eine bloße Ausgleichung des Druckes, also keine Leistung äußerer Arbeit, stattfindet, so wird bei diesem Vorgange Wärme weder entwickelt noch absorbiert (Gay-Lussac, Joule, Thomson); das gleiche Resultat erhält man, wenn das eine Gefäß leergepumpt ist.

In der Sprache der Thermodynamik drückt man dies Resultat am einfachsten so aus: der Energieinhalt eines Gases ist von seinem Volumen unabhängig.

Läßt man zwei Gefäße, die zwei verschiedene Gase enthalten, miteinander kommunizieren, so beginnen die beiden Gase ineinander zu diffundieren, und der schließliche Zustand besteht in einem völligen Ausgleich des Unterschiedes der Zusammensetzung. Auch bei diesem Vorgange, also der Vermischung zweier Gase, beobachtet man keine Entwicklung oder Absorption von Wärme, vorausgesetzt natürlich, daß keine chemische Einwirkung stattfindet; der Energiegehalt eines Gasgemisches ist somit gleich der Summe der Energieinhalte der Bestandteile.

Diese Sätze sind für die Thermodynamik der Gase von fundamentaler Wichtigkeit; ihre Gültigkeit charakterisiert nebst den oben besprochenen Gesetzen die idealen Gase, und gleich jenen werden sie um so ungenauer, je niedriger die Temperatur und je höher der Druck der untersuchten Gase ist.

**Spezifische Wärme der Gase.** Die Erfahrung hat gelehrt, daß die Wärmemenge, welche man einer bestimmten Gewichtsmenge eines Gases zuführen muß, um seine Temperatur um  $1^{\circ}$  zu steigern, verschieden ist, je nachdem man die Erwärmung bei konstantem Druck oder bei konstantem Volumen vor sich gehen läßt; im ersteren Falle wächst in-

folge der Temperatursteigerung nach den Gasgesetzen (S. 47) das Volum, im letzteren der Druck der Gasmasse um  $\frac{1}{273}$  des Betrages, welchen jene Größen bei 0° besitzen.

Man hat demgemäß zu unterscheiden zwischen der spezifischen Wärme eines Gases bei konstantem Druck und derjenigen bei konstantem Volum. Wenn es sich um ideale Gase handelt, so ist die Differenz beider Molekularwärmen (vgl. w. u.)

$$C_p - C_v = 1,985,$$

wobei die Molekularwärmen, d. h. die auf ein Mol bezogenen Wärmekapazitäten,

$$C_p = M c_p, \quad C_v = M c_v$$

zu setzen sind.

Die Molekularwärme bei konstantem Druck kann nach folgenden Methoden ermittelt werden:

1. Das direkteste der gewöhnlichen Mischungs-methode nachgebildete Verfahren besteht darin, daß man erwärmte Gase durch ein vom Wasser eines Kalorimeters umspültes Schlangenrohr leitet und so die Wärmemenge bestimmt, welche sie bei der Abkühlung abgeben; nach dieser Methode arbeiteten zuerst Delaroché und Bérard (1811), sodann in größerem Umfange Regnault (1853) und E. Wiedemann (1876), welcher besonders den Einfluß der Temperatur auf die spezifische Wärme der Gase ins Auge faßte. Für höhere Temperaturen wurde dies Verfahren in den letzten Jahren von Holborn und Henning (1907) ausgebildet.

2. Ein Gasstrom wird durch einen elektrisch geheizten Platindraht erwärmt und die Temperatursteigerung durch die Widerstandszunahme eines zweiten Drahtes gemessen; aus der so ermittelten Temperaturerhöhung, der Strömungsgeschwindigkeit und der zugeführten elektrischen Energie ergibt sich die Molekularwärme (Callendar, Swann 1909, Scheel und Heuse 1911).

Zur Messung von  $C_v$  kann man

1. das betreffende Gas in ein Gefäß einschließen, auf eine gemessene Temperatur erwärmen und sodann durch Eintauchen in ein Kalorimeter abkühlen; der Versuch einer genauen Bestimmung scheidet aber leicht an dem Umstande, daß von der Wärmekapazität des Systems die des Gefäßes selber abgezogen werden muß, um die der eingeschlossenen Gasmasse zu erhalten, und daß die des Gefäßes viel größer als letztere ist; bei nicht zu verdünnten Gasen konnte Joly (1894) die Schwierigkeiten überwinden. Recht genau wird diese Methode, wenn man bei tiefen Temperaturen arbeitet, woselbst die Wärmekapazität der Gefäße sehr klein gemacht werden kann, und wenn man ferner das in einem Vakuum befindliche Gefäß elektrisch heizt (Eucken 1912).

2. Besonders für sehr hohe Temperaturen brauchbar ist eine bereits von Bunsen (1867) benutzte Methode, wonach z. B. Knallgas mit Zusatz verschiedener indifferenten Gase in einer geschlossenen Bombe zur



Explosion gebracht und der Maximaldruck der Explosion gemessen wird. Aus letzterem kann man die maximale Temperatur berechnen und, da die bei der Explosion entwickelte Wärmemenge aus den thermochemischen Daten bekannt ist, so ergibt sich gleichzeitig die *Wärmekapazität* des Gasgemisches. Wegen der an die Wände des Explosionsgefäßes abgegebenen Wärmemenge, die übrigens wegen des schnellen Verlaufes des Vorganges unbeträchtlich ist, wird eine Korrektur angebracht, deren Betrag entweder aus der durch die Abnahme des Druckes nach der Explosion bestimmten Abkühlungsgeschwindigkeit berechnet oder aber durch Anwendung von verschieden großen Rezipienten auch ziemlich sicher experimentell bestimmt werden kann.

Nach dieser Methode arbeiteten Berthelot und Vieille, Mallard und Le Chatelier und in neuerer Zeit besonders A. Langen (1903). Doch zeigte Pier auf Grund sehr eingehender Arbeiten<sup>1)</sup>, daß bei allen früheren Versuchen der Maximaldruck wegen der Trägheit der benutzten Manometer zu klein gefunden worden war; durch Anwendung einer Membran von hoher Schwingungszahl, deren Ausbauchung mit Hilfe eines kleinen und daher fast trägheitslosen Spiegels photographisch registriert wurde, gelang es, den wahren Druckverlauf bei der Explosion und speziell den Maximaldruck mit großer Genauigkeit zu messen und so die spezifischen Wärmen zahlreicher Gase bis zu sehr hohen Temperaturen (etwa 3000°) zu ermitteln. Die Methode von Pier wurde dann noch weiter verfeinert durch Bjerrum<sup>2)</sup> und Siegel<sup>3)</sup>.

3. Eine gewisse Aehnlichkeit mit obiger Methode besitzt folgendes, vom Verfasser angegebenes und von F. Voller (Dissertation Berlin 1908) ausgearbeitetes Verfahren: eine abgeschlossene Gasmasse wird elektrisch durch einen dünnen Platindraht erwärmt und die dadurch hervorgerufene Drucksteigerung manometrisch (photographisch) registriert. Die hieraus abzuleitende Temperatursteigerung und die zugeführte elektrische Energie geben die Wärmekapazität der Gasmasse. —

Schließlich gibt es noch eine weitere Reihe von Methoden, bei denen

$$k = \frac{C_p}{C_v},$$

d. h. das Verhältnis der beiden Molekularwärmen gemessen wird; durch Kombination mit

$$C_p - C_v = 1,985$$

erhält man dann  $C_p$  und  $C_v$  einzeln (vgl. den nächstfolgenden Abschnitt).

Auf die mit den angegebenen Methoden gewonnenen Resultate werden wir im Buch II, Kap. 2 „Kinetische Theorie“ näher zurückkommen.

**Thermodynamik der Gase; erster Hauptsatz.** Nachdem wir in den vorangehenden Abschnitten uns mit den wichtigsten *Erfahrungssatzen* bekannt gemacht haben, zu deren Kenntnis das experi-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie 1909, S. 537, 1910, S. 897.

<sup>2)</sup> Zeitschr. physikal. Chem. 79. 513 (1912).

<sup>3)</sup> Ibid. 87. 641 (1914).

mentelle Studium des Verhaltens der Gase geführt hat, wollen wir sie nunmehr vom Standpunkte der Thermodynamik betrachten, was zu ihrer Erweiterung und Vertiefung führen wird.

Das Gesetz von der Erhaltung der Energie (S. 8) verlangt, daß die Aenderung der Gesamtenergie, welche ein System durch einen beliebigen Vorgang erfährt, von dem Wege unabhängig ist, auf welchem es von dem einen in den anderen Zustand übergeht; betrachten wir also ein Mol eines beliebigen Gases, eingeschlossen in ein Gefäß vom Volum  $v$ , welches mit einem zweiten Gefäß vom Volum  $v'$  zur Kommunikation gebracht werden kann, und denken wir uns, daß dies System auf folgenden beiden Wegen vom gleichen Anfangszustand zum gleichen Endzustand übergeht. Einmal werde das Mol, das anfänglich das Volum  $v$  einnimmt, um  $1^\circ$  erwärmt und hierauf die Kommunikation zwischen den beiden Gefäßen hergestellt; ein zweites Mal werde zuerst die Kommunikation hergestellt und hierauf das Mol, das also nunmehr das Volum  $v + v'$  einnimmt, um  $1^\circ$  erwärmt. In beiden Fällen ist das Ueberströmen des Gases aus dem gaserfüllten zum leeren Ballon mit keiner Energieänderung — weder Leistung äußerer Arbeit noch Wärmeentwicklung — verknüpft, weil der Energieinhalt eines Gases vom Volumen unabhängig ist (S. 51), und in beiden Fällen besteht also die Energieänderung lediglich in der Wärme, die wir hinzufügen mußten, um die Temperatur des Gases um  $1^\circ$  zu steigern. Diese Wärmemenge ist nun aber in beiden Fällen der Molekularwärme des Gases bei konstantem Volumen gleich, und der Unterschied ist nur der, daß das eine Mal das Mol bei der Erwärmung das Volumen  $v$ , das zweite Mal das Volum  $v + v'$  einnimmt. Beide Wärmemengen müssen einander gleich sein, d. h. die Molekularwärme (und natürlich auch die spezifische Wärme) eines idealen Gases bei konstantem Volum ist unabhängig von dem Volum, bei dem wir die Erwärmung vornehmen.

Wenn ein Mol eines idealen Gases vom Volum  $v$  auf das Volum  $v + v'$  dadurch gebracht wird, daß ein Ballon vom Volum  $v$ , der das Gas enthält, mit einem leergepumpten Ballon vom Volum  $v'$  in Verbindung gesetzt wird, so findet zwar keine Aenderung der Gesamtenergie statt, wohl aber, wie bei jedem von selbst verlaufenden Vorgang, eine Abnahme der freien Energie, und er kann daher zur Leistung äußerer Arbeit verwendet werden. Es handelt sich nur darum, einen Mechanismus ausfindig zu machen, mittels dessen man die maximale Arbeit gewinnen kann, was ja für die Anwendung des zweiten Wärmesatzes notwendig ist.

Ein solcher Mechanismus bietet sich in diesem Falle sehr einfach dar; ein Zylinder, der auf der einen Seite durch eine feste Wand, auf der anderen durch einen luftdicht verschiebbaren Stempel verschlossen ist, genügt unseren Anforderungen. Wenn wir den Stempel heben, so leistet das eingeschlossene Gas Arbeit, weil es auf den Stempel von innen drückt; senken wir ihn, so müssen wir den Gasdruck überwinden. Wenn der Zylinder nur genügende Ausdehnung besitzt, so können wir die eingeschlossene Gasmasse auf jedes beliebige Volum bringen, und daß wir die maximale Arbeit, die bei ihrer Ausdehnung zu gewinnen ist,

auch tatsächlich mittels dieser Vorrichtung erhalten, erkennen wir eben daraus, daß wir bei einer Kompression die gleiche Arbeit aufwenden müssen, welche wir bei der entsprechenden Dilatation erhalten, daß also der beschriebene Mechanismus ein „umkehrbarer“ ist.

Wenn ein Gas ohne Leistung äußerer Arbeit sich ausdehnt, so beobachtet man keinen thermischen Effekt; benutzt man aber, z. B. mittels der soeben beschriebenen Vorrichtung, die Expansivkraft eines Gases zur Leistung äußerer Arbeit, so muß das Gas die äquivalente Menge Energie verlieren; komprimiert man umgekehrt ein Gas, so muß es um die der Kompressionsarbeit äquivalente Menge an Energie zunehmen. Somit finden wir durch Anwendung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie auf die idealen Gase das Resultat, daß bei Dilatation eines Gases unter Leistung äußerer Arbeit der äquivalente Betrag von Wärme absorbiert, bei Kompression durch Aufwendung äußerer Arbeit hingegen entwickelt wird.

Wir wollen nunmehr ein Mol eines Gases, eingeschlossen in dem oben beschriebenen Zylinder, durch Zufuhr von Wärme um  $1^\circ$  uns erwärmt denken; im allgemeinen wird mit der Temperatur sowohl der vom Gase ausgeübte Druck wie auch das vom Gase eingenommene Volumen variieren; je nach Art der Aenderung dieser Größen wird nun auch die zu einer bestimmten Temperaturerhöhung erforderliche Wärmemenge sich ändern, wie sowohl die Erfahrung als eine Ueberlegung von den durch das Gesetz der Erhaltung der Energie gelieferten Gesichtspunkten aus beweist. Am einfachsten der Betrachtung zugänglich sind aber folgende beiden Grenzfälle: 1. Wir führen dem Mol diejenige Wärmemenge  $C_p$  zu, welche seine Temperatur um  $1^\circ$  erhöht, während wir die Erwärmung so leiten, daß während derselben der Druck konstant bleibt. 2. Wir führen dem Mol eines Gases diejenige Wärmemenge  $C_v$  zu, welche seine Temperatur um  $1^\circ$  erhöht, während wir die Erwärmung so leiten, daß während derselben das Volumen konstant bleibt. Diese Wärmemengen  $C_p$  und  $C_v$  nennt man, wie schon bemerkt, die Molekularwärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen; durch Division mit dem Molekulargewicht des betreffenden Gases erhält man die spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen.

Um die Beziehung zwischen diesen beiden spezifischen Wärmen zu erhalten, erwärmen wir einerseits das Mol, dessen Volumen  $v$  betragen möge, bei konstantem Druck um  $1^\circ$ ; hierzu bedarf es der Zufuhr von  $C_p$  cal. Da das Gas während der Erwärmung sich ausdehnt und zwar den konstant auf ihm lastenden Druck  $p$  überwindet, so wird gleichzeitig eine äußere Arbeit geleistet, die durch das Produkt von Druck und Volumenzunahme gegeben ist und, da ersterer  $p$ , letztere  $\frac{v}{T}$  beträgt, sich zu  $\frac{pv}{T}$  berechnet. Erwärmen wir hingegen das Gas bei konstantem Volumen, so findet keine Leistung äußerer Arbeit statt und es bedarf allein der Zufuhr von  $C_v$  cal. Nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie muß nun

$$C_p - \frac{p v}{T} = C_v,$$

oder wenn wir die Gasgleichung (S. 49)

$$p v = R T$$

damit kombinieren,

$$C_p - R = C_v$$

sein. Die Molekularwärmen drückt man in cal. aus, also müssen wir auch die Größe  $R$  in diesem Maße zählen.

Nun war, wenn wir  $p$  in Atmosphären,  $v$  in Litern ausdrücken,

$$p v = 0,0821 T, \text{ somit } R = 0,0821 \frac{\text{Literatmosphären}}{\text{Celsiusgrad}};$$

die linke Seite der Gleichung, welche ein Produkt von Druck und Volumen darstellt, ist eine Energiegröße, die wir bei Benutzung des obigen Maßsystems in Literatmosphären (S. 13) zählen; um den Uebergang zur cal. zu machen, erinnern wir uns (S. 14), daß

$$1 \text{ Literatmosphäre} = 24,19 \text{ cal.}$$

war, und es wird

$$p v = 0,0821 \times 24,19 T = 1,985 T$$

und somit<sup>1)</sup>

$$R = 1,985 \frac{\text{cal.}}{\text{Celsiusgrad}}.$$

Die Differenz der beiden Molekularwärmen beträgt daher

$$C_p - C_v = 1,985 \frac{\text{cal.}}{\text{Celsiusgrad}}$$

und es wird die Differenz der spezifischen Wärmen

$$c_p - c_v = \frac{1,985}{M}.$$

Da man bei der Umrechnung von Literatmosphären auf die Wärmeinheit der Kenntnis des mechanischen Wärmeäquivalents bedarf, so kann man umgekehrt aus dem Unterschiede der beiden spezifischen Wärmen eines Gases das Wärmeäquivalent ermitteln; dies war bekanntlich der Weg, den J. R. Mayer 1842 einschlug.

Die Beziehung zwischen  $C_p$  und  $C_v$  erhalten wir auch durch die Anwendung der S. 10 abgeleiteten Gleichung

$$C_p - C_v = \left( p - \frac{\partial U}{\partial v} \right) \frac{\partial v}{\partial T},$$

wenn wir sie auf ein Mol eines idealen Gases anwenden und beachten, daß hier

$$\frac{\partial U}{\partial v} = 0, \quad v = \frac{R T}{p}, \quad \frac{\partial v}{\partial T} = \frac{R}{p}$$

zu setzen ist, woraus in der Tat folgt

$$C_p - C_v = R.$$

<sup>1)</sup> Nach S. 13 besitzt zurzeit der Wert  $R = 1,987$  wohl eine größere Wahrscheinlichkeit.

**Verhältnis der spezifischen Wärmen eines Gases.** Die Anwendung des ersten Hauptsatzes auf die idealen Gase hat ferner zu zwei sehr wichtigen experimentellen Methoden geführt, die eine verhältnismäßig genaue Bestimmung des Quotienten

$$k = \frac{C_p}{C_v} = \frac{c_p}{c_v}$$

ermöglichen.

1. Methode von Clément und Desormes. In einem großen Ballon befindet sich das zu untersuchende Gas eingeschlossen unter dem Drucke  $P_1$ , welchen man passend ein wenig größer als den Atmosphärendruck  $P$  wählt. Man öffnet für einen Augenblick den Ballon, so daß der Druck im Innern des Gefäßes auf den Atmosphärendruck sinkt, und verschließt denselben wieder möglichst schnell. Infolge der Dilatation des Gases hat sich dasselbe abgekühlt; es wird also von außen Wärme einströmen und der Druck im Innern des Ballons infolgedessen über den Atmosphärendruck steigen, etwa auf den Wert  $P_2$ .

Wir leiten die Formel für den Fall ab, daß  $P_1$  und demgemäß um so mehr  $P_2$  von  $P$  sehr wenig verschieden sind, so daß, wenn wir

$$\begin{aligned} P_1 &= P + p_1 \\ P_2 &= P + p_2 \end{aligned}$$

setzen,  $p_1$  und  $p_2$  im Vergleich zu  $P$  sehr kleine Größen sind, eine Voraussetzung, welche bei der praktischen Ausführung des Versuchs realisiert werden muß.

Wenn  $V$  das Volumen des Ballons bedeutet, so ist bei der Öffnung desselben eine unter dem Atmosphärendruck  $P$  das Volumen  $V \times \frac{p_1 - p_2}{P}$  erfüllende Quantität des Gases entwichen, welches demgemäß gegen den Atmosphärendruck die Arbeit  $V(p_1 - p_2)$  geleistet hat. Dieser Arbeitsgröße entsprach die Abkühlung des Gases infolge der Ausströmung; unter der Annahme, daß die im Moment des Ausströmens dem Gase von außen zugeführte Wärmemenge verschwindend sei oder, wie man sagt, die Dilatation „adiabatisch“ erfolgt, berechnet sich die Abkühlung  $t$ , um welche das Gas unter die Versuchstemperatur  $T$  heruntersank, aus der Beziehung:

$$\frac{t}{T} = \frac{p_2}{P},$$

weil bei der wieder erfolgten Erwärmung von  $T - t$  auf  $T$ , welche nach Schließung des Ballons durch die von außen einströmende Wärme hervorgebracht wurde, der Druck des Gases von  $P$  auf  $P + p_2$  stieg. Diese Erwärmung geschah bei konstant erhaltenem Volumen; da im Ballon  $n = \frac{PV}{RT}$  g-Molekeln (S. 50) enthalten waren, so entsprach sie der Zufuhr von

$$t \frac{PV}{RT} C_v = \frac{p_2 V}{R} C_v \text{ cal.}$$

und muß der oben berechneten, vom Gase geleisteten Arbeit gleich sein, wenn wir letztere ebenfalls in kalorischem Maße messen:

$$p_1 - p_2 = \frac{p_2}{R} C_v.$$

Diese Gleichung kann zur experimentellen Bestimmung von  $C_v$  dienen; multiplizieren wir sie mit der früher (S. 56) abgeleiteten

$$C_p - C_v = R,$$

so wird

$$k = \frac{C_p}{C_v} = \frac{p_1}{p_1 - p_2}.$$

Infolge des unvermeidlichen Umstandes, daß bereits während des Ausströmens das sich abkühlende Gas den Gefäßwänden Wärme entzieht, wird die Abkühlung  $t$  und demgemäß auch der für  $p_2$  gefundene Wert, also auch  $k$  selber zu klein ausfallen; man drückt jedoch die Fehlerquelle auf ein Minimum herab, wenn man mit möglichst großen Ballons und möglichst kleinen Druckdifferenzen operiert.

Auf diesem resp. einem nur wenig modifizierten Wege ist von Röntgen (1870) für trockene Luft  $k = 1,4053$ , von Lummer und Pringsheim (1898)  $k = 1,4023$ , von Makower (1903) 1,402, von Moody (1912) 1,4021, von Partington<sup>1)</sup> (1913) 1,4032 gefunden worden; der Wert  $k = 1,403$  dürfte der Wahrheit sehr nahe kommen.

2. Bestimmung mit Hilfe der Schallgeschwindigkeit (Dulong; Kundt). Nach einer von Laplace zuerst abgeleiteten Formel ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles  $u$  durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$u = \sqrt{\frac{p}{d} k},$$

worin  $d$  die Dichte des betreffenden Gases bedeutet. Das Verhältnis der Schallgeschwindigkeit zweier Gase  $u_1$  und  $u_2$ , mit den Dichten  $d_1$  und  $d_2$ , beträgt also, gemessen unter gleichen Bedingungen des Drucks.

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{k_1 d_2}{k_2 d_1}},$$

oder, indem wir die Dichten der Gase durch die ihnen bei gleicher Temperatur proportionalen Molekulargewichte ersetzen<sup>2)</sup>,

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{k_1 M_2}{k_2 M_1}}.$$

Das Verhältnis zweier Schallgeschwindigkeiten ist nun nach einer von Kundt<sup>3)</sup> angegebenen Methode einer genauen Messung zugänglich. Bringt man durch Anreiben mittels eines schwach angefeuchteten Tuches

<sup>1)</sup> Literatur siehe bei Partington, *Physik. Zeitschr.* **14.** 969 (1913).

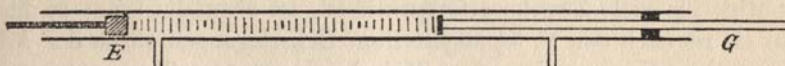
<sup>2)</sup> Da Druck und Dichte einander proportional sind, so ist die Schallgeschwindigkeit unabhängig vom Druck; es ist in obiger Formel also nur Gleichheit der Temperatur vorausgesetzt.

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. **127.** 497 (1866), **135.** 337 u. 527 (1868).

den in seiner Mitte eingeklemmten Glasstab  $G$  (cf. Fig. 2) zum Ansprechen seines Longitudinaltons, so wird die in dem Glasrohr befindliche Luftart in stehende Wellen geraten, welche durch in letzteres eingeführten feinen Staub (Korkpulver, Kieselsäure od. dgl.) dem Auge sichtbar und der direkten Messung zugänglich gemacht werden. Durch Verschieben des das andere Ende des Rohres absperrenden Verschlusses  $E$  findet man leicht den Punkt, wo die stehenden Wellen sich am schärfsten abzeichnen; die Messung der Abstände  $l$  zweier Knotenpunkte lieferte eine der Schallgeschwindigkeit der im Rohre befindlichen Luftart proportionale Größe.

Das Verhältnis der spezifischen Wärmen für ein beliebiges Gas vom

Fig. 2.



Molekulargewichte  $M$  ergibt sich also aus der gleichen, für atmosphärische Luft bestimmten Größe (1,403) zu

$$k = 1,403 \frac{M \cdot l_1^2}{29,0 l_2^2},$$

wenn  $l_1$  und  $l_2$  die für das betreffende Gas und für Luft unter gleichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes gemessenen Knotenabstände bedeuten; anstatt  $\frac{M}{29,0}$  kann man auch die Dampfdichte einsetzen.

Eine wesentliche, von Behn und Geiger<sup>1)</sup> angegebene Verbesserung besteht darin, daß man den Stab  $G$  in Fig. 2 durch ein beiderseitig geschlossenes Glasrohr ersetzt, welches das zu untersuchende Gas enthält; durch Ankitten kleiner Metallscheiben variiert man die Schwingungszahl des Rohrs so lange, bis eine gute Ausbildung der Staubfiguren im Innern des Rohrs erfolgt, und mißt dann zugleich die Abstände zweier Knotenpunkte im weiteren mit Luft gefüllten Rohre. Man kann insbesondere, wie Keutel<sup>2)</sup> gezeigt hat, sehr leicht das betreffende Gas bei verschiedenen Dichten untersuchen und so die Extrapolation auf große Verdünnung vornehmen, die für die exakte Gültigkeit der obigen Formeln zum Teil nötig ist und zugleich zu der theoretisch besonders wichtigen Molekularwärme im idealen Gaszustande führt.

**Thermodynamik der Gase; zweiter Hauptsatz.** Die Anwendung des zweiten Hauptsatzes wird uns in diesem Falle zwar nichts Neues lehren, weil wir ja aus dem Verhalten eines idealen Gases gegenüber Druck und Temperatur die quantitative Seite dieses Wärmesatzes ableiteten, nachdem wir erkannt hatten, daß man die an einem speziellen

<sup>1)</sup> Verhandl. d. Physik. Ges. 9. 657 (1907).

<sup>2)</sup> Dissertation Berlin 1910; in dieser Arbeit findet sich zugleich eine kritische Zusammenstellung der Methoden zur Bestimmung von Molekularwärmen.

Systeme gemachten Erfahrungen ohne weiteres verallgemeinern darf; immerhin ist es belehrend, den umgekehrten Weg zu wandeln und sich davon zu überzeugen, wie die allgemeine Gleichung

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

hier zu handhaben ist.

Der Vorgang, den wir betrachten wollen, sei das Ueberströmen eines Gases aus einem mit Luft erfüllten in einen luftleeren Raum, und zwar wachse das Volumen eines Mols (*g*-Molekel) von  $v_1$  auf  $v_2$ ; die Aenderung der Gesamtenergie ist gleich Null (S. 51).

$$U = 0;$$

die bei dem Vorgange zu gewinnende maximale äußere Arbeit  $A$ , deren Kenntnis für viele Zwecke erforderlich ist, ist ebenfalls leicht zu finden, denn sie ist nach den S. 54 angestellten Ueberlegungen gleich der Arbeit, deren es zur Kompression eines Mols bei konstanter Temperatur von  $v_2$  auf  $v_1$  bedarf.

Verringern wir das Volumen  $v$  eines Gases vom Drucke  $p$  um  $dv$ , so muß hierbei die Arbeit  $p dv$  geleistet werden; verringern wir das Volumen  $v_2$  eines Mols eines beliebigen Gases auf  $v_1$ , so ist demgemäß die Arbeit  $\int_{v_1}^{v_2} p dv$  aufzuwenden. Beachten wir, daß

$$p v = R T,$$

so wird

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv = R T \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = R T \ln \frac{v_2}{v_1},$$

wo  $\ln$  den natürlichen Logarithmus bedeutet. Beträgt der Druck des Mols bei den Volumina  $v_1$  und  $v_2$  bzw.  $p_1$  und  $p_2$ , so ist nach dem Gesetz von Boyle - Mariotte

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1}{p_2}.$$

und somit ist  $A$  gleichzeitig

$$A = R T \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Die maximale äußere Arbeit, die bei der Volumzunahme eines Mols eines idealen Gases von  $v_1$  auf  $v_2$  zu gewinnen ist, oder, wie wir sie auch bezeichnen, die mit diesem Vorgange verknüpfte Abnahme der freien Energie, ist somit

1. nur abhängig von dem Verhältnis des anfänglichen zum schließlichen Volumen bzw. Drucke, unabhängig vom absoluten Betrage beider Größen;

2. der absoluten Temperatur proportional;

3. für die verschiedenen Gase gleich groß.

Zur Kompression von  $n$  Molekülen bedarf es natürlich der  $n$ -fachen



Arbeit. Wählen wir als Einheit der Arbeit diejenige, welche geleistet wird, wenn der Druck einer Atmosphäre während einer Volumzunahme um ein Liter wirksam ist, so wird nach dem Früheren (S. 50)

$$A = 0,0821 T \ln \frac{v_2}{v_1} = 0,0821 T \ln \frac{p_1}{p_2} \text{ Literatmosphären.}$$

Wählen wir hingegen als Einheit der Arbeit, wie vielfach üblich, diejenige, welche geleistet wird, wenn wir ein Gramm um einen Zentimeter gegen die Richtung der Erdanziehung heben, so ist zu beachten, daß der Druck einer Atmosphäre, d. h. einer Quecksilbersäule von 76 cm Höhe, pro Quadratdezimeter

$$100 \times 76 \times 13,596 = 103\,330 \text{ g-Gewicht}$$

beträgt, daß daher, wenn dieser Druck das Volumen eines Liters überwindet, obiger Kraft also um die Länge von 10 cm entgegenwirkt,  $A$  den Wert annimmt:

$$A = 84800 T \ln \frac{v_2}{v_1} \text{ cmg.}$$

Um schließlich  $A$  in unserem üblichen Energiemaß, der cal., zu erhalten, müssen wir letzteren Ausdruck durch das mechanische Wärmeäquivalent dividieren:

$$A = \frac{84800}{42720} T \ln \frac{v_2}{v_1} = 1,985 T \ln \frac{v_2}{v_1} \text{ cal.}$$

Beachten wir nun, daß

$$U = 0, \quad A = R T \ln \frac{v_2}{v_1}, \quad \frac{dA}{dT} = R \ln \frac{v_2}{v_1},$$

so wird die Gleichung des zweiten Hauptsatzes

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

in diesem Falle zur Identität.

**Verhalten der Gase bei höherem Druck.** Operiert man mit stark komprimierten Gasen, so sind die Gesetze, welche wir bisher kennen gelernt haben, nur mit Vorsicht anzuwenden und verlieren bei sehr hohen Drucken, also bei relativ großer Dichte, sogar völlig ihre Gültigkeit; geringe Konzentration, also Verteilung der gasförmigen Materie auf ein großes Volumen, bildet eben die Vorbedingung für das einfache und regelmäßige Verhalten der idealen Gase.

Die Kompressibilität stark komprimierter Gase ist von *Natterer*, *Regnault*, *Cailletet*, *Andrews* und besonders eingehend in neuerer Zeit von *Amagat* untersucht worden; da das Verhalten stark komprimierter Gase den Anlaß zu höchst wichtigen molekular-theoretischen Untersuchungen gegeben hat, so wird im zweiten Buche hierauf ausführlicher zurückzukommen sein. Hier folge nur noch eine von *Amagat*<sup>1)</sup> mit Stickstoff bei 22° ausgeführte Beobachtungsreihe:

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. (5) 19. 345 (1880).

$p$ in Atm.	$p v$	$p$ in Atm.	$p v$
1,00	1,0000	126,90	1,0015
27,29	0,9894	168,81	1,0255
46,50	0,9876	208,64	1,0520
62,03	0,9858	251,13	1,0815
73,00	0,9868	290,93	1,1218
80,58	0,9875	332,04	1,1625
90,98	0,9893	373,30	1,2070
109,17	0,9940	430,77	1,2696

Die Kompressibilität ist anfänglich größer, als dem Boyle-Mariotteschen Gesetze entspricht, erreicht ein Maximum, um dann stark abzunehmen; bei ca. 124 Atmosphären nimmt  $p v$  vorübergehend wieder den normalen Wert an. Dies Verhalten ist bei tieferen Temperaturen allgemein; erheblich oberhalb der kritischen Temperatur wächst  $p v$  von Anfang an mit steigendem Druck.

Die thermodynamische Behandlung stark komprimierter Gase bietet entsprechende Komplikationen; betrachten wir wieder die Ausdehnung eines Mols eines Gases vom Volumen  $v_1$  auf  $v_2$ , so ist bei Anwendung der Gleichung

$$A - U = T \frac{dA}{dT} \quad . . . . . (1)$$

zunächst zu beachten, daß  $U$ , die Wärmeentwicklung bei Ausdehnung ohne äußere Arbeit, nunmehr nicht gleich Null sein, sondern einen gewissen nicht unbeträchtlichen und zwar (nach Analogie der Verdampfungswärme) meistens negativen Wert besitzen wird;  $A$  ist wieder gegeben durch das Integral

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv, \quad . . . . . (2)$$

zu dessen Berechnung man  $p$  als Funktion von  $v$  im gegebenen Falle experimentell zu bestimmen hat. Schließlich liefert der erste Hauptsatz für die Änderung von  $U$  mit der Temperatur (S. 10)

$$\frac{dU}{dT} = C_{v_1} - C_{v_2}, \quad . . . . . (3)$$

worin  $C_v$  die Molekularwärme beim Volumen  $v$  bezeichnet. Differentiation von (1) oder auch direkte Anwendung der S. 26 entwickelten Gleichung liefert

$$\frac{\partial Q}{\partial v} = T \frac{\partial p}{\partial T}, \quad . . . . . (4)$$

worin  $Q = A - U$  die bei isothermer Ausdehnung unter Arbeitsleistung absorbierte Wärme bedeutet. Gleichung (3) können wir auch in der Form

$$\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial v} = - \frac{\partial C_v}{\partial v} \quad . . . . . (3a)$$

schreiben, indem wir  $v_2 - v_1$  sehr klein annehmen; nun ist

$$\frac{\partial Q}{\partial v} = \frac{\partial (A - U)}{\partial v} = p - \frac{\partial U}{\partial v}$$

oder mit (4) kombiniert

$$\frac{\partial U}{\partial v} = p - T \frac{\partial p}{\partial T} \quad . . . . . (5)$$

und nach  $T$  differenziert

$$\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial T} = -T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2},$$

oder mit Hilfe von (3 a)

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \dots \dots \dots (6)$$

Schließlich liefert die S. 10 entwickelte Gleichung, da  $U$  hier die nach außen abgegebene Wärme ist,

$$C_p - C_v = \left( p - \frac{\partial U}{\partial v} \right) \frac{\partial v}{\partial T}$$

mit Berücksichtigung von (5)

$$C_p - C_v = T \frac{\partial p}{\partial T} \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \dots \dots \dots (7)$$

Nun ist

$$dp = \frac{\partial p}{\partial v} dv + \frac{\partial p}{\partial T} dT,$$

und für konstanten Druck

$$0 = \frac{\partial p}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial T} + \frac{\partial p}{\partial T}.$$

Dies gibt in (7) eingesetzt:

$$C_p - C_v = -T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)^2 \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right) = \frac{T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)^2}{\left( -\frac{\partial v}{\partial p} \right)} \dots \dots \dots (8)$$

Nach Definition ist der kubische Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha = \frac{\partial v}{\partial T} \frac{1}{v_0},$$

wo  $v_0$  das Volumen bei  $0^\circ$  C., und der Kompressibilitätskoeffizient

$$\kappa = -\frac{\partial v}{\partial p} \frac{1}{v_0}.$$

So folgt aus (8):

$$C_p - C_v = T \cdot \frac{\left( \frac{\partial v}{\partial T} \frac{1}{v_0} \right)^2 v_0^2}{\left( -\frac{\partial v}{\partial p} \frac{1}{v_0} \right) v_0} = \frac{T \alpha^2 v_0}{\kappa} \dots \dots \dots (9)$$

Wenn auch Anwendungen dieser Gleichungen bisher nur vereinzelt vorliegen<sup>1)</sup>, so kann doch nicht bezweifelt werden, daß sie zur Prüfung und Erweiterung von an stark komprimierten Gasen angestellten Experimentaluntersuchungen von hohem Werte sind. — Es sei übrigens betont, daß dieselben Gleichungen für die Kompression homogener, flüssiger oder fester Körper gültig sind.

## II. Kapitel.

### Der flüssige Aggregatzustand.

**Allgemeine Eigenschaften der Flüssigkeiten.** Verkleinert man durch Erhöhung des äußeren Druckes das einer bestimmten Menge eines einheitlichen Gases zur Verfügung stehende Volum, so steigt der von dem Gase auf die Wände der Umhüllung ausgeübte Druck fortwährend mit der Volumverringernug; operiert man bei einer genügend tief liegen-

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Margules, Wiener Sitzungsber. 97. 1385 (1888), und besonders Amagat, Journ. de Phys. (3) 5. 114 (1896).

den Temperatur, so tritt plötzlich der Fall ein, daß bei einer weiteren Volumverminderung der Druck keine Zunahme erfährt, sondern konstant bleibt. Gleichzeitig beobachtet man, daß die im Gefäße enthaltene Materie, obwohl noch in allen Punkten von gleicher Zusammensetzung, seinen Inhalt in zweifacher, durch Dichte, Lichtbrechungsvermögen usw. unterschiedener Form erfüllt; aus dem gasförmigen Aggregatzustande ist die Substanz teilweise in einen solchen *g r ö ß e r e r K o n d e n s a t i o n* übergegangen. Doch ist die Fähigkeit des Stoffes, gleichzeitig und nebeneinander in zwei Formen zu existieren, an ganz bestimmte Bedingungen der Temperatur und des äußeren Druckes geknüpft, indem jeder Temperatur ein einziger Druck, der sogenannte „*D a m p f d r u c k*“ (auch Dampftension, Maximalspannung usw. genannt) entspricht, bei welchem Gas und kondensierte Form nebeneinander existieren können oder, wie man sagt, „*miteinander im Gleichgewichte sich befinden*“. Verkleinern wir diesen äußeren Druck, so geht die gesamte Substanzmenge in den gasförmigen, vergrößern wir ihn, in den kondensierten Aggregatzustand über. Ist alles Gas bei konstantem Drucke kondensiert, so beobachtet man qualitativ bei weiterer Drucksteigerung wieder die gleichen Erscheinungen wie vor Beginn der Kondensation; einer fortgesetzten Volumverkleinerung entspricht eine weitere Zunahme des Druckes, der jener entgegenwirkt; nur sind die Volumverringernngen, die einer gleichen prozentischen Erhöhung des Druckes entsprechen, jetzt viel geringer als vor der Kondensation.

Es vermag nun je nach der Natur des Gases bei obiger Versuchsanordnung die Materie in zweifacher, wesentlich voneinander verschiedener Form sich zu kondensieren; sie erscheint entweder, dem Einfluß äußerer Kräfte, speziell der Schwere entzogen, in Kugelgestalt oder in von Ebenen begrenzten Formen als Kristall. Im ersten Falle nennen wir die Substanz *flüssig*, im zweiten *fest*. Der flüssige Aggregatzustand teilt mit dem gasförmigen die relativ leichte Verschiebbarkeit der Teilchen; doch ist die Arbeit, welche bei ihrer gegenseitigen Verschiebung, gemessen durch die „*i n n e r e R e i b u n g*“, geleistet werden muß und in Gestalt von Wärme erscheint, im flüssigen Zustande immerhin sehr viel bedeutender als im gasförmigen. Es ist aber nicht zutreffend, als das dem flüssigen und gasförmigen gegenüber dem festen Aggregatzustande Gemeinsame den Mangel des Bestrebens, eine bestimmte Form anzunehmen, hinzustellen; vielmehr formt sich eine sich selbst überlassene (etwa in einer zweiten Flüssigkeit von gleicher Dichte suspendierte und so der Wirkung der Schwere entzogene) Flüssigkeit infolge der in ihr wirksamen Kräfte — wir werden sie alsbald als Oberflächenspannung näher kennen lernen — in scharfer Begrenzung zur Kugel. — Auf die besonderen Eigentümlichkeiten des festen Aggregatzustandes werden wir im folgenden Kapitel zu sprechen kommen.

**Die Oberflächenspannung.** Das den flüssigen Aggregatzustand charakterisierende Bestreben, sich selbst überlassen Kugelgestalt anzunehmen, unter allen Umständen jedoch die freie Oberfläche auf ein

Minimum zu reduzieren, läßt sich in anschaulicher Weise nach dem Vorgehen von Young (1804) dahin deuten, daß an der freien Oberfläche von Flüssigkeiten gewisse eigentümliche Kräfte tätig sind. Es verhält sich nämlich die Oberflächenschicht wie ein gedehntes, elastisches Häutchen, welches sich zu kontrahieren strebt; die Kraft, welche senkrecht zu einem Schnitte von 1 cm Länge an der freien Oberfläche angreift, nennt man die „Oberflächenspannung“. Ein Streifenchen Oberflächenschicht Wasser von der Breite eines Zentimeters strebt z. B. mit der Kraft von 0,082 g-Gewicht gleichsam einzuschrumpfen. Im Gegensatz zu dem Verhalten eines elastischen Häutchens ist diese Kraft bei unveränderter Temperatur natürlich unveränderlich, unbeschadet einer Vergrößerung oder Verkleinerung der Oberfläche.

Die absolute Größe der Oberflächenspannung  $\gamma$  ist auf mehrfache Weise einer direkten Messung fähig: taucht man z. B. eine von der Flüssigkeit benetzte zylindrische Röhre vom Radius  $\nu$  vertikal in ihre Oberfläche hinein, so wirkt die Oberflächenspannung in einem senkrecht zur Röhre gelegten Schnitte mit der Kraft: Länge des Schnittes  $\times$  Oberflächenspannung  $= 2 \pi \nu \cdot \gamma$ . Diese Kraft wird die Flüssigkeit in der Röhre bis zu solcher Höhe emporheben, daß die Wirkung der Schwere sie gerade kompensiert. Es wird somit

$$2 \pi \nu \gamma = \nu^2 \pi h s,$$

wenn  $h$  die Höhe der Flüssigkeitssäule und  $s$  das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bedeuten, der rechtsstehende Ausdruck somit das Gewicht der gehobenen Flüssigkeit repräsentiert. Es folgt so die Oberflächenspannung

$$\gamma = \frac{1}{2} h \nu s$$

in lauter direkt bestimmbaren Größen ausgedrückt.

**Dampfspannung und Verdampfungswärme.** Bringen wir eine einheitliche Flüssigkeit in ein Vakuum, so findet Verdampfung statt, bis der Druck des entstandenen Gases einen bestimmten Maximalwert, nämlich den der Dampfspannung entsprechenden, erreicht hat. Dieser Druck wächst mit der Temperatur und zwar fast immer sehr rapide. — Ist ein fremdes (indifferentes) Gas zugegen, so findet Verdampfung in gleicher Weise statt, d. h. bis nunmehr der Partialdruck des entstandenen Dampfes dem Dampfdruck gleich geworden ist (Gesetz von Dalton).

Der Uebergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand unter dem Drucke des gesättigten Dampfes ist mit sehr bedeutender Energieänderung verknüpft; einmal wird hierbei äußere Arbeit geleistet, zweitens Wärme von außen aufgenommen. Es sei in einem Kolben, in dem ein Stempel gasdicht verschiebbar ist, eine einheitliche Flüssigkeit, bei der also der entwickelte Dampf gleiche Zusammensetzung besitzt wie sie selber, eingeschlossen; der Dampfdruck, den sie bei der betreffenden

Temperatur  $T$  (in absoluter Zählung) ausübt, betrage  $p$ . Wir heben den Stempel nun so weit, daß eine  $g$ -Molekel (ein Mol) der Substanz in den Gaszustand übergeht; erfüllt sie als Flüssigkeit das Volumen  $v'$ , als Gas unter dem Drucke  $p$  das Volum  $v$ , so wird bei ihrer Verflüchtigung die äußere Arbeit  $p(v - v')$  geleistet. Ist  $p$  nicht zu groß, so wird einerseits  $v'$  nur einen sehr kleinen, gänzlich zu vernachlässigenden Bruchteil von  $v$  betragen, und zweitens können wir die Gasgleichung in der Form anwenden

$$p v = R T,$$

worin, wie immer, das Volum in Litern und der Druck in Atmosphären gezählt wird. Die äußere Arbeit also, welche bei der Verdampfung eines Mols einer beliebigen Flüssigkeit gewonnen werden kann, beträgt unter diesen Umständen  $0,0821 T$  Literatmosphären oder  $1,985 T$  cal. (S. 56); sie ist unabhängig von der Natur der Flüssigkeit und der absoluten Temperatur proportional.

Zweitens ist die Verdampfung des Mols mit einer Aufnahme von Wärme verknüpft. Die Wärmemenge, welche bei der Verdampfung von 1 g Substanz gebunden wird, heißt die Verdampfungswärme, diejenige, welche bei der Verdampfung eines Mols Substanz gebunden wird, die molekulare Verdampfungswärme. Sie variiert von Substanz zu Substanz; ihre Abhängigkeit von der Temperatur läßt sich nach den thermochemischen Prinzipien (S. 8) aus dem Unterschiede der spezifischen Wärmen von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf in folgender Weise berechnen.

Nach dem eben Besprochenen ist die Abnahme  $U$  der Gesamtenergie bei der Verdampfung eines Mols gleich der geleisteten äußeren Arbeit, vermindert um die dabei aufgenommene Wärmemenge, nämlich die molekulare Verdampfungswärme  $\lambda$ . Nehmen wir an, daß wir die äußere Arbeit aus den Gasgesetzen berechnen dürfen, so wird

$$U = R T - \lambda$$

und demgemäß

$$\frac{dU}{dT} = R - \frac{d\lambda}{dT} = M c - C_v,$$

wenn wir mit  $C_v$  die Molekularwärme des Dampfes bei konstantem Volum und mit  $M c$  die Wärmekapazität eines Mols der Flüssigkeit bezeichnen; indem wir nach S. 56  $C_p - C_v = R$  setzen, wird

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_v + R - M c = C_p - M c$$

oder, wenn  $l$  die gewöhnliche Verdampfungswärme bezeichnet,

$$\frac{dl}{dT} = c_p - c \dots \dots \dots (1)$$

Nun ist in fast allen bisher untersuchten Fällen die spezifische Wärme einer Substanz als Flüssigkeit größer als im Gaszustande; somit n i m m t

die Verdampfungswärme mit steigender Temperatur ab.

Die spezifische Wärme des flüssigen Benzols fand Regnault zwischen 21 und 71° zu 0,436, diejenige des Benzoldampfes berechnet sich für die Mitteltemperatur (46°) zu  $\frac{6,5 + (273 + 46) 0,051}{78} = 0,292$ ; es beträgt also

$$c_p - c = -0,144;$$

in der Tat fanden Griffiths und Marshall (Phil. Mag. [5] 41. 1, 1896) für die Verdampfungswärme des Benzols zwischen 20—50°

$$l = 107,05 - 0,158 t;$$

die Differenz zwischen 0,144 und 0,158 liegt innerhalb der Beobachtungsfehler. — Die spezifische Wärme des flüssigen Wassers bei 100° beträgt 1,01, diejenige des Wasserdampfes (für konstanten Druck) 0,46, somit müßte hiernach die Verdampfungswärme um 1,01 — 0,46 = 0,55 g-cal. pro Grad abnehmen, während Henning (Ann. d. Phys. (4) 21. 849, 1906) diese Abnahme zwischen 90 und 100° zu 0,63 bestimmte. Hier ist jedoch zu bemerken, daß gesättigter Wasserdampf (kleine Drucke ausgenommen) wegen Polymerisierung (Bildung von Doppelmolekülen) von den Gasgesetzen merklich abweicht.

Der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie liefert eine wichtige Beziehung zwischen der Verdampfungswärme und der Aenderung des Dampfdruckes mit der Temperatur; analog wie wir auf S. 60 das Ueberströmen eines Gases in einen luftleeren Raum betrachteten, wollen wir nunmehr auf die Verdampfung eines Gramms Flüssigkeit im Vakuum die Gleichung

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

anwenden; das Volumen, welches der verdampfenden Flüssigkeit zu Verfügung steht, wählen wir gleich der Differenz zwischen den spezifischen Volumina von gesättigtem Dampf  $V$  und Flüssigkeit  $V'$ ; dann wird

$$A = p(V - V'); \quad \frac{dA}{dT} = \frac{dp}{dT}(V - V'); \quad U = p(V - V') - l$$

und somit wird

$$l = T \frac{dp}{dT}(V - V'), \quad \dots \dots \dots (2)$$

eine Gleichung, die zuerst von Clausius abgeleitet wurde und sich auch durch unmittelbare Anwendung der Gleichung S. 26 ergibt.

Für Wasser fand Henning (Ann. d. Phys. (4) 21. 849, 1906) die Verdampfungswärme bei 100° zu 538,7. Die Dampfspannung des Wassers beträgt bei 99,5° 746,52, bei 100,5° 773,69 mm (Wiebe, Tafeln über die Spannkraft des Wasserdampfes, Braunschweig 1903); somit folgt<sup>1)</sup> für 100°

$$\frac{dp}{dt} = 773,69 - 746,52 = 27,17 \text{ mm} = 0,03570 \text{ Atm.}$$

Das spezifische Volum  $V$  des gesättigten Wasserdampfes beträgt bei 100° 1,674 Liter (Knoblauch, Linder und Klebe, Mitteil. über Forschungsarb. aus

<sup>1)</sup> Wegen der für solche Fälle wichtigen Ermittlung von Differentialquotienten aus Tabellen vgl. z. B. Nernst und Schönflies, Einleitung in die math. Behandlung der Naturw. 9. Aufl. München 1919, S. 307 ff.

dem Gebiete des Ingenieurwesens, H. 21, S. 53, 1905); die Dichte ist merklich größer, als sich aus der theoretischen Dampfdichte des Wassers (0,633 anstatt 0,622 bezogen auf Luft) berechnet. Das spezifische Volum  $V'$  des flüssigen Wassers beträgt 0,001 Liter; somit wird

$$V - V' = 1,673 \text{ Liter}$$

und

$$l = 373 \cdot 0,03570 \cdot 1,673 = 22,29 \text{ Literatmosphären}$$

oder

$$l = 22,29 \cdot 24,19 = 539,2 \text{ cal.},$$

was mit der Beobachtung (538,7) ausgezeichnet übereinstimmt.

Sehr häufig kann man (wie im obigen Beispiele)  $V'$  gegen  $V$  vernachlässigen und meistens  $V$  mit hinreichender Genauigkeit aus den Gasgesetzen berechnen; das Volum  $v$  eines Mols gesättigten Dampfes beträgt

$$v = M V = \frac{R T}{p}$$

und somit wird

$$l M = \lambda = \frac{R T^2}{p} \cdot \frac{d p}{d T}$$

oder umgeformt und indem wir  $R$  in cal. ausdrücken (S. 56)

$$\lambda = 1,985 T^2 \frac{d \ln p}{d T} \text{ cal.} \quad \dots \quad (3)$$

eine für praktische Anwendungen sehr bequeme Fassung.

Innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls  $T_2 - T_1$  können wir  $\lambda$  als konstant ansehen; dann läßt sich die passend umgeformte Gleichung (3)

$$d \ln p = \frac{\lambda}{1,985} \cdot \frac{d T}{T^2}$$

über dies Temperaturintervall einfach integrieren, und man erhält so

$$\lambda = \frac{1,985 T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{p_2}{p_1},$$

worin  $p_2$  und  $p_1$  die zu  $T_2$  und  $T_1$  gehörigen Dampfdrucke bezeichnen. Führen wir gewöhnliche Logarithmen ein, so wird

$$\lambda = 1,985 \cdot 2,303 \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{p_2}{p_1}.$$

Für Benzol fanden Kahlbaum und v. Wirkner (Dampfspannkraftmessungen, II, S. 17, Basel 1897) in guter Uebereinstimmung mit früheren Beobachtungen von Regnault und Young

$$T_1 = 273 + 20, p_1 = 75,0 \text{ mm}$$

$$T_2 = 273 + 30, p_2 = 118,0 \text{ mm.}$$

woraus für die molekulare Verdampfungswärme  $\lambda$  7990 cal. folgt, während sich für die mittlere Temperatur (273 + 25) aus den S. 67 angeführten Messungen ( $C_6H_6 = 78$ )

$$(107,05 - 0,158 \cdot 25) 78 = 8040$$

ergibt. Für die Temperaturen

$$T_1 = 273 + 70, p_1 = 546,5$$

$$T_2 = 273 + 80, p_2 = 750,0$$

folgt der berechnete Wert 7620, der beobachtete 7426; die nicht unbeträchtliche



Differenz ist darauf zurückzuführen, daß bei größeren Drucken Benzoldampf eine merklich größere Dichte besitzt, als den Gasgesetzen entspricht.

**Gestalt der Dampfdruckkurve.** Die Frage, wie sich der Dampfdruck einer Flüssigkeit mit der Temperatur ändert oder welches, mit anderen Worten, die Gestalt der Dampfdruckkurve ist, war der Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen; es ergab sich zunächst rein empirisch das Resultat, daß der Dampfdruck stets mit der Temperatur, und zwar rapide, ansteigt, und es ist demgemäß die Dampfdruckkurve eine konvex nach unten stark gekrümmte Kurve. Ihr oberes Ende findet sie beim kritischen Punkte (s. w. u.), ihr unteres aller Wahrscheinlichkeit nach erst beim absoluten Nullpunkt, woselbst die Gase aufhören, existenzfähig zu sein, und der Dampfdruck dementsprechend auf Null heruntersinken muß. Wählt man umgekehrt den Dampfdruck als Abszisse und die dazu gehörige Temperatur als Ordinate, so erhält man die Siedekurve der Flüssigkeit.

Die Zahl der Versuche, ein allgemeines Gesetz ausfindig zu machen, welches die Abhängigkeit der Siedetemperatur vom äußeren Drucke mit befriedigender Genauigkeit zum Ausdruck bringt, ist außerordentlich groß. Theoretisch ist dies Problem bis zum gewissen Grade durch die oben abgeleitete Formel von Clausius

$$l = T \frac{dp}{dT} (V - V')$$

insofern gelöst, als mittels dieser Formel die Aenderung der Siedetemperatur mit dem äußeren Druck sich in aller Strenge und zweifellos mit der größten Genauigkeit berechnen läßt, wenn die Verdampfungswärme und das spezifische Volum der Flüssigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bekannt sind und ferner das Volumen des Dampfes aus Temperatur und Druck (z. B. mittels einer geeigneten Zustandsgleichung) berechnet werden kann. Ist nämlich für einen Temperaturpunkt der Dampfdruck  $p_0$  bekannt, so kann man den dazu gehörigen Wert von  $V$  und somit auch aus obiger Gleichung  $\frac{dp}{dt}$  berechnen. Für eine nur wenig, etwa um  $\Delta t$ , höhere Temperatur beträgt dann der Dampfdruck  $p_0 + \Delta t \left( \frac{dp}{dt} \right)_{p=p_0}$ , und man kann hierfür nun ebenfalls den entsprechenden Wert von  $V$  finden, aufs neue die obige Formel anwenden usw. Es ist so also möglich, die Dampfdruckkurve sukzessive zu berechnen.

Wenn auf den Dampf die Gasgesetze anwendbar sind, so wird nach S. 68

$$\lambda = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} \quad \dots \quad (1)$$

Setzen wir ferner nach S. 66

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_p - C, \quad \dots \quad (2)$$

worin  $C_p$  die Molekularwärme des Dampfes bei konstantem Druck und  $C = Mc$  die Molekularwärme der Flüssigkeit bedeutet, so können wir für ein Temperaturintervall,

in welchem  $C_p$  und  $C$  als konstant angesehen werden dürfen, (2) integrieren und demgemäß  $\lambda$  als linear mit der Temperatur veränderlich annehmen:

$$\lambda = \lambda_0 - (C - C_p) T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

(1) und (3) gibt

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda_0}{R T^2} - \frac{C - C_p}{R T},$$

woraus durch Integration

$$\ln p = - \frac{\lambda_0}{R T} - \frac{C - C_p}{R} \ln T + \text{konst.}$$

folgt.

Umgeformt wird

$$p = A e^{-\frac{B}{T} - \frac{C - C_p}{R}},$$

worin also  $A$  und  $B$  Konstanten sind, die mit Hilfe zweier zusammengehöriger Werte von  $p$  und  $T$  berechnet werden können. Diese Gleichung empfiehlt sich für die Benutzung nicht zu großer Temperaturintervalle bei hinreichender Entfernung vom kritischen Punkt. (Eine Anwendung siehe bei Hertz, Wied. Ann. 17. 193, 1882; Ges. Abh. Bd. I S. 215.) — Für die Berechnung über größere Temperaturintervalle müssen aber  $C$  und  $C_p$  notwendig als Temperaturfunktionen behandelt werden; vgl. hierzu Buch II, Kap. 2.

Wichtige und für die direkte Anwendung sehr brauchbare Ergebnisse hat der Vergleich der Dampfspannungskurven verschiedener Stoffe geliefert. Nachdem eine solche bereits von Dalton angeregt war<sup>1)</sup>, haben sich in der Tat augenfällige Regelmäßigkeiten ergeben, als man die Siedetemperatur nicht vom gewöhnlichen, sondern vom absoluten Nullpunkte an zählte. Wie nämlich Ramsay und Young<sup>2)</sup> an zahlreichen Beispielen nachweisen konnten, ist das Verhältnis der zum gleichen Druck gehörigen

Substanz	$T_1$ 760 mm	$T_2$ 200 mm	$\frac{T_1}{T_2}$
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

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu auch Dühring, Wied. Ann. 11. 163 (1880), 52. 556 (1894); ferner die Kritik der Dühringschen Regel, Kahlbaum und v. Wirkner, Ber. deutsch. chem. Ges. 27. 3366 (1894).

<sup>2)</sup> Phil. Mag. (5) 20. 515, 21. 33. 135, 22. 32; Zeitschr. physik. Chem. 1. 249 (1887); vgl. ferner S. Young, Phil. Mag. (5) 34. 510 (1892) und auch Groshans, Wied. Ann. 6. 127 (1879).

absoluten (d. h. von  $-273^{\circ}$  an gezählten) Siedetemperaturen zweier chemisch verwandter Stoffe nahe konstant; beim Vergleich chemisch sehr verschiedener Stoffe ändert sich obiges Verhältnis der Temperatur proportional.

In der vorstehenden Tabelle, deren Zahlen den Messungen Schumanns<sup>1)</sup> entnommen sind, finden sich die absoluten Siedetemperaturen, welche den darüber stehenden Drucken entsprechen, für eine Anzahl Ester, also chemisch sehr nahe stehender Stoffe angeführt.

Nach der Regel von Ramsay und Young muß das Verhältnis der in einer Vertikalkolumne befindlichen Siedetemperaturen zweier Stoffe gleich sein; bildet man daher die Quotienten  $\frac{T_1}{T_2}$ , so muß sich für alle ein fast konstanter Wert ergeben, was die letzte Kolumne in der Tat auf das schlagendste bestätigt.

Auf andere Verhältnisse stößt man, wie schon erwähnt, beim Vergleich der Siedekurven zweier chemisch sehr verschiedener Stoffe, wie z. B. Quecksilber und Wasser. In der folgenden Tabelle sind einige zum Druck  $p$  gehörige Siedetemperaturen (in absoluter Zählung) aufgeführt:

$p$	$T$		Verhältnis
	Hg	H <sub>2</sub> O	
34,4	495,15	304,5	1,6262
157,15	553,2	334,2	1,6553
760,83	631,68	373,03	1,6934
2904,5	721,0	415,36	1,7359

Das Verhältnis zweier zum gleichen Drucke gehöriger Siedetemperaturen ist hier keineswegs konstant, sondern steigt mit der Temperatur an; berechnet man jedoch die Zunahme jenes Verhältnisses, dividiert durch die dazu gehörige Siedepunktserhöhung des Wassers, so findet man für die drei Intervalle obiger Tabelle

$$0,00098, 0,00098, 0,00100,$$

d. h. es wächst das Verhältnis der zum gleichen Drucke gehörigen absoluten Siedetemperaturen linear mit der Temperatur; man kann also die absolute Siedetemperatur  $T$  des Quecksilbers für einen beliebigen Druck aus der des Wassers  $T_0$  beim gleichen Druck aus der Gleichung

$$T = 1,6934 T_0 + 0,00098 (T_0 - 373)$$

berechnen; darin ist  $1,6934 = \frac{T}{T_0}$ , wenn  $T_0 = 373$ , der Dampfdruck also dem einer Atmosphäre gleich wird.

**Siedepunkt.** Von der Oberfläche einer Flüssigkeit steigt immer Dampf empor, außer wenn der Partialdruck des Dampfes größer oder gleich der Tension der Flüssigkeit ist; im ersteren Falle findet umgekehrt

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 12. 58 (1881).

Kondensation statt und nur im letzteren besteht Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit. Auf ihrer Oberfläche lastet also stets ein Druck, der nach dem Dalton'schen Gesetz gleich der Summe der Partialdrucke des Dampfes und des sonst anwesenden Gases ist. Erhitzt man aber die Flüssigkeit so hoch, bis ihr Dampfdruck den auf ihr lastenden äußeren Druck zu übersteigen beginnt, so entwickeln sich in ihrem Innern Dampfblasen, und man beobachtet die Erscheinung des Siedens; die Temperatur, auf welcher mindestens die Flüssigkeit erhalten werden muß, um im dauernden Sieden zu verharren, bezeichnet man als den zu dem betreffenden Druck gehörigen Siedepunkt. Der zum Normaldruck von 760 mm gehörige heißt der „normale Siedepunkt“ oder auch „Siedepunkt“ schlechthin; seine experimentelle Bestimmung ist so einfach und wird so häufig ausgeführt, daß ein Eingehen darauf wohl unterbleiben darf; nur über die Berechnung einer wichtigen Korrektur sei einiges bemerkt.

Eine solche muß nämlich wegen des Umstandes angebracht werden, daß der beim gerade herrschenden Atmosphärendruck gemessene Siedepunkt auf den Normaldruck reduziert werden muß. Die Aenderung  $dT$ , welche der Siedepunkt durch eine Variation des Druckes um  $dp$  erfährt, läßt sich zwar theoretisch aus der Formel von Clausius (S. 67)

$$dT = T \frac{V - V'}{l} dp$$

berechnen; da aber die Verdampfungswärme  $l$  in der Regel nicht bekannt sein wird, so ist ein von Crafts (Ber. deutsch. chem. Ges. 20. 709, 1887) angegebenes Verfahren vorzuziehen, welches auf der von Ramsay und Young (S. 71) aufgefundenen Siedepunktregelmäßigkeit basiert, daß nämlich die zu gleichen Drucken gehörigen absoluten Siedetemperaturen zweier chemisch nahe verwandter Stoffe in einem konstanten Verhältnis stehen. In der folgenden Tabelle sind die durch die absolute Siedetemperatur des betreffenden Stoffes beim Normaldruck dividierten Siedepunktänderungen verzeichnet, welche einer Druckänderung um 1 mm Hg entsprechen (berechnet aus der Siedepunktänderung, welche die Stoffe durch Aenderung des Druckes von 720 bis auf 740 mm erfahren):

Wasser . . . . .	0,000100	Schwefelkohlenstoff . . . . .	0,000129
Aethylalkohol . . . . .	0,000096	Aethylenbromid . . . . .	0,000118
Propylalkohol . . . . .	0,000096	Benzol . . . . .	0,000122
Amylalkohol . . . . .	0,000101	Chlorbenzol . . . . .	0,000122
Methyloxalat . . . . .	0,000111	m-Xylol . . . . .	0,000124
Methylsalicylat . . . . .	0,000125	Brombenzol . . . . .	0,000123
Phthalsäureanhydrid . . . . .	0,000119	Terpentinöl . . . . .	0,000131
Phenol . . . . .	0,000109	Naphthalin . . . . .	0,000121
Anilin . . . . .	0,000113	Diphenylmethan . . . . .	0,000125
Aceton . . . . .	0,000117	Bromnaphthalin . . . . .	0,000119
Benzophenon . . . . .	0,000111	Anthracen . . . . .	0,000110
Sulfobenzid . . . . .	0,000104	Triphenylmethan . . . . .	0,000110
Anthrachinon . . . . .	0,000115	Quecksilber . . . . .	0,000122

Hat man den Siedepunkt eines Stoffes bei einem vom Normaldruck abweichenden bestimmt, so korrigiert man ihn annähernd, berechnet durch Addition von 273 die absolute Siedetemperatur und wählt nun unter den obenstehenden Stoffen den ähnlichsten. Der beistehende Faktor wird mit der absoluten Siedetemperatur multipliziert, wodurch man die Korrektur erhält, die pro Millimeter Abweichung vom Normaldruck an der Beobachtung anzubringen ist.

**Die kritischen Erscheinungen.** Erhitzt man eine mit ihrem gesättigten Dampfe in Berührung befindliche Flüssigkeit, so nimmt die Dichte des gesättigten Dampfes sehr schnell zu, weil die Dampftension mit der Temperatur rapide ansteigt; die Flüssigkeit selber, welche sich infolge der Temperaturerhöhung ausdehnt, vermindert umgekehrt fortwährend ihre Dichte. Es fragt sich nun, ob ein Punkt existiert, in welchem Dichte von Flüssigkeit und gesättigtem Dampfe einander gleich werden. Die Untersuchung dieser Frage führte zur Entdeckung der *kritischen Erscheinungen*, welche von maßgebender Bedeutung für unsere Auffassung der Natur des flüssigen Aggregatzustandes überhaupt geworden sind.

Wie nämlich Cagniard de la Tour<sup>1)</sup> entdeckte und Andrews<sup>2)</sup> später eingehend untersuchte, beobachtet man beim Komprimieren von Gasen oder beim Erhitzen von in einem Gefäß eingeschlossenen Flüssigkeiten folgendes. Komprimiert man ein Gas, z. B. Kohlensäure, so teilt sich der anfangs homogene Inhalt bei genügend hohem Druck und genügend tiefer Temperatur in zwei, durch eine scharfe Trennungsfäche geschiedene, homogene Teile; es ist mit anderen Worten teilweise Verflüssigung eingetreten. Der Druck, bei dem sie eintritt, entspricht natürlich der Maximalspannung der ausgeschiedenen Flüssigkeit, und er wächst demzufolge mit der Temperatur sehr bedeutend. Es entsteht nun die Frage, ob bei jeder Temperatur, genügend hohem Drucke gegenüber, Verflüssigung eintritt, eine Frage, die durch die Versuche der obengenannten Forscher in *verneinendem Sinne* entschieden ist. Unterhalb 30,9° ist z. B. Kohlensäure durch Anwendung von Drucken bis zu etwa 70 Atmosphären in den flüssigen Aggregatzustand überführbar; oberhalb jener Temperatur kann man den Druck beliebig steigern, ohne daß der Gasinhalt inhomogen wird und Verflüssigung stattfindet.

Erwärmt man umgekehrt ein mit flüssiger und gasförmiger Kohlensäure beschicktes Glasrohr, so findet allmähliche Verdampfung statt, weil der Dampfdruck der flüssigen Kohlensäure schneller zunimmt als der Druck in dem gasförmigen Teile infolge der Temperatursteigerung. Bei 30,9° aber, wo der Dampfdruck auf 70 Atmosphären gestiegen ist, findet Verdampfung der gesamten Flüssigkeitsmenge statt, indem der Meniskus, der die Flüssigkeit vom Gase trennte, nachdem er bereits immer flacher zu werden begonnen hatte, bei dieser Temperatur völlig verschwindet und der Rohrinhalt homogen wird. Kühlt man ab, so erscheint bei der gleichen Temperatur ein Nebel, der sich alsbald als Flüssigkeit auf dem Boden sammelt.

Diese ungemein wichtigen Erscheinungen nennt man die „kritischen“. Die Temperatur, oberhalb der die Flüssigkeit aufhört, existenzfähig zu sein, heißt die „kritische Temperatur“, die Dampfspannung der Flüssigkeit in diesem Punkte der „kritische Druck“ und ihr spezifisches Volumen das „kritische Volumen“.

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. (2) 21. 121. 178, 22. 411 (1821).

<sup>2)</sup> Transact. of Royal. Soc. 159. 583 (1869).

Diese drei Größen sind die jeder einheitlichen Flüssigkeit eigentümlichen kritischen Daten, welche, wie später (Buch II, Kap. 2) gezeigt werden wird, für das ganze Verhalten der Gase und Flüssigkeiten charakteristisch sind.

Die kritischen Erscheinungen ermöglichen es, eine Flüssigkeit auf kontinuierlichem Wege, d. h. ohne daß sie während der Verwandlung durch teilweise Verdampfung inhomogen wird, in ein Gas und umgekehrt überzuführen. Man erwärmt eine Flüssigkeit bis über die kritische Temperatur, indem man fortwährend den äußeren Druck größer als ihren Dampfdruck und schließlich größer als ihren kritischen Druck erhält; läßt man nun eine Vergrößerung des Volumens eintreten, so bleibt die ursprünglich flüssige Masse homogen bis zu beliebiger Verdünnung; sie ist also in eine gasförmige stetig übergeführt worden. Um umgekehrt ein Gas kontinuierlich in eine Flüssigkeit überzuführen, braucht man seine Temperatur nur über die kritische zu steigern, während man seinen Druck immer kleiner als zur Kondensation erforderlich erhält, hierauf bis über den kritischen Druck zu komprimieren und unter die kritische Temperatur abzukühlen, während man den äußeren Druck immer größer erhält, als der Maximalspannung der Flüssigkeit entspricht; läßt man nun wiederum eine Vergrößerung des Volumens eintreten, so wird die ursprünglich gasförmige Masse inhomogen, sie entsendet Dampf und ist also als eine Flüssigkeit anzusprechen.

Wegen der Ergebnisse der Messungen der kritischen Daten sei z. B. auf die Zusammenstellung in Landolt-Börnsteins Tabellen verwiesen. Hier will ich nur noch einen einfachen Vorlesungsversuch erwähnen, den ich für besonders lehrreich zur Demonstration der kritischen Erscheinungen halte. Ein starkwandiges, teilweise mit flüssiger schwefeliger Säure erfülltes Glasrohr befindet sich in einem weiteren, mit Paraffin beschickten Probierrohre. Wenn man letzteres in etwas schräger Stellung seitlich mit dem Bunsenbrenner vorsichtig erwärmt, so daß der obere Teil des inneren Röhrchens über die kritische Temperatur der schwefligen Säure ( $155,4^{\circ}$ ) erhitzt wird, während der untere erheblich kälter, etwa von nicht geschmolzenem Paraffin umgeben, bleibt, so verschwindet der Meniskus. Unter diesen Bedingungen haben wir im oberen Teile des Röhrchens unzweifelhaft gasförmige, im unteren unzweifelhaft flüssige schweflige Säure, aber nirgends sieht man eine Trennungsfäche; somit zeigt dieser Anblick, wie Flüssigkeit und Gas durch den Umweg über den kritischen Punkt kontinuierlich ineinander übergehen. — Man tut übrigens gut, sich bei Ausführung des Versuches durch eine Glasscheibe gegen Explosionsgefahr zu schützen.

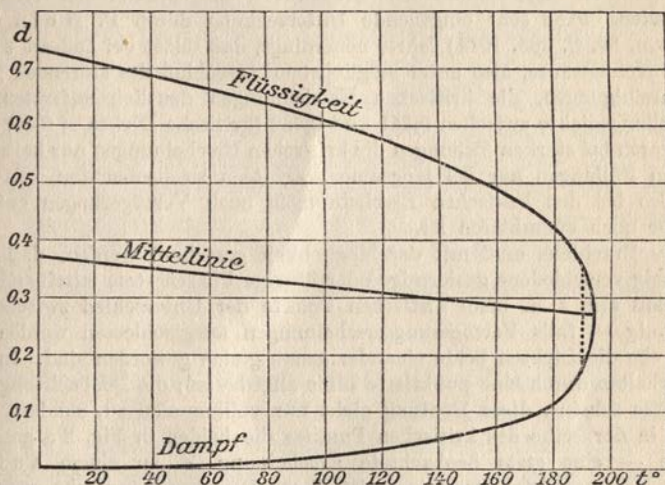
Die Fig. 2 a möge dazu dienen, am Beispiel des Aethyläthers (nach Messungen von M. Centnerszwer<sup>1)</sup> die Verhältnisse zu veranschaulichen und gleichzeitig auf eine wichtige empirische Regel betreffs der Dichteverhältnisse in der Nähe der kritischen Temperatur hinzuweisen.

Die Dichte des gesättigten Dampfes ist bei tieferen Temperaturen

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 49. 199 (1907); vgl. auch S. Young, Phil. Mag. vom Jan. 1894.

sehr klein, wächst dann aber rasch, während umgekehrt die Dichte der Flüssigkeit erst langsam, in der Nähe des kritischen Punktes aber sehr schnell abnimmt. Nimmt man bei entsprechenden Temperaturen das Mittel, so erhält man eine in der Nachbarschaft der kritischen Temperatur wenig gekrümmte Linie (Regel von C a i l l e t e t und M a t h i a s, 1886). Dies Verhalten ist von einer erheblichen praktischen Bedeutung, weil kritische Temperatur und kritischer Druck relativ gut, das kritische Volum bzw. sein reziproker Wert, die kritische Dichte, ziemlich umständlich zu bestimmen sind. Ermittelt man aber die Dichten von Dampf und Flüssigkeit in der Nachbarschaft der kritischen Temperatur, so braucht man nur ihr arithmetisches Mittel bis zur kritischen Temperatur zu extrapolieren, um einen zuverlässigen Wert der kritischen Dichte zu erhalten.

Fig. 2 a.



Auch Gemische zeigen die kritischen Erscheinungen, doch erhält man wohl definierte Werte nur, wenn man durch gute Rührung für richtige Einstellung des Gleichgewichts sorgt. Nach G. C. S c h m i d t <sup>1)</sup> läßt sich häufig die kritische Temperatur eines Gemisches nach der Mischungsregel aus derjenigen der Komponenten berechnen, doch kommen nach J. P. K u e n e n <sup>2)</sup> auch große Abweichungen vor.

Wenn die benutzten Substanzen nicht völlig rein sind, so wird im allgemeinen der Dampf eine andere Zusammensetzung haben wie die Flüssigkeit, und da in diesem Falle infolge der Langsamkeit der Diffusion sich der normale Gleichgewichtszustand nur ganz allmählich einstellt, so wird, wenn man nicht sehr sorgfältig operiert, der Meniskus beim Erwärmen bei einer anderen Temperatur verschwinden, als er beim Abkühlen wieder erscheint. Einige Forscher haben sich durch solche Beobachtungen so sehr täuschen lassen, daß sie die Existenz eines wohldefinierten kritischen Punktes in Abrede stellten. Die Versuche von R a m s a y (Zeitschr. phys. Chem. 14. 486, 1894), Y o u n g (Transact. of Chem. Soc. 1897, S. 446), V i l l a r d (Ann. chim.

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 266. 266 (1891).

<sup>2)</sup> Phil. Mag. 40. 173 (1895).

phys. [7] 10. 387, 1897) haben den großen Einfluß dieser Fehlerquelle dargelegt. Immerhin bleiben gewisse auffällige Erscheinungen bestehen. Die kritischen Erscheinungen sollten im Sinne der obigen Auffassung des Wesens des kritischen Punktes nur auftreten, wenn ein zugeschmolzenes Röhrchen gerade mit so viel Substanz beschickt wird, wie der kritischen Dichte entspricht. Füllt man etwas weniger ein, so sollte beim Erwärmen der Meniskus nach unten hin wandern und der Inhalt bereits unterhalb der kritischen Temperatur gasförmig homogen den ganzen Inhalt des Röhrchens erfüllen; befindet sich andererseits mehr Substanz im Röhrchen, als der kritischen Dichte entspricht, so sollte umgekehrt der Meniskus nach oben wandern und ebenfalls unterhalb der kritischen Temperatur verschwinden, indem dann die Substanz als homogene Flüssigkeit das gesamte Volumen des Röhrchens erfüllt. In Wirklichkeit beobachtet man aber, wie besonders auch die eingehenden Versuche von M. C e n t n e r s z w e r (Zeitschr. physik. Chem. 46. S. 427, 1903) gelehrt haben, das Eintreten der kritischen Erscheinungen innerhalb ziemlich weiter Grenzen unabhängig vom Füllungsgrad. Nach G o u y (Compt. rend. 115. S. 720, 1892; 116. S. 1289, 1893) wirkt bei der großen Kompressibilität der Flüssigkeit in der Nähe des kritischen Punktes der Einfluß der Erdschwere ausgleichend bei verschiedenen Füllungsgraden. Eine sehr eingehende Untersuchung durch P. H e i n (Zeitschr. physik. Chem. 86. S. 385, 1914) lehrte neuerdings, daß selbst bei äußerst weitgehend gereinigter Kohlensäure, also unter möglichstem Ausschluß des störenden Einflusses von Verunreinigungen, die kritischen Erscheinungen deutlich auftraten, als die mittlere Füllungsdichte zwischen 0,341 und 0,589 (kritische Dichte = 0,46) variierte, und zwar waren bei starken Füllungen die kritischen Erscheinungen nur bei schnellem, bei geringen Füllungen nur bei langsamem Erhitzen zu beobachten. Es scheinen hiernach also bei den kritischen Erscheinungen noch Verzögerungen aufzutreten, deren Natur noch aufzuklären ist.

Meines Erachtens muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß zwei ungeheuer wenig verschiedene gasförmige oder flüssige Phasen stets miteinander mischbar sind, daß also z. B. beim kritischen Punkte der Unterschied zwischen flüssig und gasförmig — falls Verzögerungserscheinungen ausgeschlossen werden — verschwindet, ehe die Dichten beide einander genau gleich geworden sind. In Fig. 2 a ist dies Verhalten durch eine punktierte Linie angedeutet; die Beobachtungen lassen bisher, wie es scheint, diese Deutung nicht nur vollkommen zu, sondern der Umstand, daß in der Nähe des kritischen Punktes die beiden in Fig. 2 a gezeichneten Kurvenäste — eine stets beobachtete Erscheinung — zu einem auffällig f l a c h e n Maximum sich vereinigen, ist dieser Deutung sogar sehr günstig. Der rechts von der punktierten Geraden befindliche Kurventeil würde, wenn überhaupt realen Charakters, dann auf Verzögerungserscheinungen zurückzuführen sein.

Wenn die Vermutung, daß flüssige und gasförmige Phasen nur dann nebeneinander im Gleichgewicht sein können, falls die Unterschiede der Zusammensetzung (Dichte bei einheitlichen Stoffen, chemische Zusammensetzung bei Gemischen) von e n d l i c h e m Betrage sind, sich als zutreffend erweisen sollte, so würden die bisherigen Messungen der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes sich nicht auf den Scheitelpunkt der Kurve Fig. 2 a beziehen, sondern auf die Schnittpunkte der punktierten Linie mit der Kurve; die kritische Dichte hingegen wäre unbestimmt, weil hier jede auf der punktierten Linie liegende Dichte auftreten könnte. Damit aber erscheinen die Ergebnisse H e i n s und seiner Vorgänger in der Tat vollkommen aufgeklärt. Weitere Experimentaluntersuchungen werden erst endgültig entscheiden können. In der weiteren theoretischen Behandlung der kritischen Erscheinungen soll in diesem Werke an der Theorie von A n d r e w s und von v a n d e r W a a l s festgehalten werden, wonach der Unterschied flüssig-gasförmig bis zu unendlich kleinen Dichteunterschieden eine stabile Existenz besitzt.



## III. Kapitel.

Der feste Aggregatzustand<sup>1)</sup>.

**Allgemeine Eigenschaften der festen Körper.** Kondensieren wir einen im gasförmigen Aggregatzustande befindlichen Stoff bei genügend tiefer Temperatur — unterhalb seiner Schmelztemperatur — oder kühlen wir eine flüssige Substanz bis zu ihrem Erstarrungspunkte ab, so erscheint die Materie im festen Aggregatzustande. Mit dem flüssigen im Gegensatz zum gasförmigen hat dieser die Eigentümlichkeit gemeinsam, daß einer *Volumveränderung* durch allseitigen Druck außerordentlich große Kräfte widerstehen; als eine dem festen Aggregatzustande allein zukommende Eigenschaft aber ist hervorzuheben, daß auch einer *Formveränderung* ohne Kompression die sogenannten *elastischen Kräfte* entgegenwirken. Arbeit, die als Wärme wieder zum Vorschein kommt, muß bei einer Formveränderung zwar auch bei den Gasen und Flüssigkeiten infolge ihrer inneren Reibung geleistet werden; aber bei den festen Körpern kommt noch hinzu, daß bei einer gegenseitigen (nicht zu großen) Verschiebung der einzelnen Teile das System in einen Spannungszustand gebracht wird, welcher einem (bedeutenden) Vorrat an potentieller Energie entspricht. Hört die Wirkung der deformierenden Kräfte auf, so nimmt der Körper wieder seine ursprüngliche Gestalt an.

**Schmelzpunkt und Druck.** In ähnlicher Weise, wie bei gegebener Temperatur ein Stoff nur bei einem bestimmten äußeren Drucke im flüssigen und gasförmigen Zustande koexistieren kann, ist ein fester Stoff mit seinem geschmolzenen Produkte nur bei ganz bestimmten zusammengehörigen Werten des Druckes und der Temperatur im Gleichgewicht. Quantitativ finden wir den Unterschied, daß der Siedepunkt sehr stark, der Schmelzpunkt aber nur so wenig mit dem äußeren Drucke variiert, so daß man für praktische Zwecke fast immer von dieser Veränderlichkeit absehen kann und lange Zeit sie nicht beachtete.

Erst 1850 wurde sie von William Thomson beim Wasser nachgewiesen, nachdem James Thomson ihre Größe theoretisch vorausgesagt hatte; es läßt sich nämlich der Schmelzprozeß ganz ähnlich wie die Verdampfung thermodynamisch behandeln.

Die maximale Arbeit, die bei der Verflüssigung eines *g* einer festen Substanz gewonnen werden kann, ist offenbar gleich dem Produkt aus der Volumzunahme  $V - V'$  ( $V$  = spezif. Volum der verflüssigten,  $V'$  = spezif. Volum der gefrorenen Substanz) und dem Drucke  $p$ , bei dem beide Aggregatzustände miteinander im Gleichgewicht sind; somit wird

$$A = p (V - V') \text{ und } dA = dp (V - V').$$

<sup>1)</sup> Bei Abfassung des kristallographischen Teiles dieses Kapitels hatte ich mich seinerzeit der Mitarbeiterschaft des leider verstorbenen Professors Dr. Pockels zu erfreuen.

Die Abnahme der Gesamtenergie  $U$  ist gleich der geleisteten Arbeit  $A$ , vermindert um die aufgenommene Wärmemenge  $r$ , die sogenannte Schmelzwärme,

$$U = p(V - V') - r,$$

deren Aenderung mit der Temperatur (S. 10) sich (unter Vernachlässigung der sehr geringfügigen äußeren Arbeit) berechnet zu

$$-\frac{dU}{dT} = \frac{dr}{dT} = c' - c'',$$

worin  $c'$  und  $c''$  die spezifischen Wärmen der Substanz im flüssigen und im festen Zustande bedeuten; die spezifische Wärme des Eises beträgt 0,5, die des flüssigen Wassers 1,0, somit nimmt die Schmelzwärme des Eises pro Grad Temperaturerhöhung um  $1,0 - 0,5 = 0,5$  cal. zu.

Die Gleichung

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

nimmt also in unserem Falle die Form an

$$p(V - V') + r - p(V - V') = T(V - V') \frac{dp}{dT}$$

oder

$$r = T(V - V') \frac{dp}{dT},$$

wie auch durch direkte Anwendung der zweiten Gleichung auf S. 26 sich ergibt; umgeformt wird

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V - V')}{r}.$$

Einer Erhöhung des Druckes entspricht somit ein positiver Wert von  $dT$ , d. h. ein Steigen des Schmelzpunktes, wenn  $V - V'$  positiv, d. h. wenn der Uebergang in den flüssigen Zustand mit einer Volumzunahme verbunden ist, dagegen ein Sinken des Schmelzpunktes, wenn der betrachtete Körper sich beim Schmelzen zusammenzieht, wie dies beim Eise der Fall ist.

Führt man für Wasser die Rechnung durch, so ist  $T = 273^\circ$ ,  $V = 0,001$  und  $V' = 0,001091$  Liter zu setzen, die Schmelzwärme  $r$  beträgt 79,3 cal., ist also einer Arbeit von

$$r = \frac{79,3}{24,19} \text{ Literatmosphären}$$

äquivalent, und somit wird

$$\frac{dT}{dp} = -0,0076^\circ,$$

d. h. einer Steigerung des äußeren Druckes um eine Atmosphäre entspricht ein Sinken des Gefrierpunktes von Wasser um  $0,0076^\circ$ . In der Tat konstatierte William Thomson (1851), daß bei einer Erhöhung des äußeren Druckes um 8,1 und 16,8 Atmosphären die Temperatur des schmelzenden Eises von  $0^\circ$  auf  $-0,059$  und  $-0,129^\circ$  sank,

während sich nach obiger Formel  $-0,061$  und  $-0,127^\circ$  berechnet. Daß umgekehrt bei Substanzen, welche mit Volumvermehrung sich verflüssigen, der Schmelzpunkt durch Anwendung äußeren Druckes erhöht wird, ist von *Bunsen* (1857) am Walrat und Paraffin gezeigt worden. Später haben *Battelli*<sup>1)</sup> und *Demerliac*<sup>2)</sup> die *Thomson*sche Formel an einer Anzahl organischer Verbindungen gut bestätigt gefunden, ferner hat *L. E. O. de Visser*<sup>3)</sup> die Aenderung des Schmelzpunktes mit dem Druck bei der Essigsäure mit sehr großer Genauigkeit zu messen verstanden, indem er nicht, wie vorher geschehen, die zu einem bestimmten Druck gehörige Schmelztemperatur, sondern den zu einer bestimmten Temperatur gehörigen Druck beobachtete. Der einfache, von *Visser* benützte Apparat, welchen er als „*Manokryometer*“ bezeichnet, besteht in einem großen umgekehrten, dickwandigen Thermometer, dessen Kapillare nach aufwärts und dann horizontal gebogen ist (Fig. 3). Je nach der Temperatur des umspülenden Bades wird sich von selbst derjenige Druck herstellen, bei welchem die in *A* vorhandene, teils feste, teils flüssige Substanz sich im Gleichgewichte befindet; zur Messung dieses Druckes dient das von der mit Quecksilber beschickten Kapillare gebildete geschlossene Manometer. *Visser* fand so durch direkte Messung

$$\frac{dT}{dp} = 0,02435^\circ,$$

während die Schmelzwärme sich zu 46,42 cal., der Schmelzpunkt *T* zu  $273 + 16,6 = 289,6^\circ$  und die Volumzunahme  $V - V'$  zu 0,0001595 Liter ergab, woraus sich

$$\frac{dT}{dp} = 0,0242^\circ$$

berechnet; die Uebereinstimmung ist vorzüglich.

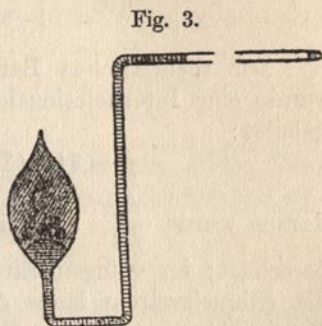
In neuerer Zeit ist der Einfluß des Druckes innerhalb eines sehr weiten Gebietes von *G. Tamman*<sup>4)</sup> in einer Reihe von Arbeiten untersucht worden. Die Schmelzkurve des Benzols wurde bis zu Drucken von über 3000 Atmosphären gemessen; ferner wurde die Schmelzwärme direkt kalorimetrisch bestimmt und als konstant innerhalb der Fehlergrenzen von ca. 1 % zwischen 1 und 1200 Atmosphären gefunden. Schließlich wurden die Volumänderungen  $V - V'$  in ihrer Abhängigkeit vom Druck längs der Schmelzkurve ermittelt. Folgende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse; der Druck *p* ist in kg pro cm<sup>2</sup>,  $V - V'$  in ccm pro 1 g Substanz angegeben.

<sup>1)</sup> Atti del R. Ist. Ven. (3) 3. 1886.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 124. 75 (1897).

<sup>3)</sup> Dissertation Utrecht, 1892; ref. Zeitschr. physik. Chem. 9. 767 (1892).

<sup>4)</sup> Ann. d. Phys. 3. 161 (1900).



$t$	$p$	$V - V'$	$r$
5,43	1	0,1307	29,2
10,12	161	0,1272	30,0
20,13	533	0,1118	29,6
29,59	925	0,1053	30,9
42,06	1455	0,0919	30,6
55,02	2040	0,0770	29,0
66,00	2620	0,0738	30,6
76,96	3250	0,0693	31,8

Zur theoretischen Berechnung von  $r$  nach obenstehender Formel wurde eine Interpolationsformel aus den obigen Beobachtungsdaten abgeleitet:

$$p = 34,4 (T - 5,43) + 0,150 (T - 5,43)^2;$$

daraus wurde  $\frac{d p}{d T}$  abgeleitet und  $r$  für die verschiedenen Temperaturen berechnet; im völligen Einklang mit der direkten Messung zeigte sich die Schmelzwärme längs der Schmelzkurve konstant; das Mittel aus den berechneten Werten (30,0) ist in guter Uebereinstimmung mit dem Mittel aus den direkten kalorimetrischen Messungen (30,4).

Die Erscheinung, daß  $V - V'$  auf der Schmelzkurve stark abnimmt, während  $r$  ziemlich konstant bleibt, scheint allgemein zu sein und weist darauf hin, daß beide Größen jedenfalls nicht im gleichen Punkte durch Null gehen.

**Dampfdruck fester Stoffe.** Jedem festen Stoffe kommt ebenso wie einer Flüssigkeit bei gegebener Temperatur ein bestimmter Dampfdruck zu, wenn derselbe allerdings auch häufig so außerordentlich klein ist, daß er sich einer direkten Messung entzieht. Die Verflüchtigung eines festen Stoffes nennt man *S u b l i m a t i o n*; allmähliche Sublimation findet, wie die Verdunstung, bei einer mit der freien Atmosphäre in Berührung befindlichen festen Substanz unter allen Umständen statt, aber sie wird *rapide*, wenn der „Sublimationsdruck“ den Atmosphärendruck überschreitet. Liegt dieser dem Siedepunkt flüssiger Stoffe vergleichbare Punkt unter dem Schmelzpunkt der Substanz, so wird sie, offen erhitzt, sublimieren, ohne zu schmelzen; nur wenn man die Substanz im geschlossenen Gefäß erwärmt, wird es möglich sein, sie bis auf die Schmelztemperatur zu erhitzen und so Verflüssigung zu erzielen. Gewöhnlich aber ist der Sublimationsdruck fester Substanzen beim Schmelzpunkt viel kleiner als der Atmosphärendruck.

Die „*S u b l i m a t i o n s w ä r m e*“s (Wärmemenge, die bei der Verflüchtigung von 1 g fester Substanz absorbiert wird) läßt sich auf dem gleichen Wege aus der Aenderung der Dampfspannung mit der Temperatur  $\frac{d p}{d T}$  und den spezifischen Volumina  $V$  und  $V'$  des Dampfes und der Substanz ableiten, den wir zur Berechnung der Verdampfungswärme

S. 67 einschlugen, weil es für die daselbst angestellten Ueberlegungen gleichgültig ist, ob ein fester oder flüssiger Stoff verdampft; somit wird

$$s = T \frac{dp}{dT} (V - V').$$

Wegen der Kleinheit des Dampfdrucks fester Körper ist  $V'$  gegen  $V$  fast stets zu vernachlässigen.

Beim Schmelzpunkt ist die Sublimationswärme gleich der Schmelzwärme + Verdampfungswärme der geschmolzenen Substanz

$$s = r + l = T \frac{dp}{dT} V;$$

für die Verdampfung gilt ferner

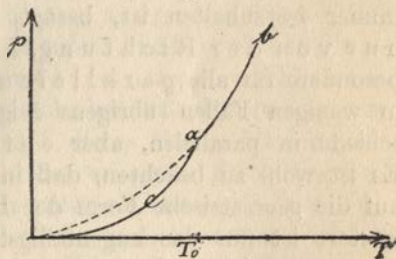
$$l = T \frac{dP}{dT} V,$$

wenn wir mit  $P$  den Dampfdruck der flüssigen Substanz in der Nähe des Schmelzpunkts bezeichnen. Die Subtraktion beider Gleichungen gibt

$$r = T V \left( \frac{dp}{dT} - \frac{dP}{dT} \right).$$

Der in der Klammer befindliche Ausdruck hängt offenbar von dem Winkel ab, den die Druckkurven der festen und der geschmolzenen Substanz beim Schmelzpunkte bilden. Nun muß aber gleichzeitig beim Schmelzpunkte als demjenigen Punkte, in welchem feste und geschmolzene Substanz miteinander im Gleichgewichte sind, für beide Zustände der Dampfdruck der gleiche sein; andernfalls würde ein isothermer Destillationsprozeß zustande kommen, der mit Aufzehrung desjenigen Zustandes endigte, welcher den größeren Dampfdruck besitzt, d. h. die beiden Aggregatzustände wären nicht im Gleichgewichte. Somit kreuzen sich die Druckkurven der festen und flüssigen Substanz im Schmelzpunkte  $T_0$ , wie es Fig. 4 zeigt; die punktiert gezeichnete Druckkurve der unterkühlten geschmolzenen Substanz hingegen bildet die stetige Fortsetzung der Druckkurve der Flüssigkeit.

Fig. 4.



Die obigen Formeln, die W. Thomson 1851 und Kirchhoff unabhängig 1858 zum zweiten Male entwickelte, wurden durch den Versuch bewahrheitet, und zwar von Ramsay und Young 1884, sowie von W. Fischer 1886 am Wasser; ferner von Ferche (1891) am Benzol.

Den Messungen des letzteren (Wied. Ann. 44. 265, 1891) sind die nachstehenden Zahlen entnommen. Der Dampfdruck des festen und flüssigen Benzols nahm im Einklang mit der Theorie beim Schmelzpunkt ( $5,6^\circ$ ) den gleichen Wert (35,5 mm Hg) an. Die Messung lieferte ferner

$$\frac{dp}{dT} - \frac{dP}{dT} = 2,428 - 1,905 = 0,523.$$

Mit Hilfe der oben abgeleiteten Formel berechnet sich andererseits vorstehender Ausdruck aus der auf Literatmosphären reduzierten Schmelzwärme, die sich zu 30,18 cal. ergab, und indem wir nach den Gasgesetzen

$$T \bar{V} = \frac{0,0821 (273 + 5,6)^2 \cdot 760}{35,5 \cdot 78}$$

(78 = Molekulargewicht des Benzols) setzen und schließlich die so in Atmosphären erhaltenen Drucke auf mm Hg reduzieren

$$\frac{dp}{dT} = \frac{dP}{dT} = \frac{30,18 \cdot 35,5 \cdot 78}{24,19 (273 + 5,6)^2 \cdot 0,0821} = 0,543,$$

also in befriedigender Uebereinstimmung mit dem Versuch.

**Der kristallisierte Zustand.** Die meisten festen Körper treten bei Kondensation aus dem gasförmigen Zustande, beim Erstarren aus dem Schmelzfluß oder bei der Ausscheidung aus Lösungen, falls nicht ungünstige Umstände die normale Bildung stören, in gesetzmäßigen, polyedrischen Formen auf: sie kristallisieren. Mit der äußeren Form stehen die sämtlichen physikalischen Eigenschaften im engsten Zusammenhange; letztere sind ebensowohl, wie die erstere, bedingt durch die Struktur der betreffenden Körper. Man will demnach einen Kristall definieren als einen homogenen Körper, in welchem sich verschiedene, von einem seiner Punkte auslaufende Richtungen physikalisch verschieden verhalten.

Die Voraussetzung der Homogenität, welche im folgenden immer festzuhalten ist, besagt, daß die physikalischen Eigenschaften nur von der Richtung, nicht vom Orte abhängen und insbesondere für alle parallelen gleichen Richtungen gleich sind. Nur in wenigen Fällen übrigens zeigen physikalische Eigenschaften Unterschiede in parallelen, aber entgegengesetzten Richtungen. — Es ist wohl zu beachten, daß in obiger Definition eines Kristalls nicht auf die geometrische Form der Begrenzung Bezug genommen ist; diese letztere ist nur das augenfälligste Kennzeichen des kristallisierten Zustandes, welches aber nur bei ungestörter Bildung zur Entwicklung kommt.

Den kristallisierten (anisotropen) Körpern werden die amorphen (isotropen) gegenübergestellt, in welchen alle Richtungen in bezug auf sämtliche physikalische Eigenschaften gleichwertig sind. Es scheint sich hier jedoch in der Regel um einen mehr oder weniger instabilen Zustand zu handeln (vgl. Schlußabschnitt dieses Kapitels).

Sind unter den von einem Punkte eines Kristalls aus gezogenen Richtungen je zwei oder mehr gleichwertige vorhanden, so sagt man, der Kristall besitze Symmetrieeigenschaften. Die Symmetrie eines Kristalls ist für verschiedene physikalische Eigenschaften von ungleichem Grade, wie es die Natur der in Betracht kommenden physikalischen Vorgänge mit sich bringt.

Die Erfahrung hat nun gelehrt, daß sich die niedrigste Symmetrie immer bei den Vorgängen des Wachstums und der Auf-

lösung der Kristalle zeigt, also vor allem in der bei ungestörtem Wachstum auftretenden polyedrischen äußeren Form. Daher ist die letztere, welche ja außerdem der Beobachtung am leichtesten zugänglich ist, in erster Linie zur Charakterisierung und Einteilung der Kristalle geeignet. — Aus den angeführten Gründen wollen wir zunächst die Gesetzmäßigkeiten, welche die Form der Kristalle beherrschen, kurz betrachten.

**Grundlagen der geometrischen Kristallographie.** Bekanntlich sind normal ausgebildete Kristalle von ebenen Flächen begrenzt, welche konvexe Polyeder bilden (d. h. solche Polyeder, die von jeder Geraden höchstens in zwei Punkten geschnitten werden). Es folgt aus der Definition eines Kristalles als eines homogenen Körpers, daß gleichgerichtete Ebenen gleichwertig sind, wobei jedoch zu bemerken ist, daß bei einer Ebene hier zwei Seiten zu unterscheiden sind, also zwei Begrenzungsebenen nur dann als gleichgerichtet gelten, wenn die Richtung der äußeren Normalen übereinstimmt. Man darf daher bei der Untersuchung der Form eines Kristalles die Begrenzungsebenen parallel mit sich selbst beliebig verschoben denken, was im folgenden immer im Auge zu behalten ist.

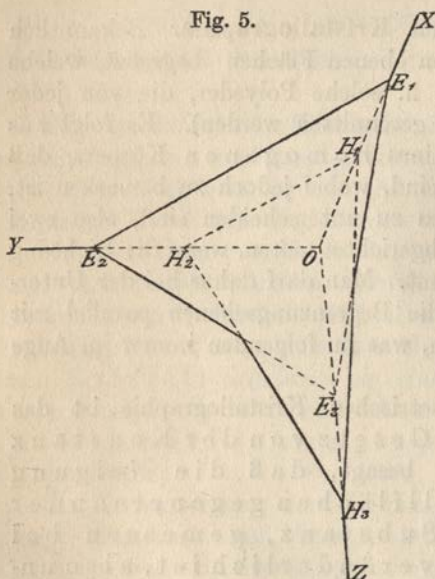
Die erste Grundlage der geometrischen Kristallographie ist das (schon 1669 von Steno entdeckte) Gesetz von der Konstanz der Flächenwinkel, welches besagt, daß die Neigung zweier bestimmter Kristallflächen gegeneinander bei einer und derselben Substanz, gemessen bei derselben Temperatur, unveränderlich ist, also unabhängig von der Größe und Ausbildung der Flächen.

Die reichen in der Kristallmessung mittels des Reflexionsgoniometers gewonnenen Erfahrungen haben gelehrt, daß dieses Gesetz insofern nur annähernde Gültigkeit besitzt, als selbst an guten Kristallen derselben chemisch reinen Substanz, die sich unter scheinbar gleichen Umständen gebildet haben, sowie sogar an einem und demselben Kristall korrespondierende Winkel Schwankungen von nicht selten über  $0,5^\circ$  unterworfen sind.

Unter einer Zone versteht man die Gesamtheit aller Flächen, welche sich in parallelen Kanten schneiden; die gemeinsame Richtung der letzteren heißt die Zonenachse. Eine Zone ist bestimmt durch irgend zwei ihrer Flächen. Weiß man umgekehrt von einer Kristallfläche, daß sie in zwei gegebenen Zonen liegt, so ist sie vollständig bestimmt, denn sie ist dann parallel den beiden Zonenachsen, also zwei sich schneidenden Geraden. — Die Erfahrung hat nun zu dem nachstehenden, 1826 von F. E. Neumann ausgesprochenen Satze geführt, welcher als Gesetz der Zonen bezeichnet wird und das eigentliche kristallographische Grundgesetz bildet: Alle Flächen, die an einem Kristall auftreten können, stehen untereinander im Zonenverbande; oder mit anderen Worten: Aus irgend vier Flächen, von denen keine

drei in einer Zone liegen, kann man alle anderen möglichen Kristallflächen durch Zonen ableiten.

Hiernach würden an einem Kristall zwar unendlich viele Begrenzungsflächen auftreten können, aber es kann doch keineswegs jede beliebige Ebene eine Fläche des Kristalls sein. Wir werden sogleich zwei andere Formen des betrachteten Gesetzes zu erwähnen haben, welche dies noch deutlicher hervortreten lassen. Bei dem obigen Gesetze der Zonen ist zu bedenken, daß es den Zonenverband für alle möglichen Kristallflächen fordert; die an einem einzelnen Kristall wirklich vorhandenen Flächen brauchen darum nicht in vollständigem Zonenverbande zu stehen. —



Um die Lage der Begrenzungsflächen eines Kristalls bequem, d. h. durch Zahlen angeben zu können, kann man dieselbe auf irgend ein mit dem Kristall fest verbundenes Koordinatensystem beziehen. Man wählt nun aus einem bald zu erläuternden Grunde zu Koordinatenebenen irgend drei nicht in einer Zone liegende Kristallflächen (z. B. solche, die durch vorherrschendes Auftreten oder Spaltbarkeit ausgezeichnet sind), und somit

zu Koordinatenachsen drei Kristallkanten (nämlich die Schnittlinien jener drei Kristallflächen,  $O X$ ,  $O Y$ ,  $O Z$  in Fig. 5); dieses Koordinatensystem wird im allgemeinen ein schiefwinkliges sein. Die Lage irgend einer vierten Kristallfläche ( $E_1 E_2 E_3$ ) ist dann durch die Abschnitte ( $O E_1$ ,  $O E_2$ ,  $O E_3$ ) bestimmt, welche sie auf den Koordinaten-

achsen erzeugt; denn sind  $a$ ,  $b$ ,  $c$  diese Abschnitte, so ist  $\frac{x}{a} + \frac{y}{b} + \frac{z}{c} = 1$

die Gleichung der Ebene. Da es sich nur um die Richtung der Begrenzungsebenen handelt, so kommt es nur auf die Verhältnisse  $a : b : c$  an, welche bei der Parallelverschiebung der Ebene konstant bleiben.

Man pflegt nun die Achsenabschnitte  $a$ ,  $b$ ,  $c$  irgend einer, nicht mit zwei der Koordinatenebenen (Fundamentalfächen) in einer Zone liegenden Fläche („Einheitsfläche“) als Einheiten zu wählen, d. h. die Abschnitte aller anderen Kristallflächen durch diese auszudrücken. Diese „Achsen-einheiten“  $a$ ,  $b$ ,  $c$  werden im allgemeinen ungleich sein und in irrationalen Verhältnissen zueinander stehen. Sind nun  $ma$ ,  $nb$ ,  $pc$  die Achsenabschnitte (Parameter) irgend einer fünften Kristallfläche ( $H_1 H_2 H_3$

in Fig. 5), so nennt man drei Zahlen  $h$ ,  $k$ ,  $l$ , die proportional  $\frac{1}{m}$ ,  $\frac{1}{n}$ ,  $\frac{1}{p}$  sind, die Indizes der letzteren, und nach Festlegung der Fundamentalf-



flächen und Einheitsfläche wird jede weitere Ebene der Richtung nach durch das Verhältnis dieser drei Zahlen, z. B.  $h:k:l$ , bestimmt. Es ist nun leicht zu zeigen, daß das Gesetz der Zonen zur Folge hat, daß die Verhältnisse der Indizes aller an einem Kristalle möglichen Begrenzungsflächen rationale Zahlen sind. Dieses (im Prinzip schon 1781 von Hauy aufgestellte) Gesetz der rationalen Indizes gilt natürlich für jede beliebige Wahl der Fundamentalfächen und der Einheitsfläche (sofern dieselben nur Kristallflächen sind). Den in  $h, k, l$  willkürlichen gemeinsamen Faktor wählt man so, daß  $h, k, l$  die kleinstmöglichen ganzen Zahlen werden; für eine Fläche, welche einer bzw. zwei Koordinatenachsen parallel ist, werden ein bzw. zwei Indizes gleich Null. Es ist hervorzuheben, daß  $h, k, l$  in weitaus den meisten Fällen die niedrigsten ganzen Zahlen (vorherrschend 0, 1, 2, 3, 4) sind, und gerade hierdurch erhält das Gesetz der rationalen Indizes erst seine Bedeutung; denn durch hinreichend große ganze Zahlen könnte man ja die Indizes mit der den Winkelmessungen entsprechenden Genauigkeit auch dann darstellen, wenn sie in Wahrheit irrational wären.

Die Berechnung der Indizes aus Winkelmessungen ergibt zunächst meist irrationale Verhältnisse der ersteren; nach dem eben erwähnten Erfahrungssatze wird man aber selten im Zweifel sein, welche ganzen Zahlen, deren Verhältnisse jenen irrationalen Werten nahekommen, man als wahre Indizes anzusehen hat. Im allgemeinen sind zur Bestimmung der Indizes einer Fläche zwei Winkelmessungen erforderlich (vgl. auch den Abschnitt über „Bestimmung der krist. Symmetrie“, S. 99); ist aber eine Zone bekannt, welcher die Fläche angehört, so genügt eine Winkelmessung, und kennt man noch eine zweite die Fläche enthaltende Zone, so sind die Indizes ganz ohne Messung eines Winkels angebar. Da dieser letztere Fall bei der Bestimmung von Kristallen sehr häufig vorkommt, mag das dabei einzuschlagende Verfahren nachstehend näher erläutert werden. Hierzu ist zunächst die Bestimmungsweise von Kantengerichtungen zu betrachten. Man kann aus irgend vier Kristallkanten (drei „Fundamentalkanten“ und einer „Einheitskante“) alle übrigen möglichen gemäß dem Gesetz der Zonen dadurch ableiten, daß man sukzessive die Schnittlinien von Ebenen, die je zwei schon bekannte Kanten verbinden, aufsucht. Sind nun  $\alpha, \beta, \gamma$  die auf die Fundamentalkanten bezogenen Koordinaten eines Punktes der Einheitskante und  $\alpha \xi, \beta \eta, \gamma \zeta$  diejenigen eines Punktes irgend einer fünften Kristallkante, so folgt aus dem soeben erwähnten Satze, daß die Verhältnisse  $\xi:\eta:\zeta$  rational sind. Man nennt  $\xi, \eta, \zeta$  die Indizes der Kante oder Zone und bezeichnet letztere durch das Symbol  $[\xi, \eta, \zeta]$ . Wählt man nun als Fundamentalkanten die Schnittlinien der Fundamentalfächen, als Einheitskante die Resultante aus den Achseneinheiten  $a, b, c$ , so daß  $\alpha:\beta:\gamma = a:b:c$  wird, so ist der Ausdruck dafür, daß eine Fläche  $h, k, l$  durch eine Kante  $[\xi, \eta, \zeta]$  geht oder in einer Zone  $[\xi, \eta, \zeta]$  liegt, die Relation:

$$h \xi + k \eta + l \zeta = 0.$$

Hieraus ist ersichtlich, wie die Indizes einer in zwei gegebenen Zonen liegenden Fläche oder diejenigen der Schnittkante zweier gegebener Flächen durch Auflösung zweier linearer Gleichungen zu berechnen sind, und damit auch zugleich, wie das Gesetz der rationalen Indizes aus dem Gesetze der Zonen folgt.

Eine dritte, von Gauß (1831) herrührende Ausdrucksweise des kristallographischen Grundgesetzes ist das Gesetz der rationalen Doppelverhältnisse, welches besagt, daß zwischen vier Kristallflächen, die in einer Zone, oder vier Kristallkanten, die in einer Ebene liegen, die Beziehung besteht, daß ihr Doppelverhältnis rational ist. (Man versteht unter dem Doppelverhältnis von vier solchen Geraden oder Ebenen  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  folgenden, aus den Sinus der von ihnen eingeschlossenen Winkel gebildeten Quotienten:

$$\frac{\sin(\alpha, \gamma)}{\sin(\beta, \gamma)} : \frac{\sin(\alpha, \delta)}{\sin(\beta, \delta)}$$

Daß dieser Quotient nun für Flächen und Kanten eines Kristalls rational sein muß, folgt leicht nach den Grundsätzen der projektiven Geometrie aus dem Gesetz der Zonen oder demjenigen der rationalen Indizes.) Zufolge dieser Beziehung ist durch drei Flächen einer Zone oder drei Kanten in einer Ebene die Gesamtheit der in jener Zone oder Ebene liegenden Flächen oder Kanten, die am Kristall auftreten können, völlig bestimmt. Indem man das Doppelverhältnis von vier in einer Zone liegenden Flächen durch ihre Indizes ausdrückt, gelangt man zu Formeln, welche für die Kristallberechnung von fundamentaler Wichtigkeit sind, da sie die Lösung der beiden folgenden Aufgaben liefern: 1. wenn die Indizes von vier Flächen einer Zone und zwei von den sechs Winkeln zwischen diesen Flächen gegeben sind, die übrigen vier Winkel zu berechnen; 2. wenn die Winkel zwischen vier Flächen einer Zone und die Indizes dreier von ihnen gegeben sind, die Indizes der vierten Fläche zu finden<sup>1)</sup>.

Um die geometrische Form eines Kristalls zu beschreiben, muß man, wie nach dem vorhergehenden klar ist, angeben: 1. die drei Winkel zwischen den Fundamentalkanten oder zwischen den Fundamentalfächen, 2. die Längenverhältnisse der Achseneinheiten, 3. die Indizes der vorhandenen Kristallflächen (oder Kanten). Die unter 1. und 2. genannten Bestimmungsstücke, die sogenannten Achsenelemente oder geometrischen Konstanten des Kristalls, sind im allgemeinen charakteristisch für die kristallisierte Substanz (vgl. S. 95 ff.). Die Wahl derselben ist, wie schon oben bemerkt, in gewissem Grade willkürlich; man wird dabei aber, außer dem kristallographischen Grundgesetz, die Symmetrieverhältnisse des Kristalls zu berücksichtigen haben (s. w. u.).

Die Symmetrie der Kristalle kommt, wie Hauy zuerst bemerkte, schon in ihrer Begrenzung dadurch zur Geltung, daß an ungestört entwickelten Kristallen verschieden gerichtete, in gesetzmäßiger Weise korrespondierende Flächen immer gleichzeitig und mit gleicher physikalischer Beschaffenheit (Glanz, Streifung usw.) auftreten. Weit

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Th. Liebisch, Geometrische Kristallographie. Kap. IV.

sicherer sind die Symmetrieverhältnisse durch Winkelmessungen zu konstatieren; denn die Winkel zwischen zwei Paaren von gleichwertigen Flächen müssen natürlich gleich sein. Soll die Symmetrie auch im äußeren Anblick des Kristallpolyeders anschaulich zum Ausdruck kommen, so muß man die Flächen derart parallel mit sich selbst verschoben denken, daß alle gleichwertigen Flächen von einem und demselben festen Punkte im Innern des Kristalls gleichen Abstand haben. Diese ideale Ausbildung, welche in der Natur nur unter ausnahmsweise günstigen Umständen vorkommt, wird immer vorausgesetzt, wenn man von der Symmetrie eines Kristallpolyeders spricht. Für später sei hier gleich bemerkt, daß man die Gesamtheit aller gleichwertigen Kristallflächen eine einfache Kristallform nennt im Gegensatze zu einer Kombination, d. h. einem aus ungleichwertigen Flächen gebildeten Kristallpolyeder. Die einfache Kristallform braucht keineswegs ein geschlossenes Polyeder zu sein, sondern kann auch z. B. aus einem Paar paralleler Ebenen oder sogar nur aus einer einzigen Ebene bestehen.

**Einteilung der Kristalle nach der Symmetrie.** Wir wenden uns nun zur näheren Betrachtung der Symmetrieeigenschaften, welche ein Kristallpolyeder besitzen kann.

Die Symmetrie kann durch das Vorhandensein der folgenden drei Arten von Symmetrieelementen bedingt sein: 1. einer oder mehrerer Symmetrieachsen; 2. einer oder mehrerer Symmetrieebenen; 3. einer Achse und Ebene der zusammengesetzten Symmetrie. Diese Symmetrieelemente haben folgende Bedeutung für die Kristallstruktur und die geometrische Form.

Eine *Symmetrieachse* ist dadurch charakterisiert, daß durch eine Drehung um einen aliquoten Teil von  $360^\circ$  um diese Achse jede Richtung in eine gleichwertige übergeführt wird, also auch das Kristallpolyeder mit sich selbst zur Deckung kommt. Ist  $\frac{1}{n} \cdot 360^\circ$  der kleinste hierzu erforderliche Drehungswinkel, so wird die Symmetrieachse *n-zählig* genannt. Je nachdem ihre beiden entgegengesetzten Richtungen deckbar gleich sind oder nicht, heißt sie *zweiseitig* oder *einseitig*; unter den einseitigen Achsen sind wieder drei Arten zu unterscheiden, je nachdem die an ihren beiden Enden liegenden Flächengruppen direkt oder erst nach einer Drehung der einen spiegelbildlich gleich oder überhaupt ganz verschieden sind, in welchem letzteren Falle die Symmetrieachse *polar* genannt wird. — Aus dem kristallographischen Grundgesetze ergibt sich unter anderem, daß eine Symmetrieachse stets eine mögliche Kristallkante und die zu ihr senkrechte Ebene eine mögliche Kristallfläche ist, ferner, daß nur zwei-, drei-, vier- oder sechszählige Symmetrieachsen möglich sind.

Eine *Symmetrieebene* ist eine Ebene, in bezug auf welche je zwei gleichwertige Richtungen wie Bild und Spiegelbild zueinander liegen und welche somit das Kristallpolyeder in zwei spiegelbildlich gleiche Hälften teilt. Man erkennt leicht, daß eine Symmetrieebene immer einer möglichen Kristallfläche parallel ist.

Eine Achse und Ebene der zusammengesetzten Symmetrie ist dadurch charakterisiert, daß eine Richtung noch nicht allein durch eine Drehung um einen aliquoten Teil von  $360^\circ$  in eine gleichwertige übergeführt wird, sondern daß hierzu außerdem eine Spiegelung nach einer zu dieser Achse senkrechten Ebene gehört. Die Kombination beider Operationen wird als Drehspiegelung bezeichnet.

Während die drei genannten selbständigen Symmetrieelemente durch gewisse Bewegungen („Deckbewegungen“) charakterisiert sind, welche gleichwertige Richtungen ineinander überführen, ist dies bei einem Symmetriezentrum nicht der Fall. Ein solches ist vorhanden, wenn je zwei entgegengesetzte Richtungen gleichwertig sind. Es ist nicht notwendig mit der Existenz einer Achse und Ebene der zusammengesetzten Symmetrie verbunden.

Immerhin gibt es auch Fälle, in denen Symmetrieelemente in gewissen Kombinationen das Vorhandensein noch anderer Symmetrieelemente bedingen; man nennt dann diejenigen Symmetrieelemente, welche die übrigen schon zur Folge haben, die *erzeugenden*. Ein wichtiges Beispiel hierfür ist der Satz, daß ein Zentrum der Symmetrie, eine Symmetrieebene und eine zu letzterer senkrechte geradzählige Symmetrieachse drei Symmetrieelemente sind, von denen je zwei das dritte mit Notwendigkeit bedingen.

Einfache Kristallformen, welche mit ihrem Spiegelbild nicht zur Deckung gebracht werden können (nach *M a r b a c h* „in sich gewendete“), besitzen weder ein Zentrum der Symmetrie noch eine Symmetrieebene. Doch genügen diese beiden Merkmale noch nicht, um gewendete Kristalle ausreichend zu definieren; denn durch sie ist die sphenoidische Tetartoedrie des tetragonalen Systems (siehe unten S. 92 Gruppe 24), deren einfache Formen mit ihren Spiegelbildern kongruent sind, obwohl sie weder Sym-

Fig. 6.

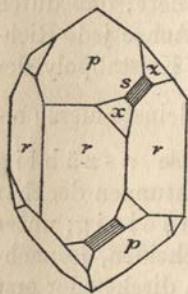
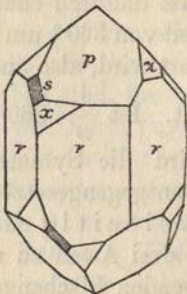


Fig. 7.



metrie-Ebene noch -Zentrum besitzen, noch nicht ausgeschlossen. Hingegen gelangt man nach *Minnigerode*<sup>1)</sup> zu einer strengen Definition in sich gewendeter Formen, wenn man sie als diejenigen erklärt, die weder durch eine Spiegelung noch durch eine Drehspiegelung mit sich selbst zur Deckung gebracht werden können, die also nur Symmetrieachsen besitzen. Eine gewendete Kristallform und die ihr spiegelbildlich gleiche werden als *enantiomorphe* Formen (*N a u m a n n*) bezeichnet und als rechte und linke Form unterschieden. Da solche Formen von hoher theoretischer Bedeutung für die Stereochemie geworden sind, so sei eine Abbildung von zwei spiegelbildlich gleichen, aber nicht kongruenten Quarzkristallen gebracht<sup>2)</sup> (s. oben).

Nach den verschiedenen möglichen Kombinationen von erzeugenden Symmetrieelementen ergibt sich eine (unten näher zu betrachtende) *E i n-*

<sup>1)</sup> N. Jahrb. f. Mineralogie, Beilageband 5 (1887), S. 149.

<sup>2)</sup> Nach *B o d l ä n d e r*, Lehrbuch der Chemie, S. 427. Stuttgart 1896.

teilung der kristallisierten Körper in 32 Gruppen<sup>1)</sup>. Von diesen Gruppen, deren jede durch besondere Symmetrieeigenschaften charakterisiert ist, werden diejenigen in ein Kristallsystem zusammengefaßt, welche sich auf ein und dasselbe kristallographische Achsensystem beziehen lassen. Unter einem kristallographischen Achsensystem versteht man ein System von Koordinatenachsen, welches einerseits dem Gesetze der rationalen Indizes genügt, d. h. möglichen Kristallkanten parallel ist, und welches andererseits auch die Symmetrieverhältnisse des Kristalls zum Ausdruck bringt, indem es durch dieselben Operationen, die irgend eine Richtung in eine gleichberechtigte überführen, mit sich selbst zur Deckung gebracht wird. In bezug auf ein solches Achsensystem erhalten demnach alle gleichwertigen Flächen Indizes, die sich nur durch die Reihenfolge und Vorzeichen unterscheiden; man kann daher eine einfache Kristallform kurz durch Angabe der Indizes irgend einer ihrer Flächen bezeichnen, welche man zum Unterschiede vom Symbol der einzelnen Fläche dann in runde Klammern einschließt. (Ueber die zahlreichen anderen Symbole für Kristallformen, welche man eingeführt hat, vgl. die Lehrbücher der Kristallographie.)

Bevor wir uns zur Aufzählung der 32 Gruppen und der einer jeden angehörenden Kristallformen wenden, müssen wir uns noch gewisse geometrische Beziehungen vergegenwärtigen, welche zwischen den einfachen Formen der zu demselben Kristallsystem gehörigen Gruppen bestehen. Da nämlich die Symmetrieelemente der niedriger symmetrischen Gruppen jedes Systems einen Teil der Symmetrieelemente der höchst symmetrischen Gruppe desselben Systems bilden, so kann man aus den einfachen Formen der letzteren (holoedrischen) Gruppe diejenigen aller übrigen Gruppen geometrisch dadurch ableiten, daß man die Hälfte oder drei Viertel oder sieben Achtel von den Flächen der holoedrischen Formen nach bestimmten Gesetzen verschwinden läßt; die so gewonnenen Formen nennt man hemiedrische bzw. tetartoedrische oder ogdoedrische. Diejenigen hemiedrischen, tetartoedrischen und ogdoedrischen Kristalle, welche eine einzige polare Symmetrieachse besitzen, heißen hemimorph. — Es ist zu beachten, daß nicht alle einfachen Formen der hemiedrischen und tetartoedrischen Gruppen von den entsprechenden holoedrischen Formen geometrisch verschieden sind; so treten z. B. das Hexaeder und Dodekaeder in allen Gruppen des regulären Systems auf. Die niedere Symmetrie solcher Kristalle ist aber immer an ihrem physikalischen Verhalten zu erkennen, vor allem an der Lage und Gestalt der Aetzfiguren auf ihren Flächen (vgl. S. 94). — Die Bezeichnung der hemiedrischen Formen geschieht durch Vorsetzen gewisser griechischer Buchstaben ( $\alpha$ ,  $\pi$ ,  $\gamma$ ,  $\tau$ ,  $\rho$ ) vor die Symbole der holoedrischen Formen, aus denen sie ableitbar sind; bei den tetartoedrischen Formen setzt man zwei solche Buchstaben, da dieselben immer durch kombinierte Anwendung zweier Arten von Hemiedrie erhalten werden können. Die korrelaten, d. h. sich zu einer holoedrischen Form ergänzenden hemiedrischen bzw. tetartoedrischen Formen, welche nur in dem Falle, wo sie enantiomorph sind, geometrisch, immer aber physikalisch verschieden sind, erhalten dann Symbole, die sich nur durch Vorzeichen oder Stellung der Indizes unterscheiden. — In der nachstehenden Uebersicht der 32 Gruppen werden für die Symmetrieelemente folgende abgekürzte Bezeichnungen angewendet: für ein Zentrum der Symmetrie  $C$ ; für  $m$  gleichberechtigte  $n$ -zählige zweiseitige Symmetrieachsen

<sup>1)</sup> Dieselbe ist entwickelt von J. F. C. Hessel 1830, A. Bravais 1850, A. Gadolin 1867, P. Curie 1884, B. Minningerode 1886; eine ausführliche Darstellung findet sich in Th. Liebichs „Physikalischer Kristallographie“ (Leipzig 1896), p. 3—50, ferner in dem Werke von A. Schoenflies, „Kristallsysteme und Kristallstruktur“ (Leipzig 1891).

$m L_n$  (wobei die inversen Richtungen mitgezählt werden, so daß also  $m$  mindestens = 2 ist); für  $m$  gleichberechtigte einseitige Symmetrieachsen und ihre inversen  $m L_n$ ,  $m l_n$  bzw.  $m L_n^*$ ,  $m l_n^*$  oder  $m \bar{L}_n$ ,  $m \bar{l}_n$ , je nachdem sie einseitig erster oder zweiter Art oder polar sind; endlich für eine Symmetrieebene, die auf keiner Symmetrieachse senkrecht steht, das Zeichen  $P$  und für eine solche, die auf einer  $n$ -zähligen Achse senkrecht steht, das Zeichen  $P_n$ . Ungleichwertige Symmetrieachsen oder Symmetrieebenen derselben Art sollen durch Akzente unterschieden werden. Von den einfachen Kristallformen der niedriger symmetrischen Gruppen sollen nur diejenigen angegeben werden, welche sich von den entsprechenden holoedrischen Formen auch geometrisch unterscheiden: ferner brauchen die Formen der hemimorphen Gruppen nicht besonders erwähnt zu werden, da es bei diesen klar ist, daß sie durch Fortlassen der an einem Ende der polaren Achse gelegenen Flächen aus den holoedrischen Formen erhalten werden. Diejenigen Gruppen, für welche Beispiele noch nicht bekannt sind, werden ohne Angaben der Formen in Klammern aufgeführt; bei den übrigen wird auch eine Anzahl der wichtigsten ihnen angehörenden Mineralien und künstlich dargestellten Substanzen angegeben.

### I. Reguläres System.

Kristallographisches Achsensystem: Drei gleiche aufeinander senkrechte Achsen (den Kanten des Hexaeders parallel).

1. Holoedrie.  $C$ ;  $6 L_4$ ,  $8 L_3$ ,  $12 L_2$ ;  $3 P_4$ ,  $6 P_2$ .

Hexakisoktaeder ( $h k l$ ),  $h > k > l$ ; Triakisoktaeder ( $h h l$ ); Ikositetraeder ( $h l l$ ); Tetrakishexaeder ( $h k 0$ ); Oktaeder ( $1 1 1$ ); (Rhomben-)Dodekaeder ( $1 1 0$ ); Hexaeder ( $1 0 0$ ).

Beispiele: Diamant P, Si, Fe, Pb, Cu, Ag, Hg, Au, Pt; PbS, Ag<sub>2</sub>S; As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; NaCl, AgCl, AgBr, CaF<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und andere Spinelle, Granat, Analzim, Perowskit, Sodalith usw.

2. Tetraedrische Hemiedrie.  $6 L_2$ ,  $4 \bar{L}_3$ ,  $4 \bar{l}_3$ ;  $6 P$ .

Hexakistetraeder  $\times$  ( $h k l$ ); Deltoiddodekaeder  $\times$  ( $h h l$ ), Triakistetraeder  $\times$  ( $h l l$ ); Tetraeder  $\times$  ( $1 1 1$ ).

Beispiele: ZnS als Zinkblende, Fahlerz, Borazit; Helvin.

3. Plagiedrische Hemiedrie.  $6 L_4$ ,  $8 L_3$ ,  $12 L_2$ .

Pentagonikositetraeder  $\gamma$  ( $h k l$ ).

Beispiele: Cu<sub>2</sub>O; KCl, (NH<sub>4</sub>)Cl.

4. Pentagonale Hemiedrie.  $C$ ;  $6 L_2$ ,  $4 L_3^*$ ,  $4 l_3^*$ ;  $3 P_2$ .

Dyakisdodekaeder  $\pi$  ( $h k l$ ), Pentagondodekaeder  $\pi$  ( $h k 0$ ).

Beispiele: FeS<sub>2</sub> (als Eisenkies), CoAs<sub>2</sub> usw. SnJ<sub>4</sub>; Alaune.

5. Tetartoedrie.  $6 L_2$ ,  $4 \bar{L}_3$ ,  $4 \bar{l}_3$ .

Tetraedrische Pentagondodekaeder  $\times \pi$  ( $h k l$ ); die übrigen Formen wie in 2, außer den ( $h k 0$ ), welche in die Pentagondodekaeder zerfallen.

Beispiele: NaClO<sub>3</sub>, NaBrO<sub>3</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Na<sub>2</sub>Sb<sub>5</sub>O<sub>14</sub> + 9 H<sub>2</sub>O; NaUO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.

### II. Hexagonales System<sup>1)</sup>.

Kristallographisches Achsensystem: Eine Hauptachse und drei auf ihr senkrechte, Winkel von 120° miteinander bildende, gleichwertige Nebenachsen. Eine Fläche erhält vier Indizes  $i h k l$ , von denen aber die drei auf die Nebenachsen bezüglichen durch die Relation  $i + h + k = 0$  miteinander verbunden sind.

6. Holoedrie.  $C$ ;  $2 L_6$ ,  $6 L_2$ ,  $6 L_2'$ ;  $P_6$ ,  $3 P_2$ ,  $3 P_2'$ .

Dihexagonale Pyramiden ( $i h k l$ ),  $i > h$ ,  $-k = \bar{k} = i + h$ ; hexagonale Pyramiden 1. Ordnung ( $i 0 \bar{i} l$ ) und 2. Ordnung ( $i . i . 2 i . l$ ); dihexagonale Prismen ( $i h k 0$ ); hexagonales Prisma 1. Ordnung ( $1 0 \bar{1} 0$ ) und 2. Ordnung ( $1 \bar{1} 2 0$ ); Basis ( $0 0 0 1$ ).

Beispiele: Beryll, Milarit.

<sup>1)</sup> Ein Teil des hexagonalen Systems wird vielfach als ein siebentes „trigonales“ abgetrennt.

7. Hemimorphe Hemiedrie.  $\bar{L}_6, \bar{l}_6; 3 P, 3 P'$ .  
Beispiele: ZnO; ZnS (als Wurtzit), CdS (Greenockit), AgJ.
8. Trapezoedrische Hemiedrie.  $2 L_6, 6 L_2, 6 L_2'$ .  
Beispiele: d-Bleiantimonyltartrat + KNO<sub>3</sub>, d-Baryumantimonyltartrat + KNO<sub>3</sub>.
9. Pyramidale Hemiedrie.  $C; L_6, l_6; P_6$ .  
Hexagonale Pyramiden 3. Ordnung  $\pi (i h k l)$ ; hexagonale Prismen 3. Ordnung  $\pi (i h k 0)$ .  
Beispiele: Ca<sub>5</sub>Cl(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Pb<sub>5</sub>Cl(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Pb<sub>5</sub>Cl(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Pb<sub>5</sub>Cl(VdO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.
10. Erste hemimorphe Tetartoedrie.  $\bar{L}_6, l_6$ .  
Beispiele: Nephelin, KLiSO<sub>4</sub>, d-Strontium- und d-Bleiantimonyltartrat.
- [11. Sphenoidische Hemiedrie.  $2 L_3, 3 \bar{L}_2, 3 \bar{l}_2; P_3, 3 P'$ ]  
[12. Sphenoidische Tetartoedrie.  $L_3, l_3; P_3$ .]  
13. Rhomboedrische Hemiedrie.  $C; 2 L_3, 3 L_2, 3 l_2; 3 P_2$ .  
Skalenoeder  $\rho (i h k l)$ , Rhomboeder  $\rho (i 0 \bar{i} l)$ .  
Beispiele: P, Te, As, Sb, Bi, Mg, Pd, Os; H<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> (als Kalkspat), MgCO<sub>3</sub>, FeCO<sub>3</sub>, ZnCO<sub>3</sub>, MnCO<sub>3</sub>; Eudialyt, Chabasit usw.
14. Zweite hemimorphe Tetartoedrie (Hemimorphie der Gruppe 13).  $\bar{L}_3, l_3; 3 P$ .  
Beispiele: KBrO<sub>3</sub>, Ag<sub>6</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>6</sub> und Ag<sub>6</sub>As<sub>2</sub>S<sub>6</sub> (Rotgültigerz), Turmalin; NaLiSO<sub>4</sub>; Tolyphenylketon C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O.
15. Trapezoedrische Tetartoedrie.  $2 L_3, 3 \bar{L}_2, 3 \bar{l}_2$ .  
Trigonale Trapezoeder  $\rho \tau (i h k l)$ ; Rhomboeder (1. Art)  $\rho \tau (i 0 \bar{i} l)$ ; trigonale Pyramiden  $\rho \tau (i . i . 2 i . l)$ ; ditrigonale Prismen  $\rho \tau (i h k 0)$ , trigonale Prismen  $\rho \tau (1 \bar{1} \bar{2} 0)$ .  
Beispiele: SiO<sub>2</sub> (als Quarz); HgS; K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, PbS<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + 4 H<sub>2</sub>O, SrS<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + 4 H<sub>2</sub>O, CaS<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + 4 H<sub>2</sub>O; Benzil C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, Matikostearopten C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O.
16. Rhomboedrische Tetartoedrie.  $C; L_3^*, l_3^*$ .  
Rhomboeder 3. Ordnung  $\rho \tau (i h k l)$ , 1. Ordnung  $\rho \tau (i 0 \bar{i} l)$  und 2. Ordnung  $\rho \pi (i . i . 2 i . l)$ ; hexagonale Prismen 3. Ordnung  $\rho \tau (i h k 0)$ .  
Beispiele: CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Dolomit); Titaneisenerz; H<sub>2</sub>CuSiO<sub>4</sub>, Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Be<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.
17. Ogdooedrie.  $\bar{L}_3, \bar{l}_3$ . Hemimorphie von 15. oder 16.  
Beispiel: NaJO<sub>4</sub> + 3 H<sub>2</sub>O.

### III. Tetragonales System.

Kristallographisches Achsensystem: Eine Hauptachse (auf die sich der dritte Index bezieht), zwei auf ihr und aufeinander senkrechte, untereinander gleiche Nebenachsen.

18. Holoedrie.  $C; 2 L_4, 4 L_2, 4 L_2'; P_4, 2 P_2, 2 P_2'$ .  
Ditetragonale Pyramiden ( $h k l$ ), tetragonale Pyramiden 1. Ordnung ( $h h l$ ) und 2. Ordnung ( $h 0 l$ ); ditetragonale Prismen ( $h k 0$ ), tetragonale Prisma 1. Ordnung ( $1 1 0$ ) und 2. Ordnung ( $1 0 0$ ); Basis ( $0 0 1$ ).  
Beispiele: B, Sn; SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> (Rutil und Anatas), ZrSiO<sub>4</sub>; Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, HgJ<sub>2</sub>, Hg(CN)<sub>2</sub>; MgPt(CN)<sub>6</sub> + 7 H<sub>2</sub>O; NiSO<sub>4</sub> + 6 H<sub>2</sub>O; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Pb<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; Vesuvian, Melilith, Gehlenit, Apophyllit.
19. Hemimorphe Hemiedrie.  $\bar{L}_4, \bar{l}_4; 2 P, 2 P'$ .  
Beispiele: Jodsuccinimid C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>NJ, Pentaerythrit C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>.
20. Trapezoedrische Hemiedrie.  $2 L_4, 4 L_2, 4 L_2'$ .  
Tetragonale Trapezoeder  $\tau (h k l)$ .  
Beispiele: Guanidinkarbonat, Strychninsulfat, NiSO<sub>4</sub> + 6 H<sub>2</sub>O.
21. Pyramidale Hemiedrie.  $C; L_4, l_4; P_4$ .  
Tetragonale Pyramiden 3. Ordnung  $\pi (h k l)$  und Prismen 3. Ordnung  $\pi (h k 0)$ .  
Beispiele: CaWO<sub>4</sub>, PbMoO<sub>4</sub>; Skapolith; Erythrit C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>.
22. Hemimorphe Tetartoedrie.  $\bar{L}_4, \bar{l}_4$ .

Beispiele: d-Baryumantimonyltartrat.

23. Sphenoidische Hemiedrie.  $2L_2, 4L_2; 2P$ .

Tetragonale Disphenoide  $\times (hkl)$  und Sphenoide  $\times (hhk)$ .

Beispiele:  $\text{CuFeS}_2$  (Kupferkies);  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  (Harnstoff);  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

[24. Sphenoidische Tetartoedrie.  $L_2^*, L_2^*$ .]

#### IV. Rhombisches System.

Kristallographisches Achsensystem: Drei ungleiche aufeinander senkrechte Achsen.

25. Holoedrie.  $C; 2L_2, 2L_2', 2L_2''; P_2, P_2', P_2''$ .

Rhombische Pyramiden  $(hkl)$ ; Prismen  $(hko), (hok)$  und  $(ohk)$ ; Flächenpaare  $(100), (010)$  (Pinakoide) und  $(001)$  (Basis).

Teils in dieser, teils in Gruppe 28 kristallisiert die große Mehrzahl der Mineralien und namentlich der künstlich dargestellten Substanzen. Einige Beispiele sind: S, J;  $\text{HgCl}_2$ ;  $\text{HgJ}_2$ ;  $\text{FeS}_2$  (Markasit),  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ;  $\text{TiO}_2$  (Brookit);  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  (Aragonit),  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{PbCO}_3$ ;  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ;  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ ;  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ; Topas, Andalusit;  $\text{MgSiO}_3$ .

26. Hemimorphie.  $\bar{L}_2, \bar{l}_2; P, P'$ .

Beispiele:  $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ; Resorcin  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ , Triphenylmethan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$ .

27. Hemiedrie.  $2L_2, 2L_2', 2L_2''$ .

Rhombische Sphenoide.  $\times (hkl)$ .

Beispiele:  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ; d-Kaliumantimonyltartrat, Weinstein, d-Kalium- und Ammoniumnatriumtartrat, Asparagin, Mykose usw.

#### V. Monoklines System.

Kristallographisches Achsensystem: Zwei schiefwinklige und eine auf deren Ebene senkrechte Achse (Orthoachse, auf die sich der mittlere Index bezieht), alle drei ungleich.

28. Holoedrie.  $C; L_2, l_2; P_2$ .

Prismen  $(hkl), (hko), (okl)$ ; Flächenpaare aus der Zone der Orthoachse  $(h0l)$ , speziell Orthopinakoid  $(100)$  und Basis  $(001)$ ; Klinopinakoid  $(010)$ .

Beispiele äußerst zahlreich; u. a.: S (die eine Modifikation), Se;  $\text{AsS}_3$ ;  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ;  $\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ ,  $2\text{CuCO}_3 + \text{H}_2\text{CuO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Gips),  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgK}_2(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  und isomorphe,  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ ;  $\text{PbCrO}_4$ ,  $(\text{MnFe})\text{WO}_4$  (Wolframit);  $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaSiO}_3$  (Wollastonit), Augit, Hornblende, Euklas, Epidot, Orthit, Datolith, Orthoklas, Glimmer, Titanit, Heulandit, Harmotom usw. Die meisten organischen Verbindungen, z. B. Oxalsäure, Monokaliumoxalat, Salizylsäure, Naphthalin, Anthrazen.

29. Hemimorphie.  $\bar{L}_2, \bar{l}_2$ .

Beispiele: Weinsäure, Quarzit, Rohrzucker, Milchzucker, Rhamnose usw.

30. Hemiedrie.  $P$ .

Beispiel: Skolezit.

#### VI. Triklines System.

Kristallographisches Achsensystem: Drei schiefwinklige und ungleiche Achsen.

31. Holoedrie.  $C$ .

Sämtliche einfache Formen sind nur Flächenpaare.

Beispiele:  $\text{B}(\text{OH})_3$ ;  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CaS}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (Disthen), Axinit, Mikroclin, Albit und Anorthit; Traubensäure  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

32. Hemiedrie. Kein Symmetrieelement.

Beispiel: d-Monostrontiumtartrat  $\text{Sr}(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .



Man kann zu den 32 Gruppen auch ohne Voraussetzung des Gesetzes der rationalen Indizes gelangen, indem man nur vom Begriff der Homogenität ausgeht. Diese Betrachtungsweise wird in den Theorien der Kristallstruktur<sup>1)</sup> durchgeführt, die auf der Molekularanschauung beruhen und demgemäß eine Anordnung der Moleküle eines Kristalles (bzw. der Schwerpunkte derselben) nach einem regelmäßigen Punktsystem annehmen. Die sämtlichen möglichen regelmäßigen Punktsysteme können durch Ineinanderstellung von kongruenten parallelepipedischen Raumgittern, von denen es 14 verschiedene Arten gibt, erhalten werden und ordnen sich nach ihrer Symmetrie in die bekannten 32 Gruppen. Diese Theorie führt auch in anschaulicher Weise auf das Gesetz der rationalen Indizes, wenn man die Begrenzungsflächen eines Kristalles als Netzebenen des Punktsystems ansieht. Weitgehend spezialisierte Anordnungen dieser Art, die auch von den chemischen Konstitutionsverhältnissen (*o*-, *m*- und *p*-Substitution bei Benzolderivaten) Rechenschaft geben, sind von Barlow und Pope<sup>2)</sup> angegeben worden.

**Zwillinge und Ausbildung der Kristalle.** Die gesetzmäßige Anordnung der Materie in den Kristallen wird durch zwei Umstände vielfach stark verdeckt. Einmal gibt es regelmäßige Verwachsungen von zwei oder mehr Kristallindividuen (Zwillinge bzw. Viellinge), die oft zur Entstehung von Formen scheinbar höherer Symmetrie, als sie der Kristallstruktur entspricht, Veranlassung geben. Diese Verwachsungen sind in der Regel schon äußerlich am Vorhandensein einspringender Winkel, welche bei einfachen Kristallindividuen nicht vorkommen können, oder an der abweichenden Beschaffenheit verschiedener Teile derselben Fläche zu erkennen.

Dann aber ist auch bei einem einheitlichen Kristall die Ausbildung, d. h. die relative Größenentwicklung der verschiedenen Kristallflächen sehr variabel und oft unregelmäßig (insofern gleichwertige Flächen sehr verschiedene Ausdehnung erlangen: Verzerrungen), und die Umstände, von welchen dieselbe abhängt, sind noch wenig aufgeklärt. P. Curie (1885) und andere haben versucht, als das Maßgebende eine gewisse „Oberflächenenergie“ (ähnlich derjenigen von Flüssigkeitsoberflächen) hinzustellen, welche für ungleichwertige Flächen desselben Kristalls verschieden wäre; allein, abgesehen etwa von dem Ergebnis, daß größere Kristalle auf Kosten kleinerer, in derselben gesättigten Lösung befindlicher wachsen, hat diese Theorie noch kaum zu Resultaten geführt, die mit der Erfahrung im Einklange stehen. —

Die Lösungsgeschwindigkeit eines Kristalls ist nicht nach allen Richtungen die gleiche. Das tritt namentlich bei kurzer Behandlung einer Kristallfläche mit einem Lösungsmittel hervor. Es bilden sich dann

<sup>1)</sup> Frankenheim 1835, Bravais 1850, Camille Jordan 1868, Sohncke 1876, Fedorow 1890 und besonders ausführlich Schoenflies, Kristallsysteme und Kristallstruktur. Leipzig 1891.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 89, 1675 (1906) und 91, 1150 (1907).

regelmäßig begrenzte Eindrücke (Aetzfiguren), deren Anordnung dieselbe Symmetrie zeigt wie der ideal ausgebildete Kristall und deren Studium oft allein die Bestimmung der kristallographischen Gruppe ermöglicht<sup>1)</sup>. Von zwei nicht gleichwertigen Flächen desselben Kristalls kann die eine in einem Lösungsmittel eine kleinere, in einem anderen eine größere Kristallisationsgeschwindigkeit besitzen als die andere. Daraus erklärt sich wahrscheinlich der verschiedene Habitus der Kristalle derselben Substanz, z. B. das Auftreten von Oktaederflächen bei dem gewöhnlich in Würfeln kristallisierenden Kochsalz, wenn man es aus einer Harnstoff enthaltenden Lösung kristallisieren läßt.

**Physikalische Eigenschaften der Kristalle.** Bei allen physikalischen Eigenschaften, welche gerichtete Größen sind, zeigt sich in Kristallen eine Abhängigkeit von der Richtung, welche in den Elementargesetzen für die betreffenden Vorgänge durch eine Anzahl jedem Kristall eigentümlicher Konstanten zum Ausdruck kommt. Wie schon erwähnt wurde, ist die Symmetrie, welche im Verhalten eines Kristalles gegenüber irgend einer physikalischen Einwirkung zutage tritt, stets entweder dieselbe oder eine höhere wie diejenige seiner geometrischen Form, und die Einteilung in Gruppen, welche man mit Rücksicht auf irgend eine physikalische Eigenschaft erhält, ist stets im Einklang mit der früher betrachteten Einteilung nach der geometrischen Form (unter Berücksichtigung der Aetzerscheinungen). Wir wollen im folgenden die physikalischen Eigenschaften hauptsächlich in bezug auf ihre Symmetrieverhältnisse betrachten und auf die physikalischen Gesetze selbst dabei nur insoweit eingehen, als sie für die Bestimmung der kristallographischen Symmetrie von besonderer Wichtigkeit sind. Im übrigen muß auf die Lehrbücher der Physik verwiesen werden; insbesondere ist hier auch Th. Liebischs „Grundriß der physikalischen Kristallographie“ und W. Voigts „Lehrbuch der Kristallphysik“ (Leipzig 1910) zu nennen.

Man kann die physikalischen Eigenschaften von Kristallen in zwei Klassen einteilen, je nachdem sie eine höhere oder eine niedere Symmetrie besitzen. Niemals haben aber, wie schon bemerkt, die physikalischen Eigenschaften eine niedrigere Symmetrie als die durch die Vorgänge des Wachstums und der Auflösung gegebene. Eine höhere Symmetrie zeigen diejenigen physikalischen Erscheinungen, deren Elementargesetze in allen Kristallen mit Hilfe eines Ellipsoids darstellbar sind (für welche sich somit alle regulären Kristalle wie isotrope Körper verhalten), eine niedere diejenigen, bei denen dies nicht möglich ist.

Zur ersten Art gehören die thermische Ausdehnung (und die Kompression durch allseitig gleichen Druck), die Strömung der Wärme und Elektrizität, die dielektrische und magnetische Polarisierung sowie endlich das thermoelektrische Verhalten.

<sup>1)</sup> Vgl. Liebisch, Grundriß der physikalischen Kristallographie, S. 43. Leipzig 1896.

Die Bedeutung der Ellipsoide in diesen Fällen ist im wesentlichen folgende.

Bei der thermischen Ausdehnung geht irgend eine innerhalb des Kristalls gedachte Kugelfläche in ein Ellipsoid über, dessen Hauptachsen proportional sind mit  $1 + \lambda_1 t$ ,  $1 + \lambda_2 t$ ,  $1 + \lambda_3 t$ , wo  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  die Hauptausdehnungskoeffizienten sind und  $t$  die Temperaturänderung bezeichnet. Ist dieses „Dilatationsellipsoid“ (für das Temperaturintervall  $t$ ) gegeben, so kann man die Dimensions- und Winkeländerungen des Kristalls berechnen.

Bei den Strömungsvorgängen sind im Falle, daß sich in einem Punkte des (unbegrenzt gedachten) Kristalls eine Wärme- oder Elektrizitätsquelle befindet, die Flächen gleicher Temperatur bzw. gleichen Potentials ähnliche und ähnlich gelegene Ellipsoide, deren Hauptachsen proportional den Quadratwurzeln aus den Hauptleitungsfähigkeiten sind.

Endlich läßt sich die Beziehung zwischen der Intensität und Richtung der dielektrischen bzw. magnetischen Polarisation eines Kristalls in einem homogenen Felde einerseits und der Richtung der Kraftlinien andererseits mit Hilfe eines Ellipsoids darstellen, dessen halbe Hauptachsen die Quadratwurzeln aus den reziproken Hauptmagnetisierungskoeffizienten bzw. den Hauptdielektrizitätskonstanten sind. Hierfür wie für andere kristallphysikalische Vorgänge ist charakteristisch, daß die Richtungen der Kraft und der Polarisation, allgemein gesprochen einer gerichteten Einwirkung und ihres gerichteten Effekts, nicht identisch zu sein brauchen. Die Erscheinungen des Kristallmagnetismus sind besonders von P. Weiß<sup>1)</sup> untersucht worden, der unter anderem feststellte, daß beim Magnetkies (Pyrrhotin) die Magnetisierungskoeffizienten so weitgehend von der Richtung abhängig sind, daß sich dieses Mineral in Richtung seiner Hauptachse paramagnetisch, senkrecht dazu ferromagnetisch verhält. — Auch bei den thermoelektrischen Erscheinungen dient ein Ellipsoid zur Darstellung des Zusammenhanges zwischen der thermoelektrischen Kraft und der Richtung des stärksten Temperaturgefälles. —

Da zur Festlegung der Richtungen und Längen der Hauptachsen eines ungleichachsigen Ellipsoids sechs Bestimmungsstücke notwendig sind, so hängen die Vorgänge dieser Klasse im allgemeinsten Falle von je sechs physikalischen Konstanten ab, deren Werte jedoch mit der Temperatur (und dem Druck) variieren können. Es ergibt sich demgemäß in bezug auf jede der genannten physikalischen Eigenschaften eine Einteilung der Kristalle in die folgenden fünf Gruppen:

I. **Reguläres System:** Das Ellipsoid ist eine Kugel, also ist kein Unterschied vom Verhalten amorpher Körper vorhanden. 1 Konstante.

II. **Hexagonales und tetragonales System:** Das Ellipsoid ist ein Rotationsellipsoid, welches die kristallographische Hauptachse zur Umdrehungsachse hat. Unbestimmt sind nur die Längen der letzteren und des Aequatorialhalbmessers, daher 2 Konstanten. Je

<sup>1)</sup> Bull. Soc. franç. de physique 1905, p. 335.

nachdem das Rotationsellipsoid abgeplattet oder verlängert ist, kann man in bezug auf jede physikalische Eigenschaft zwei Unterabteilungen in dieser Klasse unterscheiden.

III. **Rhombisches System:** Das Ellipsoid besitzt drei ungleiche Achsen von festen Richtungen (nämlich denjenigen der kristallographischen Achsen), aber variablen Längen. **3** Konstanten.

IV. **Monoklines System:** Eine Achse des ungleichachsigen Ellipsoids fällt in die Orthoachse; die beiden anderen sind auch der Richtung nach veränderlich. **4** Konstanten.

V. **Triklines System:** Alle drei Achsen des Ellipsoids haben veränderliche Richtung und Größe. **6** Konstanten. —

In bezug auf die hier betrachteten Eigenschaften sind die Kristalle der Gruppe I isotrop und besitzen diejenigen der Gruppe II eine Achse der Isotropie, die der Gruppen III, IV, V keine Achse der Isotropie.

**Optische Eigenschaften der Kristalle<sup>1)</sup>.** Eine etwas größere Mannigfaltigkeit der Symmetrieverhältnisse tritt schon bei den optischen Eigenschaften der Kristalle hervor. Zwar läßt sich das optische Verhalten der großen Mehrzahl der durchsichtigen Kristalle ebenfalls mit Hilfe eines Ellipsoids erläutern, wie wir unten sehen werden; allein es kommen zwei Gruppen durchsichtiger Kristalle (die optisch aktiven) hinzu, wo dies nicht mehr zutrifft, und bei absorbierenden Kristallen liegen die Verhältnisse überhaupt komplizierter. Die letzteren müssen wir hier beiseite lassen und in betreff derselben auf die Darstellung von P. Drude<sup>2)</sup> verweisen; nur sei bemerkt, daß ein absorbierender Kristall stets doppelt so viele optische Konstanten besitzt wie ein durchsichtiger von gleicher Symmetrie.

Die Einteilung der Kristalle nach ihrem optischen Verhalten gestaltet sich dann folgendermaßen:

#### A. Optisch isotrope Kristalle.

I. **Einfachbrechende:** Reguläres System. — Die Strahlenfläche (Wellenfläche) ist eine Kugel. **1** Konstante.

(Sehr häufig zeigen die regulären Kristalle dennoch schwache, inhomogene Doppelbrechung: sogenannte optische Anomalien, deren jedenfalls sekundäre Ursachen noch nicht genügend aufgeklärt sind.)

II. **Mit Drehungsvermögen.** Hierher gehört ein Teil der Kristalle der Gruppe 5 des regulären Systems. — Die Strahlenfläche besteht aus zwei konzentrischen Kugeln. **2** Konstanten.

#### B. Optisch anisotrope Kristalle mit einer Achse der Isotropie.

III. **Optisch einachsige ohne Drehungsvermögen:** Hexagonales und tetragonales System. — Die Strahlenfläche (Huyghenssche Wellenfläche) besteht aus einem Rotationsellipsoid, dessen Rotationsachse in die kristallographische Hauptachse fällt, und einer Kugel, die ersteres in den Polen berührt. Die optisch einachsigen Kristalle werden in positive und negative eingeteilt, je nachdem das Rotationsellipsoid verlängert oder abgeplattet ist. **2** Konstanten.

<sup>1)</sup> Siehe hierzu F. Pockels: Lehrbuch der Kristalloptik. Leipzig 1906.

<sup>2)</sup> Wied. Ann. 40. 665 (1890).

IV. Optische einachsige mit Drehungsvermögen: Gruppe 8, 10, 15, 17, 20. — Die Strahlenfläche besteht aus zwei getrennten, von einem Ellipsoid bzw. einer Kugel wenig verschiedenen Rotationsflächen. 3 Konstanten.

#### C. Optisch anisotrope Kristalle ohne Achse der Isotropie.

Die Strahlenfläche (Fresnelsche Wellenfläche) ist bei allen eine Oberfläche vierten Grades mit drei aufeinander senkrechten zweizähligen Symmetrieachsen, welche von ihren Symmetrieebenen in je einem Kreis und einer Ellipse geschnitten wird und zwei Paare von ausgezeichneten, sie in Kreisen berührenden Tangentialebenen besitzt, deren Normalen die optischen Achsen sind. Unterschiede treten hier erst auf, wenn man auf die kristallographische Orientierung der optischen Symmetrieachsen und auf deren Abhängigkeit von der Temperatur und der Wellenlänge des Lichtes Rücksicht nimmt; man erhält dann folgende drei Klassen:

V. Optisch zweiachsige Kristalle des rhombischen Systems mit festen (in die kristallographischen Achsen fallenden) Richtungen der optischen Symmetrieachsen, also 3 optischen Konstanten.

VI. Optisch zweiachsige Kristalle des monoklinen Systems, bei denen nur eine optische Symmetrieachse unveränderliche, nämlich der Orthoachse parallele Richtung besitzt; mit 4 Konstanten.

VII. Optisch zweiachsige Kristalle des triklinen Systems, bei denen alle drei optischen Symmetrieachsen variable Lage haben; mit 6 Konstanten.

Die Gesetze der Doppelbrechung in den nicht aktiven anisotropen Kristallen, also denjenigen der Kategorien III, V, VI, VII, lassen sich nun mit Hilfe des sogenannten Indexellipsoids, dessen Halbachsen in die Richtungen der optischen Symmetrieachsen fallen und der Größe nach die drei (bzw. zwei) Hauptbrechungsindizes darstellen, in folgender Weise einfach entwickeln.

Man findet die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten und Polarisationsrichtungen derjenigen ebenen Wellen, die sich in einer gegebenen Richtung fortpflanzen, indem man durch den Mittelpunkt des Indexellipsoids eine Ebene senkrecht zu dieser Richtung legt und die Hauptachsen der erhaltenen Schnittelellipse bestimmt; diese Hauptachsen sind die gesuchten Polarisationsrichtungen, und ihre reziproken Werte die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten, bezogen auf diejenige in Luft als Einheit, wobei jedoch zu beachten ist, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit jeder Welle durch diejenige Ellipsenachse bestimmt ist, welche auf der Polarisationsebene senkrecht steht. Die beiden Richtungen, für welche die Schnittelellipse ein Kreis ist, also die Polarisationsrichtung unbestimmt und die beiden Wellengeschwindigkeiten einander gleich werden, sind die optischen Achsen. Auf der erwähnten Konstruktion beruht die Ableitung der mannigfachen Erscheinungen der Doppelbrechung, auf welche hier nicht eingegangen werden kann, und welche man z. B. in Pockels' „Kristalloptik“ (Leipzig 1906) ausführlich dargestellt findet.

Bei den zur Kategorie IV gehörigen Kristallen superponiert sich die optische Aktivität der gewöhnlichen Doppelbrechung; dies hat zur Folge, daß in der Richtung der Achse der Isotropie zirkuläre, in allen gegen dieselbe geneigten Richtungen aber elliptische Polarisation stattfindet. Eine analoge Superposition von optischer Aktivität und gewöhnlicher Doppelbrechung tritt zuweilen auch bei denjenigen optisch-zweiachsigen Substanzen auf, die „in sich gewendete“ Kristallformen besitzen. Sie ist von Pocklington<sup>1)</sup> an dem rhombisch-hemiedrischen (Gruppe 27) d-Kaliumnatriumtartrat und dem monoklin-hemimorphen (Gruppe 29) Rohrzucker, von Dufet<sup>2)</sup> besonders deutlich an der monoklin-hemimorphen Rhamnose nachgewiesen worden. Theoretisch ist optische Aktivität außer bei den gewendeten Kristallen (hierzu gehören neben den bereits genannten noch die Gruppen 3, 22, 32) auch in den Gruppen 23, 24, 26, 30 zu erwarten. Die Erfahrung lehrt jedoch, daß „in sich gewendete“ Kristallform nicht umgekehrt notwendig mit optischem Drehungsvermögen verbunden ist, wofür die regulär tetartoedrischen Nitrate von

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [6] 2 (1901), S. 368.

<sup>2)</sup> Journ. de phys. [4] 3 (1904), p. 757.

nachdem das Rotationsellipsoid abgeplattet oder verlängert ist, kann man in bezug auf jede physikalische Eigenschaft zwei Unterabteilungen in dieser Klasse unterscheiden.

III. Rhombisches System: Das Ellipsoid besitzt drei ungleiche Achsen von festen Richtungen (nämlich denjenigen der kristallographischen Achsen), aber variablen Längen. 3 Konstanten.

IV. Monoklines System: Eine Achse des ungleichachsigen Ellipsoids fällt in die Orthoachse; die beiden anderen sind auch der Richtung nach veränderlich. 4 Konstanten.

V. Triklinen System: Alle drei Achsen des Ellipsoids haben veränderliche Richtung und Größe. 6 Konstanten. —

In bezug auf die hier betrachteten Eigenschaften sind die Kristalle der Gruppe I isotrop und besitzen diejenigen der Gruppe II eine Achse der Isotropie, die der Gruppen III, IV, V keine Achse der Isotropie.

Optische Eigenschaften der Kristalle<sup>1)</sup>. Eine etwas größere Mannigfaltigkeit der Symmetrieverhältnisse tritt schon bei den optischen Eigenschaften der Kristalle hervor. Zwar läßt sich das optische Verhalten der großen Mehrzahl der durchsichtigen Kristalle ebenfalls mit Hilfe eines Ellipsoids erläutern, wie wir unten sehen werden; allein es kommen zwei Gruppen durchsichtiger Kristalle (die optisch aktiven) hinzu, wo dies nicht mehr zutrifft, und bei absorbierenden Kristallen liegen die Verhältnisse überhaupt komplizierter. Die letzteren müssen wir hier beiseite lassen und in betreff derselben auf die Darstellung von P. Drude<sup>2)</sup> verweisen; nur sei bemerkt, daß ein absorbierender Kristall stets doppelt so viele optische Konstanten besitzt wie ein durchsichtiger von gleicher Symmetrie.

Die Einteilung der Kristalle nach ihrem optischen Verhalten gestaltet sich dann folgendermaßen:

#### A. Optisch isotrope Kristalle.

I. Einfachbrechende: Reguläres System. — Die Strahlenfläche (Wellenfläche) ist eine Kugel. 1 Konstante.

(Sehr häufig zeigen die regulären Kristalle dennoch schwache, inhomogene Doppelbrechung: sogenannte optische Anomalien, deren jedenfalls sekundäre Ursachen noch nicht genügend aufgeklärt sind.)

II. Mit Drehungsvermögen. Hierher gehört ein Teil der Kristalle der Gruppe 5 des regulären Systems. — Die Strahlenfläche besteht aus zwei konzentrischen Kugeln. 2 Konstanten.

#### B. Optisch anisotrope Kristalle mit einer Achse der Isotropie.

III. Optisch einachsige ohne Drehungsvermögen: Hexagonales und tetragonales System. — Die Strahlenfläche (Huyghenssche Wellenfläche) besteht aus einem Rotationsellipsoid, dessen Rotationsachse in die kristallographische Hauptachse fällt, und einer Kugel, die ersteres in den Polen berührt. Die optisch einachsigen Kristalle werden in positive und negative eingeteilt, je nachdem das Rotationsellipsoid verlängert oder abgeplattet ist. 2 Konstanten.

<sup>1)</sup> Siehe hierzu F. Pockels: Lehrbuch der Kristallographik. Leipzig 1906.

<sup>2)</sup> Wied. Ann. 40. 665 (1890).

IV. Optische einachsige mit Drehungsvermögen: Gruppe 8, 10, 15, 17, 20. — Die Strahlenfläche besteht aus zwei getrennten, von einem Ellipsoid bzw. einer Kugel wenig verschiedenen Rotationsflächen. 3 Konstanten.

#### C. Optisch anisotrope Kristalle ohne Achse der Isotropie.

Die Strahlenfläche (Fresnelsche Wellenfläche) ist bei allen eine Oberfläche vierten Grades mit drei aufeinander senkrechten zweizähligen Symmetrieachsen, welche von ihren Symmetrieebenen in je einem Kreis und einer Ellipse geschnitten wird und zwei Paare von ausgezeichneten, sie in Kreisen berührenden Tangentialebenen besitzt, deren Normalen die optischen Achsen sind. Unterschiede treten hier erst auf, wenn man auf die kristallographische Orientierung der optischen Symmetrieachsen und auf deren Abhängigkeit von der Temperatur und der Wellenlänge des Lichtes Rücksicht nimmt; man erhält dann folgende drei Klassen:

V. Optisch zweiachsige Kristalle des rhombischen Systems mit festen (in die kristallographischen Achsen fallenden) Richtungen der optischen Symmetrieachsen, also 3 optischen Konstanten.

VI. Optisch zweiachsige Kristalle des monoklinen Systems, bei denen nur eine optische Symmetrieachse unveränderliche, nämlich der Orthoachse parallele Richtung besitzt; mit 4 Konstanten.

VII. Optisch zweiachsige Kristalle des triklinen Systems, bei denen alle drei optischen Symmetrieachsen variable Lage haben; mit 6 Konstanten.

Die Gesetze der Doppelbrechung in den nicht aktiven anisotropen Kristallen, also denjenigen der Kategorien III, V, VI, VII, lassen sich nun mit Hilfe des sogenannten Indexellipsoids, dessen Halbachsen in die Richtungen der optischen Symmetrieachsen fallen und der Größe nach die drei (bzw. zwei) Hauptbrechungsindizes darstellen, in folgender Weise einfach entwickeln.

Man findet die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten und Polarisationsrichtungen derjenigen ebenen Wellen, die sich in einer gegebenen Richtung fortpflanzen, indem man durch den Mittelpunkt des Indexellipsoids eine Ebene senkrecht zu dieser Richtung legt und die Hauptachsen der erhaltenen Schnittellipse bestimmt; diese Hauptachsen sind die gesuchten Polarisationsrichtungen, und ihre reziproken Werte die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten, bezogen auf diejenige in Luft als Einheit, wobei jedoch zu beachten ist, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit jeder Welle durch diejenige Ellipsenachse bestimmt ist, welche auf der Polarisationsebene senkrecht steht. Die beiden Richtungen, für welche die Schnittellipse ein Kreis ist, also die Polarisationsrichtung unbestimmt und die beiden Wellengeschwindigkeiten einander gleich werden, sind die optischen Achsen. Auf der erwähnten Konstruktion beruht die Ableitung der mannigfachen Erscheinungen der Doppelbrechung, auf welche hier nicht eingegangen werden kann, und welche man z. B. in Pockels' „Kristalloptik“ (Leipzig 1906) ausführlich dargestellt findet.

Bei den zur Kategorie IV gehörigen Kristallen superponiert sich die optische Aktivität der gewöhnlichen Doppelbrechung; dies hat zur Folge, daß in der Richtung der Achse der Isotropie zirkuläre, in allen gegen dieselbe geneigten Richtungen aber elliptische Polarisation stattfindet. Eine analoge Superposition von optischer Aktivität und gewöhnlicher Doppelbrechung tritt zuweilen auch bei denjenigen optisch-zweiachsigen Substanzen auf, die „in sich gewendete“ Kristallformen besitzen. Sie ist von Pocklington<sup>1)</sup> an dem rhombisch-hemiedrischen (Gruppe 27) d-Kaliumnatriumtartrat und dem monoklin-hemimorphen (Gruppe 29) Rohrucker, von Dufet<sup>2)</sup> besonders deutlich an der monoklin-hemimorphen Rhamnose nachgewiesen worden. Theoretisch ist optische Aktivität außer bei den gewendeten Kristallen (hierzu gehören neben den bereits genannten noch die Gruppen 3, 22, 32) auch in den Gruppen 23, 24, 26, 30 zu erwarten. Die Erfahrung lehrt jedoch, daß „in sich gewendete“ Kristallform nicht umgekehrt notwendig mit optischem Drehungsvermögen verbunden ist, wofür die regulär tetartoedrischen Nitrate von

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [6] 2 (1901), S. 368.

<sup>2)</sup> Journ. de phys. [4] 3 (1904), p. 757.

Pb, Ba, Sr Beispiele darbieten. Bemerkenswert ist es, daß diejenigen (organischen) Körper, welche in Lösung optisch aktiv sind, stets in gewendeten Formen kristallisieren (Pasteur 1848), daß aber die meisten Kristalle mit Drehungsvermögen und nach dem eben Gesagten insbesondere die der vier letztgenannten nicht gewendeten Gruppen, inaktive Lösungen liefern. Optische Aktivität sowohl im kristallisierten als im gelösten Zustande zeigen nur gewisse Kohlenstoffverbindungen, wie Strychninsulfat, weinsaures Rubidium usw.; dabei überwiegt die Kristallaktivität im allgemeinen stark; vgl. darüber H. Traube, Jahrb. f. Mineralogie 1896, S. 788, Z. S. f. Kristallographie 31 (1899), S. 624.

Wir wenden uns nun zu den physikalischen Eigenschaften von niedriger Symmetrie. Die wichtigste von denjenigen physikalischen Eigenschaften, durch welche sich auch alle regulären Kristalle von amorphen Körpern unterscheiden, ist die Elastizität. Nach der Elastizitätstheorie ist die potentielle Energie der Volumeinheit eines homogen deformierten Kristalls eine quadratische Funktion der (von Kirchhoff so genannten) Deformationsgrößen; die in derselben auftretenden Koeffizienten sind die sogenannten Elastizitätskonstanten des Kristalls (vorausgesetzt, daß man die kristallographischen Achsen zu Koordinatenachsen gewählt hat). Nach der Symmetrie des elastischen Verhaltens sind, wie zuerst Minnigerode<sup>1)</sup> gezeigt hat, 9 Klassen von Kristallen zu unterscheiden, nämlich folgende:

- a) Reguläres System, Gruppen 1—5, mit 3 Elastizitätskonstanten.
- b) Hexagonales System, Gruppen 6—12; 5 Konstanten.
- c) Hexagonales System, Gruppen 13—15; 6 Konstanten.
- d) Hexagonales System, Gruppen 16 und 17; 7 Konstanten.
- e) Tetragonales System, Gruppen 18, 19, 20, 23; 6 Konstanten.
- f) Tetragonales System, Gruppen 21, 22, 24; 7 Konstanten.
- g) Rhombisches System, Gruppen 25—27; 9 Konstanten.
- h) Monoklines System, Gruppen 28—30; 13 Konstanten.
- i) Triklines System, Gruppen 31, 32; 21 Konstanten.

Daß nicht mehr verschiedene Gruppen auftreten, hat seinen Grund darin, daß sowohl die elastischen Drucke als die Deformationsgrößen zentrisch symmetrische Größen sind. — Besonders anschaulich kommt die elastische Symmetrie zum Ausdruck in der Abhängigkeit des Dehnungskoeffizienten (d. h. der durch den Zug  $l$  in der Richtung des Zuges bewirkten Dilatation) von der Richtung; diese Abhängigkeit wird durch eine geschlossene Oberfläche dargestellt, wenn man auf jeder durch einen festen Punkt gelegten Zugrichtung den zugehörigen Dehnungskoeffizienten aufträgt. Aehnlich läßt sich der Torsionskoeffizient eines Kreiszyinders als Funktion der kristallographischen Orientierung der Zylinderachse darstellen. (Man vergleiche die zahlreichen Arbeiten von W. Voigt, über welche in Liebischs Phys. Krist., Kap. IX, eine Uebersicht gegeben ist; besonders auch die Darstellung in Voigts Kristallphysik, S. 614 ff.) Besonders verdient hervorgehoben zu werden, daß bei den oben unter b) angeführten Gruppen des hexagonalen Systems alle gegen die Hauptachse gleich geneigten

<sup>1)</sup> Minnigerode, Gött. Nachr. 1884.



Richtungen elastisch gleichwertig sind, während dies für die übrigen Gruppen des hexagonalen Systems und für jene des tetragonalen nicht gilt. Ferner sind die sehr großen Verschiedenheiten der Dehnungs- bzw. Torsionskoeffizienten für verschiedene Richtungen bemerkenswert, welche die Beobachtungen z. B. für Kalkspat, Dolomit, Turmalin, Baryt ergeben haben.

Die Kohäsionseigenschaften, wie Spaltbarkeit und Härte, in welchen sich die regulären Kristalle ebenfalls anisotrop erweisen, sind einer allgemeinen theoretischen Behandlung noch nicht zugänglich, doch werden wir im zweiten Buche einige bemerkenswerte Aufschlüsse, die auf der Atomistik beruhen, erhalten.

Bei den bisher besprochenen Erscheinungen äußern sich die Eigentümlichkeiten eines Kristalls als solchen nur darin, daß die auch bei isotropen Körpern vorhandenen Eigenschaften von der Richtung abhängig werden. Es gibt aber auch spezifisch kristallphysikalische Vorgänge, die bei amorphen Körpern überhaupt ganz wegfallen. Solche treten besonders bei Kristallen ohne Symmetriezentrum auf. Die wichtigsten Phänomene dieser Art sind die Piezo- und Pyroelektrizität, die Elektrizitätserregung durch elastische und thermische Deformationen. Die Ausbildung zweier entgegengesetzt elektrischer Pole setzt eine Ungleichwertigkeit der beiden Richtungen ihrer Verbindungslinie voraus und beschränkt z. B. die pyroelektrische Erregbarkeit, sofern nur von gleichförmiger Erwärmung oder Abkühlung die Rede ist, auf solche Gruppen (7, 10, 14, 17, 19, 22, 27, 29, 30, 32), welche eine ausgezeichnete polare Symmetrieachse besitzen. Sie bietet daher ein gutes Erkennungszeichen dieser Gruppen neben der geometrischen Form und den Aetzfiguren. Ausgezeichnete Beispiele für diesen Fall sind  $\text{KLiSO}_4$ , Turmalin, Kieselzinkerz, Struvit, Rohrzucker, Weinsäure, während z. B. Quarz, bei welchem die drei Nebenachsen, und Borazit, bei dem die vier dreizähligen Achsen polar sind, nur durch ungleichförmige Erwärmung oder Abkühlung elektrische Ladungen (abwechselnd + und - an den Enden der polaren Achsen) annehmen können. Da der pyroelektrische Effekt eine Wechselwirkung von Wärme und Elektrizität darstellt, gestattet er, wenigstens für seinen umkehrbaren Anteil, eine Anwendung der Thermodynamik. Diese führt hier wie häufig (s. oben S. 28) zur Aufstellung reziproker Beziehungen und fordert insbesondere, daß, wenn Erwärmung Elektrisierung hervorruft, umgekehrt Elektrisierung pyroelektrischer Kristalle eine Erwärmung bzw. Abkühlung zur Folge haben muß. Ein solcher elektrokalorischer Effekt, den schon W. Thomson<sup>1)</sup> vorausgesehen hatte, wurde von Straubel<sup>2)</sup> beim Turmalin aufgefunden.

**Bestimmung der kristallographischen Symmetrie<sup>3)</sup>.** Hat man durchsichtige Kristalle zu untersuchen, so wird man zweckmäßig mit

<sup>1)</sup> Math. Phys. Papers I, p. 316.

<sup>2)</sup> Gött. Nachr. 1902, S. 161.

<sup>3)</sup> Die Verwendung der Röntgenspektroskopie, die uns die geometrische Anordnung der Atome im Kristall liefert, wird im zweiten Buche besprochen werden.

einer optischen Prüfung beginnen. Man wird sich zunächst mittels eines Polarisationsapparates für paralleles Licht oder eines mit polarisierendem und analysierendem Nikol versehenen Mikroskopes überzeugen, ob der Kristall optisch isotrop (einfach brechend oder zirkular polarisierend) oder anisotrop ist, und im letzteren Falle, wie die Auslöschungsrichtungen (das sind die Richtungen, welche den Polarisationsebenen der gekreuzten Nikols parallel sein müssen, damit der Kristall dunkel erscheint, also die Polarisationsrichtungen der in der Beobachtungsrichtung hindurchgehenden Wellen) gegen die Begrenzungen der Kristallflächen orientiert sind. Ferner wird man eine Untersuchung im konvergenten polarisierten Lichte (mit dem Nörrenberg'schen Apparat oder, bei kleinen Objekten, einem zur Beobachtung im konvergenten Lichte eingerichteten Mikroskop) vornehmen, indem man das Licht entweder durch geeignete parallele Flächen des Kristalls oder durch ein durch Anschleifen, eventuell Spalten, hergestelltes Flächenpaar fallen läßt; häufig wird es auch vorteilhaft sein und das Schleifen ersparen, wenn man den Kristall mit einer Flüssigkeit von annähernd gleichem Brechungskoeffizienten umgibt. An den nachstehend zu erwähnenden charakteristischen Interferenzerscheinungen, die man zunächst im homogenen Lichte beobachtet, wird man erkennen, ob der Kristall optisch einachsig oder zweiachsig ist und wie im letzteren Falle die optischen Achsen liegen. Bei einachsigen Kristallen erblickt man zwischen gekreuzten Nikols in Platten senkrecht zur optischen Achse konzentrische helle und dunkle Kreise, durchschnitten von zwei zueinander senkrechten dunklen Durchmessern, in Platten parallel zur Achse dagegen gleichseitige Hyperbeln; irgendwie anders orientierte Platten zeigen je nach ihrer Neigung zur Achse exzentrisch liegende Systeme von Ellipsen oder Hyperbeln. Bei optisch zweiachsigen Kristallen sieht man in Platten senkrecht zur ersten Mittellinie, d. h. der Halbierungslinie des spitzen Winkels zwischen den optischen Achsen, falls der Achsenwinkel nicht zu groß ist, ein System von Lemniscaten, welches von zwei zueinander senkrechten dunklen Geraden oder zwei dunklen gleichseitigen Hyperbeln durchschnitten wird, je nachdem die Achsenebene mit einem der Nikolhauptschnitte zusammenfällt (Normalstellung) oder  $45^\circ$  bildet (Diagonalstellung). In Platten senkrecht zur zweiten Mittellinie (Halbierungslinie des stumpfen Achsenwinkels) oder parallel zur Ebene der optischen Achsen treten Systeme konzentrischer Hyperbeln auf, welche im letzteren Falle genau gleichseitig sind, im ersteren nicht. Endlich ist noch zu bemerken, daß das Interferenzbild in Platten senkrecht zu einer optischen Achse eines zweiachsigen Kristalls aus nahezu kreisförmigen Kurven besteht, welche von einem dunklen Streifen durchschnitten werden. Im weißen Licht sind nur in hinreichend dünnen Platten oder solchen, die nicht viel von der zu einer optischen Achse senkrechten Lage abweichen, Interferenzkurven sichtbar; die Symmetrie der Farbenverteilung, welche man dann bei der Normal- bzw. Diagonalstellung der Platte beobachtet, und welche von der Lage der Mittellinien für die einzelnen Farben abhängt, gestattet zu entscheiden, ob das Kristallsystem rhombisch, monoklin oder triklin ist. (Man unter-

scheidet bei monoklinen Kristallen drei Arten der „Dispersion der optischen Symmetrieachsen“: 1. geneigte Dispersion, wenn die optischen Achsen in der Symmetrieebene liegen, 2. horizontale und 3. gekreuzte Dispersion, wenn die Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Symmetrieebene und die erste bzw. zweite Mittellinie parallel der letzteren liegt.)

Nachdem man durch diese optischen Erscheinungen entweder schon Gewißheit, oder doch einen gewissen Anhalt in betreff der Symmetrie des zu bestimmenden Kristalls gewonnen hat — was namentlich bei komplizierten Kombinationen mit unregelmäßiger Flächenausbildung von großem Nutzen sein kann —, wird man zur Winkelmessung mittels des Reflexionsgoniometers übergehen, zuvor jedoch zur Orientierung eine perspektivische, die Entwicklung der einzelnen Flächen möglichst wiedergebende Skizze, in welcher man die einzelnen Flächen irgendwie mit Buchstaben bezeichnet, entwerfen.

Die Gesamtheit der Winkelmessungen wird nun über die Symmetrie der geometrischen Form näheren Aufschluß geben (insofern gleiche Winkel zwischen gleichwertigen Flächen liegen), ferner aber zur Bestimmung der Achsenelemente (geometrischen Konstanten) des Kristalls dienen. Die Wahl der Fundamentalfächen ist nur bei monoklinen und triklinen Kristallen noch willkürlich (bei ersteren diejenige von  $100$  und  $001$ , bei letzteren auch die von  $010$ ), dagegen kann man einer vierten beobachteten Fläche, die nicht mit zwei der ersteren in einer Zone liegt, beliebige Indizes, z. B.  $111$ , erteilen und dementsprechend aus ihren (direkt oder indirekt ermittelten) Neigungen zu den Fundamentalfächen die Achseneinheiten  $a:b:c$  berechnen. (Die Winkel zwischen den Achsen sind bereits durch die Festlegung der Fundamentalfächen bekannt.) Für die übrigen Kristallflächen braucht man zur Bestimmung ihrer Indizes höchstens je zwei Winkelmessungen (aus verschiedenen Zonen), man pflegt aber womöglich deren mehr auszuführen, um eine Kontrolle für die berechneten Achsenelemente und Indizes zu erhalten.

Wenn die Flächenentwicklung des Kristalls Zweifel bestehen läßt, welcher Gruppe des Kristallsystems letzterer angehört, so wird die Untersuchung auf Aetzfiguren, pyroelektrisches Verhalten usw. zu richten sein. Endlich wird man nach Ermittlung der Symmetrie und der geometrischen Konstanten noch weitere charakteristische physikalische Eigenschaften prüfen; vor allem ist der (positive oder negative) Charakter und die Stärke der Doppelbrechung und bei optisch zweiachsigen Kristallen der Winkel zwischen den optischen Achsen, sowie bei monoklinen und triklinen die Orientierung der optischen Symmetrieachsen für verschiedene Farben zu bestimmen; womöglich wird man auch die Hauptbrechungsindizes selbst nach der Methode der Totalreflexion oder der Prismenmethode messen und eventuell die Absorptionserscheinungen (den Pleochroismus) untersuchen.

**Polymorphie.** Wenngleich im allgemeinen jeder Substanz eine bestimmte, für sie charakteristische kristallographische Symmetrie und Kristallform zukommt, so gibt es doch auch viele Fälle, wo eine Sub-

stanz verschiedene Kristallformen besitzt. Das Auftreten einer und derselben Substanz (nicht nur bei gleicher chemischer Zusammensetzung, sondern auch bei gleicher Konstitution) in zwei oder mehr verschiedenen Kristallformen, d. h. mit verschiedener Symmetrie oder doch verschiedenen Achsenelementen, nennt man *Dimorphie* bzw. *Polymorphie*. Zuerst wurde diese Erscheinung von E. Mitscherlich an dem Salz  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (1821) und am Schwefel (1823) nachgewiesen. Die verschiedenartigen Kristalle einer polymorphen Substanz sind als verschiedene Modifikationen, ganz analog den verschiedenen Aggregatzuständen, aufzufassen (man bezeichnet sie daher auch wohl als *physikalisch isomer* im Gegensatz zu chemisch isomeren Substanzen).

Einige wichtige Beispiele polymorpher Körper sind folgende. (Wegen der Gruppen, welchen die einzelnen Modifikationen angehören, vgl. unsere frühere Aufzählung bei der Uebersicht der 32 Gruppen.)

C, S, Se, Sn;  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{FeS}_2$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  (Quarz und Tridymit),  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{AgJ}$ ,  $\text{HgJ}_2$ ;  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{NiSO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , Boracit,  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (Andalusit, Disthen und Sillimanit), Humitgruppe, Zoisit und Epidot, Leucit, Kalifeldspat; ferner viele organische Verbindungen, wie Chlor-m-dinitrobenzol, Chlor-o-dinitrobenzol, Benzophenon,  $\beta$ -Dibrompropionsäure, Monochloressigsäure, Mononitrotetrabrombenzol, Benzoin, Perchloräthan, Hydrochinon, Malonamid, m-Nitroparaacetoluid.

Die Polymorphie ist (im Gegensatz zur chemischen Isomerie) auf den festen Aggregatzustand beschränkt, d. h. bei der Sublimation polymorpher Modifikationen entstehen identische Dämpfe, bei der Auflösung identische Lösungen, ebenso wie der Dampf von Eis und Wasser der gleiche ist und die Auflösung von Eis oder Wasser in Alkohol den gleichen wässerigen Alkohol liefert.

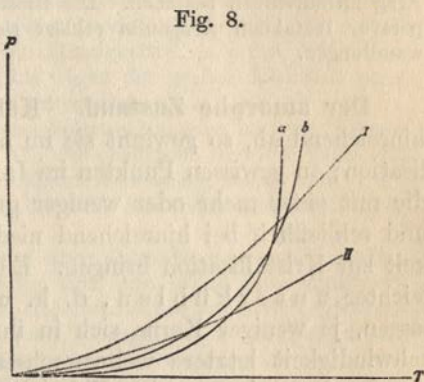
Wohl aber ist der Dampfdruck zweier polymorpher Modifikationen (wie auch ihre Löslichkeit) im allgemeinen verschieden; im allgemeinen können daher auch zwei polymorphe Formen miteinander nicht im Gleichgewicht sein, indem der Dampf der Form mit größerem Sublimationsdruck zu derjenigen mit geringerem Sublimationsdruck hinüberdestillieren und so eine Form auf Kosten der anderen wachsen wird. Gleichgewicht zwischen zwei Modifikationen kann offenbar nur bei der Temperatur bestehen, bei welcher beide den gleichen Dampfdruck besitzen, d. h. im Schnittpunkte der beiden Dampfdruckkurven, genau wie wir S. 81 fanden, daß die Koexistenz des flüssigen und festen Aggregatzustandes ebenfalls an die Gleichheit des Dampfdrucks geknüpft ist.

Der Punkt, in welchem die beiden Modifikationen koexistent sind, heißt *Umwandlungstemperatur*; oberhalb desselben ist nur die eine, unterhalb desselben nur die andere Modifikation stabil, genau so wie unterhalb null Grad Wasser gefriert, oberhalb null Grad Eis auftaut. Ein wichtiger Unterschied ist nur der, daß ein fester Stoff sich nur äußerst selten über seine Schmelztemperatur erwärmen läßt, ohne zu schmelzen, daß aber die meisten Modifikationen sich oberhalb ihrer

Umwandlungstemperatur ziemlich lange aufbewahren lassen, ohne in die stabilere Modifikation überzugehen, einzelne sogar überhaupt keine Neigung hierzu verraten. So können Calcit und Aragonit innerhalb weiter Grenzen der Temperatur nebeneinander bestehen, andere, wie Diamant und Graphit, konnten bisher überhaupt nicht durch bloße Temperaturänderung wechselseitig ineinander übergeführt werden. Häufig wird der Uebergang in die stabilere Modifikation durch Berührung bereits umgewandelter Substanz erleichtert, gerade wie das Gefrieren einer unterkühlten Flüssigkeit durch Berührung mit bereits gefrorener Substanz eingeleitet werden kann.

Der Energieinhalt zweier Modifikationen findet sich in der Regel merklich verschieden, wie es ja auch beim flüssigen und festen Aggregatzustand der Fall ist; die Wärmeentwicklung bei dem Uebergang einer Modifikation in die andere heißt **Umwandlungswärme**.

Die hier obwaltenden Verhältnisse lassen sich am besten an der Hand der nebenstehenden Fig. 8 erkennen, die uns, ähnlich wie Fig. 4, S. 81, die Dampfdruckkurven der verschiedenen Modifikationen darstellt. Der Schnittpunkt der beiden Kurven *a* und *b*, die den Modifikationen *A* und *B* entsprechen sollen, ist der Umwandlungspunkt; denn in ihm ist der Dampfdruck beider Modifikationen der gleiche. Unterhalb desselben besitzt *A* den kleineren Dampfdruck und ist deshalb stabil; oberhalb desselben ist umgekehrt aus dem gleichen Grunde *B* die stabilere Modifikation.



Der Schmelzpunkt jeder Modifikation liegt im Schnittpunkt mit der Dampfdruckkurve des Schmelzflusses. Zwei Fälle sind hier offenbar möglich<sup>1)</sup>. Entweder schneidet diese Dampfdruckkurve die Kurven *a* und *b* oberhalb des Umwandlungspunktes, d. h. die Kurve hat den Verlauf der gestrichelt gezeichneten Kurve *I*; oder aber das Schneiden findet unterhalb desselben statt, d. h. die Kurve hat den Verlauf der gestrichelt gezeichneten Kurve *II*. Nur im ersteren Falle ist der Umwandlungspunkt tatsächlich zu erreichen; im zweiten ist dies nicht möglich, weil vorher die Modifikationen schmelzen. Ein Beispiel des ersten Falles („Enantiotropie“) ist der Schwefel; erwärmen wir rhombischen Schwefel auf  $95,6^\circ$ , so geht er in die monokline Modifikation über; kühlen wir monoklinen Schwefel unter  $95,6^\circ$  ab, so verwandelt er sich in die rhombische Form. Ein Beispiel des zweiten Falles („Monotropie“) ist das Benzophenon, das in zwei Modifikationen von verschiedenem Schmelzpunkte existiert, und zwar muß, wie aus Fig. 8 ersichtlich, die stabile Modifikation den höheren Schmelzpunkt haben. Man kann in letzterem Falle demgemäß auch nicht die

<sup>1)</sup> O s t w a l d, Allgem. Chemie, 1. Aufl., I 695 (1885); 2. Aufl., I 948 (1891).

eine Modifikation aus der anderen durch bloßes Erwärmen oder Abkühlen erhalten; man muß vielmehr durch geeignetes Unterkühlen des Schmelzflusses die instabile Modifikation zur Kristallisation zu bringen suchen<sup>1)</sup>.

Die Polymorphie gibt unter Umständen zu einer merkwürdigen Erscheinung Anlaß. Wird bei einem ausgedehnten dimorphen Kristall die Umwandlungstemperatur überschritten, so behält er öfters äußerlich zwar seine Form bei, wird aber tatsächlich in ein Aggregat sehr viel kleinerer, unregelmäßig durcheinander orientierter Individuen der nunmehr stabilen Kristallform verwandelt. Die so innerlich bedeutungslos gewordene Form des großen Kristalles, welche eine nicht mehr vorhandene Regelmäßigkeit der Anordnung vortäuscht, wird als „Pseudomorphose“ bezeichnet. So finden sich im Mineralreich Aragonitkristalle, die in ein Aggregat kleiner Kalkspatkryställchen umgewandelt sind, und umgekehrt Kalkspatkristalle, die aus lauter Aragonitindividuen bestehen. Die Existenzmöglichkeit des bei gewöhnlicher Temperatur instabilen Aragonits erklärt sich aus der Trägheit kristallinischer Umwandlungen.

**Der amorphe Zustand.** Kühlt man eine homogene Flüssigkeit hinreichend ab, so gewinnt sie im allgemeinen die Fähigkeit der Kristallisation; an gewissen Punkten im Innern der Flüssigkeit entstehen Kerne, die mit einer mehr oder weniger großen Geschwindigkeit weiterwachsen und schließlich bei hinreichend niedriger Temperatur die ganze Flüssigkeit zur Kristallisation bringen. Ein flüssiger Stoff wird sich also um so leichter u n t e r k ü h l e n, d. h. unter seinen Schmelzpunkt abkühlen lassen, je weniger Kerne sich in ihm bilden und mit je geringerer Geschwindigkeit letztere weiterwachsen.

Denken wir uns eine Flüssigkeit plötzlich bis zum absoluten Nullpunkt der Temperatur abgekühlt, so wird offenbar sowohl die Fähigkeit zur Kernbildung verschwinden müssen, weil hier die Molekularbewegung aufhört und daher auch kein für die Bildung eines kleinen Kristalls günstiger Zusammenstoß der Moleküle (vgl. hierzu Buch II, Kap. 2) erfolgen kann, wie auch die Möglichkeit des Weiterwachsens eines Kerns, weil die Kristallisationsgeschwindigkeit beim absoluten Nullpunkt null werden muß. Wir sehen also, daß beim absoluten Nullpunkt der Temperatur der Zustand einer unterkühlten Flüssigkeit ein praktisch völlig stabiler wird; es ist selbstverständlich, daß zugleich infolge Aufhörens der Molekularbewegung die den Flüssigkeiten sonst eigentümliche leichte Verschiebbarkeit der Teilchen aufhört, während (im Gegensatz zum kristallisierten Zustand) die v ö l l i g e I s o t r o p i e erhalten bleibt.

Zahlreiche Erfahrungen weisen nun darauf hin, daß ein derartiger Zustand bei vielen Substanzen auch bei gewöhnlichen und selbst höheren Temperaturen möglich ist, d. h. daß auch hier der Zustand der starken Unterkühlung ein relativ stabiler werden kann; man bezeichnet seit langem einen derartigen Zustand (im Gegensatz zum kristallisierten) als a m o r p h e n<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu K. S c h a u m, Arten der Isomerie. Habilitationsschrift. Marburg 1897.

<sup>2)</sup> Die hier dargelegte Auffassung des amorphen Zustandes findet sich entwickelt und eingehend begründet in der Schrift von G. T a m m a n n, „Schmelzen und Kristallisieren“, Leipzig 1903, bei Ambrosius Barth.

Die Charakterisierung des amorphen Zustandes ist nach dem vorigen gegeben; äußerlich sind wegen der großen inneren Reibung und des Auftretens einer starken Verschiebungselastizität, die auf eine starke gegenseitige Wechselwirkung der Moleküle zurückzuführen ist, die Merkmale des festen Aggregatzustandes vorhanden; von den Kristallen aber unterscheiden sich die amorphen Substanzen durch die völlige Isotropie einerseits und das Fehlen eines Schmelzpunktes andererseits; beim Erwärmen geht der amorphe Zustand kontinuierlich und allmählich in den gewöhnlichen tropfbar flüssigen über, indem alle Eigenschaften ohne den geringsten Sprung mit der entsprechenden Temperaturerhöhung sich ändern.

Da die amorphen Substanzen (wie z. B. die Gläser) eine deutliche Verschiebungselastizität besitzen, so müßte eine solche im Sinne dieser Auffassung in wenn auch sehr kleinem Grade ebenfalls den gewöhnlichen Flüssigkeiten, ja selbst den Gasen zukommen; bisher ist allerdings, wahrscheinlich wegen der großen Kleinheit jener Eigenschaft, ein solcher Nachweis nicht erbracht worden.

Gute Beispiele für den amorphen Zustand liefern Quarzglas und die Silikate (Gläser), ferner zahlreiche Metalloxyde usw. Für das chemische Arbeiten bietet das Auftreten amorpher Niederschläge, die sich schlecht auswaschen lassen und in der Regel fremde Substanzen „mitreißen“, d. h. gelöst oder absorbiert enthalten, häufig Hindernisse.

Bisweilen ist in endlichen Zeiträumen von einer Kristallisation amorpher Substanzen nichts zu bemerken; in anderen Fällen tritt eine solche ganz allmählich, wie bei der sogenannten „Entglasung“ auf; in einzelnen Fällen findet sie explosionsartig heftig statt. Hierfür ist in der oben zitierten Monographie T a m m a n s ein gutes Beispiel in dem von G r o v e (1885) entdeckten explosiven Antimon angegeben. Es scheidet sich nämlich dies Metall bei der Elektrolyse von Antimonchlorürlösungen amorph ab (außerdem enthält es immer Einschlüsse von Antimonchlorür); mit dem Uebergang in den kristallisierten Zustand ist eine Entwicklung von 21 Cal. pro g Substanz verbunden. Erhitzt man einen Punkt des amorphen Antimons auf 100 bis 160°, so findet eine rasche Kristallisation statt, die infolge der damit verbundenen starken Temperatursteigerung sich mit explosionsartiger Geschwindigkeit fortpflanzt. Gleichmäßiges Erhitzen der ganzen Masse bewirkt nach L i e b i s c h<sup>1)</sup> bei manchen Mineralien wie Gadolinit einen schnellen Uebergang des amorphen in den kristallisierten Zustand.

#### IV. Kapitel.

### Die physikalischen Gemische.

**Allgemeines.** Während wir uns in den vorhergehenden Kapiteln hauptsächlich mit dem Verhalten chemisch einheitlicher Substanzen beschäftigten, sollen im folgenden die wichtigsten Eigenschaften physikalischer Gemische besprochen werden. Unter einem physikalischen Gemisch wollen wir einen in jedem Punkte physikalisch wie chemisch homogenen Komplex verschiedener Stoffe verstehen. Je nach dem Aggregatzustande desselben werden wir gasförmige, flüssige und feste Gemische zu unterscheiden haben; im speziellen Falle nennen wir sie Gasgemische, Lösungen, isomorphe Gemenge, Legierungen u. dgl.

<sup>1)</sup> Berl. Akad. Ber. 1910, I S. 350.

Die physikalischen Gemische dürfen also nicht mit den grob mechanischen Gemengen fester oder flüssiger Körper (Pulver, Emulsionen u. dgl.) verwechselt werden, deren einzelne Bestandteile sich ohne in Betracht kommende Arbeitsleistung (Auslesen unter dem Mikroskop, Sonderung durch die Schwere, Ausschlämmen usw.) voneinander trennen lassen; sie sind vielmehr durch gegenseitige molekulare Durchdringung der verschiedenen Stoffe, aus welchen sie gebildet sind, entstanden, und die Trennung der Komponenten voneinander ist dementsprechend meistens mit einem sehr bedeutenden Arbeitsaufwande verknüpft, dessen Kenntnis übrigens von der allergrößten Wichtigkeit ist. Von den chemisch einheitlichen Stoffen unterscheiden sich die physikalischen Gemische im Sinne der Molekularhypothese dadurch, daß jene aus gleichartigen, diese aus verschiedenartigen Molekülen bestehen.

Nur die Gase besitzen sämtlich die Eigenschaft der unbeschränkten Mischbarkeit; das Lösungsvermögen verschiedener Flüssigkeiten gegeneinander, sowie einer Flüssigkeit gegen feste Stoffe ist meistens ein beschränktes, und noch viel seltener besitzen die kristallisierten Substanzen die Fähigkeit, in allen Verhältnissen Mischkristalle zu bilden.

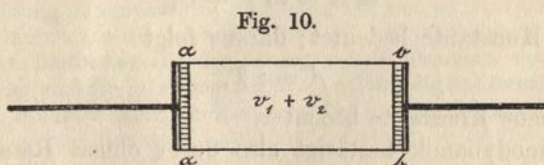
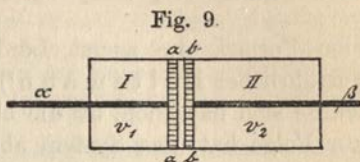
**Gasgemische.** Am einfachsten liegen, wie zu erwarten, die Verhältnisse bei den durch gegenseitige Durchdringung (Diffusion) verschiedener Gase entstandenen Gemischen. In dem Falle, daß keine chemische Einwirkung mit der Vermengung verbunden ist, bleiben die Eigenschaften der einzelnen Gase im Gemische unverändert, d. h. jedes Gas verhält sich für sich so, als ob die anderen gar nicht zugegen wären; der auf die Gefäßwände ausgeübte Druck, die Fähigkeit, Licht zu absorbieren und zu brechen, das Lösungsvermögen in einem beliebigen Lösungsmittel, die spezifische Wärme usw., alle diese Eigenschaften erfahren durch die Vermischung keine Aenderung. Man kann daher die Eigenschaften, welche ein Gasgemisch von bestimmter Zusammensetzung annehmen wird, vorhersagen, wenn man die Eigenschaften der einzelnen Komponenten studiert hat. Dies Verhalten kann ebenfalls als ein Charakteristikum der idealen Gase angesehen werden; vermutlich wird man übrigens bei genauerer Untersuchung kleine Abweichungen der obigen Regeln finden, wie ja die Gasgesetze sämtlich nur Näherungsregeln sind; wenigstens ist bereits erwiesen, daß der von einem Gasgemische ausgeübte Druck nicht absolut streng dem Summationsgesetze folgt.

Mischt man zwei Gase, indem man sie bei konstant erhaltenem Volumen ineinander diffundieren läßt, so findet keine Wärmeentwicklung und auch keine Leistung äußerer Arbeit statt; die Gesamtenergie bleibt somit bei diesem Vorgange ungeändert. Wohl aber kann der Vorgang, richtig geleitet, äußere Arbeit leisten, wie schon daraus zu schließen, daß die gegenseitige Vermischung zweier Gase ein von selbst sich abspielender Vorgang ist, und zwar gewinnt man, wie immer, so auch hier das Maximum der Arbeitsleistung, wenn man die Vermischung umkehrt leitet.

Es läßt sich nun in der Tat ein sehr einfacher Mechanismus angeben,



der in der gewünschten Weise funktioniert und auf der Eigenschaft gewisser Scheidewände beruht, für gewisse Stoffe durchlässig zu sein, für andere nicht; derartige Wände, die in neuerer Zeit ein mächtiges Hilfsmittel theoretischer und experimenteller Forschung geworden sind, bezeichnen wir als „halb durchlässige“ oder „semipermeable“. Es mögen sich (Fig. 9) in der Abteilung I eines Zylinders, deren Volumen  $v_1$  betrage,  $n_1$  g-Molekeln eines Gases, und in der Abteilung II, deren Volumen  $v_2$  betrage,  $n_2$  g-Molekeln eines zweiten Gases befinden; das System werde während des Vorganges auf der konstanten Temperatur  $T$  gehalten. In dem Zylinder sollen zwei Stempel  $a$  und  $b$  gut schließend verschiebbar sein, und zwar soll  $a$  durchlässig für das erste, undurchlässig für das zweite Gas sein, während umgekehrt  $b$  das zweite Gas frei passieren läßt, nicht aber das erste. Zwei Kolbenstangen  $\alpha$  und  $\beta$ , die die beiden Deckel luftdicht schließend durchsetzen, dienen dazu, die Bewegung der Zylinder nach außen zu übertragen. Anfänglich seien die Stempel dicht aneinander geschoben; dann wird das erste Gas auf den Stempel  $b$  einen Druck ausüben, nicht aber auf  $a$ , den es ja frei passieren kann, und umgekehrt wird das zweite Gas vermöge seiner Expansivkraft aus dem gleichen Grunde nur den Stempel  $a$  zu bewegen trachten. Wenn wir an den Kolbenstangen keine Arretierung an-



bringen, so wird infolge jener Druckwirkungen eine Verschiebung der Stempel bis zu den Enden der Zylinder eintreten, wie wir sie in Fig. 10 gezeichnet sehen; gleichzeitig hat eine Vermischung der beiden Gase stattgefunden. Drücken wir umgekehrt auf die beiden Kolbenstangen, so wird das erste Gas nur der Bewegung von Stempel  $b$ , das zweite nur der Bewegung von Stempel  $a$  Widerstand leisten; schieben wir die Stempel an ihren ursprünglichen Platz zurück, so findet eine Entmischung statt, und zwar bringen wir die beiden Gase gleichzeitig auf ihre ursprünglichen Volumina. Der Vorgang ist also vollkommen reversibel.

Die Arbeit, die bei der Vermischung gewonnen werden kann, ist nun leicht zu berechnen; während der Expansion drückt jedes Gas mit seinem jeweiligen Partialdruck auf den Stempel, der ihm den Durchgang verwehrt, und leistet demgemäß genau die gleiche Arbeit, als wenn das zweite Gas gar nicht zugegen wäre. Da die  $n_1$  Molekeln des ersten Gases von  $v_1$  auf  $v_1 + v_2$  sich ausdehnen, so ist die von ihm geleistete Arbeit nach S. 60

$$A_1 = n_1 R T \ln \frac{v_1 + v_2}{v_1}$$

und für das zweite Gas findet sich

$$A_2 = n_2 R T \ln \frac{v_1 + v_2}{v_2},$$

also in Summa

$$A = A_1 + A_2 = R T \left( n_1 \ln \frac{v_1 + v_2}{v_1} + n_2 \ln \frac{v_1 + v_2}{v_2} \right), \quad (I)$$

eine Formel, die zuerst Lord Rayleigh<sup>1)</sup>, später unabhängig und ausführlicher Boltzmann<sup>2)</sup> entwickelte. Während der Arbeitsleistung würde sich natürlich, da die bloße Vermischung keine Wärmeerscheinung zur Folge hat, das System abkühlen, wenn wir es nicht auf konstanter Temperatur erhielten; unter diesen Umständen wird also die äquivalente Menge von Wärme der Umgebung entnommen, genau wie bei der Expansion oder Kompression eines einzelnen Gases.

Aus der Gleichung (S. 25)

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

folgt in unserem Falle, da  $U$  gleich Null ist (S. 60),

$$A = T \frac{dA}{dT},$$

oder integriert

$$\ln A = \ln T + C,$$

worin  $C$  eine Konstante bedeutet; daraus folgt

$$A = c T,$$

worin  $c$  eine neue Konstante bedeutet.

Die Thermodynamik bestätigt also unser obiges Resultat insofern, als sie Proportionalität zwischen  $A$  und der absoluten Temperatur verlangt, was in der Tat mit der auf die oben beschriebene Weise erhaltenen Formel übereinstimmt.

So anschaulich obige Herleitung unzweifelhaft ist, so darf doch nicht übersehen werden, daß sie beweiskräftig erst durch den Nachweis wird, daß die zu dem Prozeß benutzten, halbdurchlässigen Wände sich in jeweiligem Falle auch wirklich realisieren lassen; thermodynamische Betrachtungen dürfen eben nur mit in der Natur möglichen, nicht mit fingierten Kreisprozessen angestellt werden, wenn anders sie den Rang naturwissenschaftlicher Beweise, nicht den willkürlicher Spekulationen einnehmen sollen. Da nun die „halbdurchlässigen Wände“ in neuerer Zeit eine ungemein wichtige Rolle in vielen Betrachtungen spielen und ihre Einführung der Rechnung häufig große Vereinfachung und Anschaulichkeit verschafft, so mögen über die Berechtigung, sie zu thermodynamischen Schlußfolgerungen zu verwenden, einige Worte hinzugefügt werden.

In gewissen Fällen lassen sich Wände von der gewünschten Beschaffenheit unzweifelhaft herstellen; so besitzt Palladiumblech, besonders bei höheren Temperaturen, die Eigenschaft, Wasserstoff leicht hindurchzulassen, andere Gase aber zurückzuhalten. Durch eine mit Wasser benetzte Membran wird ein in Wasser sehr leicht

<sup>1)</sup> Phil. Mag. 49. 311 (1875).

<sup>2)</sup> Wiener Sitzungsber. 1878, II S. 733.

lösliches Gas schnell hindurchdiffundieren, nicht aber ein schwer lösliches. Ueberbindet man daher einen mit seiner Oeffnung nach oben gerichteten Trichter, dessen anderes Ende mit einem Quecksilbermanometer kommuniziert, mit schwach befeuchteter Schweinsblase und leitet man Ammoniakgas unter ein über den Trichter gestülptes Becherglas, so beobachtet man alsbald, wie ich mich überzeugte, eine nach Zehntelatmosphären zählende Drucksteigerung, welche von dem Partialdruck des hineindiffundierten Ammoniaks herrührt<sup>1)</sup>. Somit ließe sich die Fig. 9 und 10 gezeichnete Versuchsanordnung realisieren, wenn es sich um die Vermischung von Ammoniak und Wasserstoff handelt. Damit ist gleichzeitig im höchsten Maße wahrscheinlich gemacht, daß die S. 108 erhaltene Formel (I) allgemein gültig ist, indem sie für einen Fall streng bewiesen und doch kaum anzunehmen ist, daß die Gültigkeit eines derartigen Naturgesetzes von der sozusagen zufälligen Frage abhängt, ob wir im jeweiligen Falle im Besitze der gewünschten Wände sind oder nicht.

Ein weiteres, noch schlagenderes Argument haben wir darin zu erblicken, daß man noch andere Kreisprozesse eronnen hat, welche die Vermischung isotherm und reversibel vollführen lassen und das gleiche Endresultat liefern, wie schon 1878 von Boltzmann ausführlich gezeigt wurde. Ein derartiger Kreisprozeß sei in einer, wie mir scheint, erheblich vereinfachten Form beschrieben. Denken wir uns im Besitze eines Lösungsmittels, welches eines der beiden zu vermischenden Gase sehr leicht, ein zweites aber äußerst schwierig löst. Wasser repräsentiert z. B. für das Gaspaar Stickstoff und Schwefelwasserstoff, noch viel mehr für Stickstoff und Chlorwasserstoff, ein Lösungsmittel der gewünschten Beschaffenheit. Wenn es sich also um die Entmischung von Chlorwasserstoff und Stickstoff handelt, so bringen wir etwa zunächst das Gasgemisch auf ein sehr großes Volumen  $V$ , setzen es hierauf in Verbindung mit einem großen Volumen wässriger Chlorwasserstofflösung, deren Konzentration gerade so gewählt ist, daß der Partialdruck der Salzsäure über ihr gleich ist dem Partialdruck dieses Gases im Gasgemische vom Volumen  $V$ . Wenn wir daher Gasgemisch und Lösung miteinander in Berührung bringen, so wird weder Salzsäuregas in Lösung gehen noch aus der Lösung entweichen. Komprimieren wir nun das Gasgemisch in steter Berührung mit der Lösung auf ein Volumen, welches klein ist im Vergleich zu  $V$ , so wird die Salzsäure so gut wie vollständig in Lösung gehen. Trennen wir hierauf den in fast völliger Reinheit zurückbleibenden Stickstoff von der Lösung und setzen das gelöste Quantum Salzsäure in Freiheit, so ist die gewünschte Entmischung vollzogen; vernachlässigen wir die Dampfspannung des Wassers, was keine Bedenken erregen kann, wenn wir bei niedriger Temperatur operieren, zumal da der beigemengte Wasserdampf durch Kompression der beiden Gase leicht wieder fast völlig zu entfernen ist, sowie die Löslichkeit des Stickstoffs in der Lösung, so ist leicht nachzuweisen, daß die bei der Entmischung aufzuwendende Arbeit wiederum durch die Formel (I) sich ergibt. Wählen wir ein Lösungsmittel, bei dem die Löslichkeit des Stickstoffs nicht zu vernachlässigen ist, welches aber die beiden Gase verschieden stark löst, so können wir durch wiederholte Ausführung eines dem zuletzt beschriebenen ähnlichen Kreisprozesses, also durch „fraktionierte Lösung“, die Entmischung der beiden Gase ebenfalls reversibel und isotherm vollziehen, und, ohne daß es nötig wäre, die Rechnung auszuführen, schließen wir aus dem zweiten Hauptsatze, daß die aufzuwendende Arbeit sich aus Formel (I) berechnen lassen muß, weil deren Gültigkeit ja bereits für das Stickstoff-Chlorwasserstoffgemisch erwiesen wurde. Nehmen wir jetzt ein ganz beliebiges Gaspaar, so wird sich immer ein Lösungsmittel auffindig machen lassen, das die beiden Gase verschieden stark löst (andernfalls wären sie eben chemisch identisch), und demgemäß wird sich immer ein Kreisprozeß realisieren lassen, bei dessen Berechnung Formel (I) sich ergibt; letztere gilt also allgemein, und damit ist gleichzeitig bewiesen, daß es gestattet ist, mit halbdurchlässigen Wänden in jedem Falle zu operieren, wo es sich um die Mischung oder Entmischung chemisch verschiedener Gase handelt.

<sup>1)</sup> Dies einfache Experiment empfiehlt sich als Vorlesungsversuch.

**Physikalische Eigenschaften flüssiger Gemische.** Komplizierter als bei den Gasen liegen die Verhältnisse bei den flüssigen und festen Gemischen; hier ist mit der Vermischung im allgemeinen eine Aenderung der Eigenschaften, welche den einzelnen Bestandteilen vor der Vermischung zukommen, verbunden. Das Volum einer Mischung zweier Flüssigkeiten ist im allgemeinen von der Summe der Volumina der einzelnen Bestandteile verschieden, indem mit der Vermischung eine, freilich meistens nicht sehr bedeutende, Kontraktion oder Dilatation verbunden ist, und ebensowenig ist die Farbe, Lichtbrechung, spezifische Wärme usw. der Mischung so, wie sie sich aus den Eigenschaften der Bestandteile berechnen würde, wenn dieselben in der Mischung erhalten blieben. Allein häufig erhält man wenigstens annähernd stimmende Resultate, wenn man gewisse Eigenschaften eines physikalischen Gemisches aus denen der Bestandteile so berechnet, als ob dieselben bei der Vermischung sich nicht änderten.

Derartige Eigenschaften wollen wir nach dem Vorschlage Ostwalds „additive“ nennen; das Wesentliche derselben wird am besten an der Hand von Beispielen klar werden.

Viele Flüssigkeiten, sowie auch feste Körper und Flüssigkeiten lassen sich zu einem homogenen flüssigen Aggregate vereinigen, dessen Volumen sehr nahe gleich der Summe der Volumina der Bestandteile ist; bezeichnen wir das Volumen der Mischung mit  $V$ , dasjenige der einzelnen Komponenten mit  $V_1, V_2$  usw., so ist sehr annähernd

$$V = V_1 + V_2 + \dots$$

Die Gewichtsteile der einzelnen Komponenten mögen  $m_1, m_2$  usw. betragen; bezeichnen wir das Volumen der Masseneinheit des Gemisches, das sog. „spezifische Volumen“, mit  $v$  und diejenigen der einzelnen Komponenten mit  $v_1, v_2$  usw., so lautet obige Gleichung

$$v(m_1 + m_2 + \dots) = v_1 m_1 + v_2 m_2 + \dots$$

oder

$$v = v_1 \frac{m_1}{m_1 + m_2 + \dots} + v_2 \frac{m_2}{m_1 + m_2 + \dots} + \dots$$

Das spezifische Volum der Mischung läßt sich also aus den spezifischen Volumina der einzelnen Bestandteile nach der Gesellschaftsrechnung, d. h. in der Weise finden, als ob gleichsam jeder einzelne Bestandteil mit seinem ihm im freien Zustande eigentümlichen spezifischen Volum in die Mischung einginge. Das spezifische Volum ist also unter diesen Umständen eine additive Eigenschaft. Natürlich kann dann aus Gründen rein algebraischer Natur das spezifische Gewicht, der reziproke Wert obiger Größe, keine additive Eigenschaft<sup>1)</sup> sein, und dies Beispiel lehrt zugleich, daß es häufig nur einer rein algebraischen Umformung der experimentell bestimmten Größen bedarf, um auf viel einfachere Verhältnisse zu stoßen.

Die W ä r m e k a p a z i t ä t eines Flüssigkeitsgemisches ist ebenfalls

<sup>1)</sup> D. h. nicht, wenn man nach Gewichtsprozenten, wie oben geschehen, wohl aber, wenn man nach Volumprozenten rechnet.

häufig gleich der Summe der Wärmekapazitäten der Bestandteile; bezeichnen wir die spezifische Wärme einer Mischung, die  $m_1$  g einer Komponente von der spezifischen Wärme  $c_1$  und  $m_2$  g einer zweiten von der spezifischen Wärme  $c_2$  enthält, mit  $c$ , so müßte nach obigem Satze

$$c(m_1 + m_2) = c_1 m_1 + c_2 m_2$$

sein; da  $\frac{100 m_1}{m_1 + m_2}$  die Anzahl der Gewichtsprocente  $p$  der ersten Komponente bedeuten, so erhalten wir zur Berechnung von  $c$  die Formel

$$c = c_1 \frac{p}{100} + c_2 \frac{100 - p}{100}.$$

In der Tat stimmt diese Rechnung bei einzelnen Gemischen, wie z. B. Chloroform und Schwefelkohlenstoff, recht gut, indem die Abweichungen zwischen Rechnung und Versuch unterhalb eines Procentes bleiben, bei anderen, wie Essigsäure und Wasser, immerhin leidlich. Doch findet man bei einem Gemische von Alkohol und Wasser die wirkliche spezifische Wärme erheblich größer, als sie nach obiger Formel sein müßte; eine Mischung aus gleichen Teilen z. B. besitzt nicht eine in der Mitte liegende spezifische Wärme von  $\frac{1,000 + 0,612}{2} = 0,806$ , sondern von 0,910.

Mischungen von Wasser und Salzen haben in der Regel eine erheblich kleinere Wärmekapazität, als der Summe der Bestandteile, ja bisweilen eine kleinere, als der Menge des in der Mischung enthaltenen Wassers entspricht (Thomson 1871, Marignac 1873). Bei nicht allzu konzentrierten Lösungen kann man die Wärmekapazität nahe gleich derjenigen der Menge des in ihnen enthaltenen Wassers setzen, eine für die praktische Thermochemie wichtige Regel.

Besonders eingehend ist das optische Verhalten von Gemischen untersucht, worüber der folgende Abschnitt handeln wird; hier sei daher allgemein nur noch bemerkt, daß man bisher, einen Fall ausgenommen, sobald man nur mit großer Genauigkeit operierte, immer zu Abweichungen zwischen den experimentell gefundenen und den unter Annahme eines einfach additiven Verhaltens berechneten Werten gelangte, welche die Beobachtungsfehler übersteigen: es gibt bei flüssigen (und festen) Gemischen nach allem, was wir hierüber wissen, nur eine streng additive Eigenschaft, nämlich die Masse, welche nach dem Gesetze von der Unzerstörbarkeit der Materie natürlich bei einer bloßen Vermischung wie bei chemischer Verbindung unverändert erhalten bleiben muß.

Es kann jedoch wohl keinem Zweifel unterworfen sein, daß die Abweichungen, welche man vom einfach additiven Verhalten der Flüssigkeiten findet, einst von großer Bedeutung für die Frage sein werden, welche Kräfte bei der Vermischung zweier Flüssigkeiten auftreten und welcher Art die hierbei stattfindende gegenseitige Einwirkung ist. Daß häufig, besonders vielleicht bei Anwendung von Wasser als der einen Flüssigkeit, chemische Einwirkung, d. h. Bildung neuer Moleküle oder Spaltung der vorhandenen stattfindet, ist wohl außer Frage, ebenso,

daß es sich hierbei vorwiegend um unvollständige Reaktionen (s. Buch III, Kap. 1) handeln wird; allein es ist bisher noch nicht gelungen, Sicheres darüber zu ermitteln. Vielleicht läßt sich so viel behaupten, daß in Fällen, wo die Eigenschaften des Gemisches sich bedeutend vom Mittelwerte entfernen, eine chemische Einwirkung wahrscheinlich ist und daß bei solchen Gemischen ein gewisser Parallelismus der Abweichungen, welche verschiedene Eigenschaften erfahren, zu konstatieren sein wird; so scheint wenigstens die spezifische Wärme von Gemischen in solchen Fällen sich vom Mittelwerte relativ zu entfernen, in denen man starke Kontraktion, also Abweichung von einfacher Additivität des spezifischen Volumens vorfindet. Freilich mahnt auf der anderen Seite die Erfahrung, daß gewisse Eigenschaften auch bei unzweifelhafter chemischer Verbindung einen additiven Charakter bewahren (siehe Buch II, Kap. 5), zur Vorsicht bei derartigen Schlußfolgerungen.

**Optisches Verhalten von Gemischen.** Das spezifische Brechungsvermögen einer Mischung, worunter man den Quotienten aus dem um eins verminderten Brechungsindex und der Dichte versteht, läßt sich in genau derselben Weise aus den entsprechenden Werten der einzelnen Komponenten finden wie das spezifische Volum, und zwar stimmen, wie *Landolt*<sup>1)</sup> gezeigt hat, die berechneten Werte des spezifischen Brechungsvermögens der Mischung so gut mit den experimentell gefundenen überein, daß man umgekehrt aus dem optischen Verhalten der Mischung häufig mit Sicherheit die Zusammensetzung ermitteln kann. Dies Beispiel lehrt, wie man zuweilen bei geschickter Kombination zweier physikalischer Eigenschaften, im obigen Falle Brechungsindex und spezifisches Gewicht, zu einfachen und übersichtlichen Verhältnissen gelangt.

Bezeichnen wir mit  $n$  das Brechungsvermögen für eine beliebige Linie des Sonnenspektrums, gemessen an einer Mischung, deren Dichte  $d$  beträgt und die  $p$  Gewichtsprocente der einen und  $100 - p$  Gewichtsprocente der anderen Komponente enthält, und mögen die entsprechenden Größen für die beiden Flüssigkeiten im reinen Zustande  $n_1$  und  $d_1$ , bzw.  $n_2$  und  $d_2$  betragen, so berechnet sich das spezifische Brechungsvermögen der Mischung

$$\frac{n - 1}{d} = \frac{n_1 - 1}{d_1} \frac{p}{100} + \frac{n_2 - 1}{d_2} \frac{100 - p}{100}.$$

Als ein Beispiel, mit welcher Genauigkeit diese Formel sich den Beobachtungen anschließt, sei eine an Mischungen von Aethylenbromid und Propylalkohol angestellte Messungsreihe mitgeteilt, die sich auf 18,07° und die Na-Linie bezieht<sup>2)</sup>.

In der vierten Kolumne sind die Differenzen Rechnung — Beobachtung angeführt, auf welche man stößt, wenn man nach der obigen

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. Suppl. 4. 1 (1865). Vgl. auch *Gladstone u. Dale*, Phil. Trans. 1858, S. 887.

<sup>2)</sup> *Schütt*, Zeitschr. physik. Chem. 9. 349—377 (1892). Ueber eine, durch Einführung einer neuen Konstanten erweiterte Form der Mischungsregel vgl. *Pulfrich*, ib. 4. 161 (1889), *Buchkremer*, ib. 6. 161 (1890).

Formel aus den experimentell gefundenen Werten  $p$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $d_1$ ,  $d_2$  und  $d$  die Werte von  $n$  ableitet. Die Differenzen liegen alle nach derselben Seite und erreichen fast zwei Einheiten der dritten Dezimale, übersteigen demgemäß die Beobachtungsfehler, die auf  $+0,00002$  zu schätzen sind, um den hundertfachen Betrag. Wir schließen aus diesem Beispiel, daß die besprochene Mischungsregel zwar keineswegs ein strenges Naturgesetz darstellt, immerhin jedoch als annähernde Regel häufig nützliche Verwendung finden kann.

Brechungsvermögen von Mischungen aus Aethylenbromid und Propylalkohol.

Aethylenbromid Prozent ( $p$ )	Dichte	Brechungs- koeffizient	Rechnung — Diff. I.	Beobachtung Diff. II.
0	0,80659	1,386161	0,00000	0,00000
10,0084	0,86081	1,391892	+ 32	— 1
20,9516	0,92908	1,399136	+ 66	— 3
29,8351	0,99300	1,405958	+ 95	— 5
40,7320	1,08453	1,415815	+ 128	— 12
49,9484	1,17623	1,425748	+ 155	— 18
60,0940	1,29695	1,439013	+ 171	— 34
70,0123	1,44175	1,455063	+ 180	— 46
80,0893	1,62640	1,475796	+ 169	— 57
90,1912	1,86652	1,503227	+ 116	— 59
100	2,18300	1,540399	0,00000	0,00000

Man hat nun untersucht, ob nicht eine andere Funktion des Brechungsvermögens zur Darstellung der Erscheinungen besser geeignet sei, und in der Tat, durch gewisse theoretische Erwägungen geleitet, gefunden (vgl. Buch II, Kap. 5), daß der Ausdruck  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$  dem Ausdruck  $\frac{n - 1}{d}$  an Genauigkeit überlegen sei, wenn er ihm auch an Einfachheit nachsteht. In der letzten Kolumne obiger Tabelle sind die Differenzen Rechnung — Beobachtung verzeichnet, auf die man stößt, wenn man aus  $p$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $d_1$ ,  $d_2$  und  $d$  mittels der Formel

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \frac{p}{100 d_1} + \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \frac{100 - p}{100 d_2}$$

die  $n$ -Werte ermittelt; tatsächlich ist der so erzielte Anschluß der Rechnung an die Erfahrung ungleich besser.

Diese Resultate haben insofern ein praktisches Interesse, als man durch die Mischungsregel

$$R = R_1 \frac{p}{100} + R_2 \frac{100 - p}{100},$$

worin die spezifische Refraktion  $R$  einen der Ausdrücke  $\frac{n - 1}{d}$  oder  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$  bedeutet, in den Stand gesetzt ist, aus der spe-

zifischen Refraktion einer Mischung diejenige des einen Bestandteils zu berechnen, wenn man ihre Zusammensetzung und die Refraktion des anderen Bestandteils kennt. Wenn die Berechnungsweise auch nur annähernde Resultate gibt, so ist es doch für die Frage nach der Beziehung zwischen spezifischer Refraktion und chemischer Zusammensetzung (s. diesen Abschnitt Buch II, Kap. 5) von hohem Wert, jene Größe auch für Stoffe zu ermitteln, die man nicht rein im flüssigen Zustande, sondern nur bei Gegenwart eines Lösungsmittels untersuchen kann.

Man hat schließlich auch versucht, durch Einführung gewisser, in jedem Falle passend zu wählender Konstanten in die einfache Mischungsformel, z. B. indem man, anstatt  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$ ,  $R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + C} \cdot \frac{1}{d}$  setzte, einen noch besseren Anschluß an die Erfahrung zu erzielen. Auch dies läßt sich (vgl. Buch II, Kap. 5) in gewisser Weise theoretisch begründen.

**Einseitige Eigenschaften.** Zur Untersuchung des Verhaltens von Mischungen sind solche physikalischen Eigenschaften von besonderer Wichtigkeit, welche nur einer Komponente der Mischung zukommen; mischt man z. B. eine gefärbte mit einer ungefärbten, eine optisch aktive mit einer optisch inaktiven Substanz, so kann man in solchen Fällen offenbar mit voller Sicherheit die Frage beantworten, ob durch die Mischung eine Aenderung jener Eigenschaft eintritt oder nicht, und man wird daher in diesen Fällen am meisten Aussicht haben, zu allgemeineren Gesichtspunkten zu gelangen. Finden wir z. B. das Lichtbrechungsvermögen einer Mischung so, wie es sich unter Voraussetzung einfach additiven Verhaltens berechnet, so ist damit, wenn auch wahrscheinlich gemacht, so doch noch nicht streng bewiesen, daß jede Komponente das ihr im freien Zustande zukommende spezifische Brechungsvermögen in der Mischung unverändert beibehalten hat, weil es möglicherweise um ebensoviel sich vermehrt, als dasjenige der anderen Komponente sich vermindert hat. Ist aber z. B. das spezifische Drehungsvermögen einer aktiven Substanz in der Mischung ebenso groß wie im freien Zustande, so ist der Schluß unabweisbar, daß jedes Molekül in der Mischung auch ebenso stark dreht wie im freien Zustande. Tatsächlich sind derartige „einseitige Eigenschaften“, wie man sie nennen könnte, für die Erforschung der Lösungen von hervorragender Bedeutung geworden; neben der Drehung und Absorption des Lichtes ist vor allem das elektrische Leitungsvermögen und der osmotische Druck gelöster Substanzen zu nennen.

Was die beiden soeben erwähnten optischen Eigenschaften anlangt, so wird das Lichtabsorptionsvermögen häufig in hohem Grade durch Beimischung farbloser Flüssigkeiten geändert; im allgemeinen, aber keineswegs immer, rücken die Absorptionsbanden eines gelösten Stoffes um so weiter nach Rot, je größer die brechende Kraft des Lösungsmittels ist (Regel von K u n d t<sup>1</sup>). Ebenso wird die optische Drehung aktiver Mole-

<sup>1</sup>) Vgl. darüber P. S t e n g e r, Wied. Ann. 33. 577 (1888).



küle in der Regel sehr erheblich durch die Gegenwart inaktiver Moleküle beeinflußt, und zwar wächst diese Beeinflussung, die sowohl in einer Verstärkung wie in einer Verringerung der Drehung bestehen kann, mit der Menge der zugesetzten inaktiven Substanz<sup>1)</sup>; allgemeine Gesetzmäßigkeiten jedoch sind noch nicht aufgefunden worden. — Die Vermutung wird nahegelegt, daß jene merkwürdigen Beeinflussungen auf eine mit der Vermischung verbundene Bildung neuer Molekülgruppen auf dem Wege unvollständiger Reaktionen zurückzuführen seien.

**Verdampfung von Gemischen.** Eine Eigenschaft flüssiger Gemische, die in viel komplizierterer Weise mit dem Mengenverhältnisse der Komponenten sich ändert als die bisher besprochenen, ist ihre **Dampfspannung**. Der von einer Mischung entsandte Dampf wird im allgemeinen die gleichen Komponenten enthalten wie die zurückbleibende Flüssigkeit; man hat daher von den **Partialspannungen** der Komponenten zu reden, deren Summe die Dampfspannung des Gemisches ergibt. Bisweilen freilich ist die Flüchtigkeit einer Komponente so gering, daß man ihre Spannung vernachlässigen kann; so ist die Dampfspannung wässriger Salzlösungen einfach gleich dem Drucke des mit der Lösung im Gleichgewicht befindlichen Wasserdampfes.

Folgender Satz gilt allgemein und ist von fundamentaler Bedeutung: die **Partialspannung jeder Komponente des Gemisches ist stets kleiner als ihre Dampfspannung im freien (flüssigen oder festen) Zustande bei gleicher Temperatur**. Wäre dies nämlich nicht der Fall, so würde ja der Dampf für die betreffende Komponente, deren Partialdruck größer ist, als ihrer Dampfspannung im reinen Zustande entspricht, übersättigt sein, und sie müßte sich demgemäß aus dem Dampfgemisch abscheiden, was mit einer spontanen Trennung des Gemisches in die Komponenten gleichbedeutend wäre. Damit wäre aber ein von selbst sich abspielender Vorgang, nämlich die Bildung des Gemisches, ohne anderweitige Kompensation rückgängig gemacht, was nicht möglich ist (vgl. auch den Abschnitt weiter unten über thermodynamische Behandlung flüssiger Gemische). — Im folgenden Kapitel werden wir sehen, daß die Dampfspannungen verdünnter Lösungen sehr einfachen Gesetzen unterworfen sind.

Ueber die Dampfspannungen von Gemischen zweier in allen Verhältnissen sich lösenden Flüssigkeiten läßt sich auf Grund des soeben ausgesprochenen Satzes folgendes vorhersehen. Wenn wir zur einen Flüssigkeit *A* die zweite *B* in geringer Menge hinzusetzen, so wird einerseits die Dampfspannung von *A* vermindert, andererseits wird der totale Dampfdruck der entstehenden Lösung durch den Umstand vergrößert, daß auch die gelöste Menge von *B* Dämpfe entsendet, und zwar ist der Partialdruck von *B* in dem mit der entstandenen Lösung im Gleichgewichte befindlichen Dämpfe um so größer, je kleiner

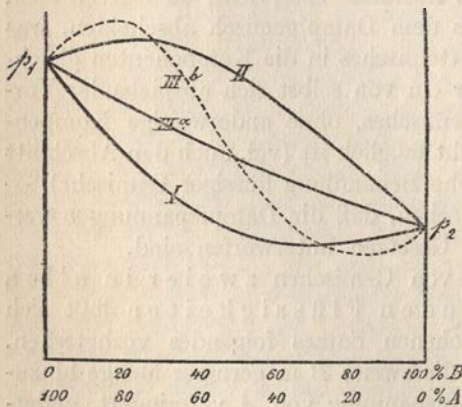
<sup>1)</sup> Näheres darüber findet sich Landolt, *Optisches Drehungsvermögen organischer Substanzen*, Braunschweig 1898, S. 146 ff.

der Löslichkeitskoeffizient des Dampfes von  $B$  gegenüber der Flüssigkeit  $A$  ist. Je nachdem die erste oder die zweite Wirkung des Zusatzes überwiegt, wird der Dampfdruck der Lösung kleiner oder größer sein als derjenige von  $A$ . Dasselbe gilt natürlich für die aus geringem Zusatz von  $A$  zu  $B$  entstehende Lösung, die ebenfalls je nach Umständen einen kleineren oder größeren Dampfdruck besitzen kann als die Flüssigkeit  $B$  in reinem Zustande. Da nun die Eigenschaften des Gemisches stetig mit der Zusammensetzung variieren müssen, so werden, was seine Dampfspannung in ihrer Abhängigkeit von dem Mengenverhältnis der beiden Flüssigkeiten betrifft, folgende drei charakteristische Fälle zu unterscheiden sein:

I. Der Dampf von  $A$  ist in  $B$  und der Dampf von  $B$  in  $A$  leicht löslich. Dann wird sowohl bei geringem Zusatz von  $A$  zu  $B$  wie von  $B$  zu  $A$  die Dampfspannung der gebildeten Lösung sinken. Gehen wir vom reinen Lösungsmittel  $A$  aus, dessen Dampfdruck bei der betreffenden Temperatur  $p_1$  betrage, und fügen wir sukzessive wachsende Mengen von  $B$  hinzu, so wird der Dampfdruck anfänglich abnehmen, ein Minimum erreichen, um hierauf wieder zu steigen und schließlich bei sehr großem Zusatz von  $B$  dem Dampfdruck des reinen Lösungsmittels  $B$ , nämlich  $p_2$ , sich zu nähern.

II. Der Dampf von  $A$  ist in  $B$  und der Dampf von  $B$  in  $A$  wenig löslich. Dann wird sowohl bei geringem Zusatz von  $A$  zu  $B$ , wie von  $B$  zu  $A$  die Dampfspannung der gebildeten Lösung steigen. Bei sukzessivem Zusatz von  $B$  zu  $A$  wird also der Dampfdruck der Lösung anfänglich größer als  $p_1$  werden, ein Maximum erreichen und schließlich bei großem Ueberschuß von  $B$  wieder sinken und dem Werte  $p_2$  sich nähern.

Fig. 11.



III. Der Dampf der einen Flüssigkeit ist in der anderen leicht, derjenige der andern in der ersten schwer löslich. Es sei bei geringem Zusatz von  $B$  zu  $A$  etwa die Dampfspannung der entstandenen Lösung kleiner, bei geringem Zusatz von  $A$  zu  $B$  umgekehrt größer als diejenige des reinen Lösungsmittels. Wenn nun der Dampfdruck  $p_1$  von  $A$  größer als der Dampfdruck  $p_2$  von  $B$  ist, so wird bei sukzessivem Zusatz von  $B$  zu  $A$  die Dampfspannung der Lösung kontinuierlich, ohne Maxima oder Minima zu passieren, von  $p_1$  bis  $p_2$  sinken (III a). Aber denkbar wäre auch der Fall, daß umgekehrt der anfängliche Zusatz von  $B$  zu  $A$  die Dampfspannung erhöht, Zusatz von  $A$  zu  $B$  sie aber vermindert; dann würde bei sukzessivem Zusatz von  $B$  zu  $A$  die Dampfspannung des entstehenden Gemisches anfänglich

steigen, ein Maximum erreichen, hierauf abnehmen, bis sie kleiner als  $p_2$  geworden, ein Minimum passieren, um schließlich bei großem Ueberschuß an  $B$  sich der Dampfspannung von  $p_2$  zu nähern (III b).

Die hier obwaltenden Verhältnisse sind durch eine theoretisch wie experimentell ausgezeichnete Arbeit K o n o w a l o w s<sup>1)</sup> geklärt worden; die Kurvenzeichnung (Fig. 11) wird die Uebersicht erleichtern. Als Abszissen sind die Mengenverhältnisse der Mischung (Prozentgehalt an  $B$ ), als Ordinaten ihre Dampfspannungen aufgetragen. Für Fall I bieten den Messungen K o n o w a l o w s zufolge Mischungen von Ameisensäure und Wasser, für II solche aus Wasser und Propylalkohol, für III a solche von Aethyl- oder Methylalkohol und Wasser experimentelle Belege. Die punktiert gezeichnete Kurve des Falls III b hingegen ist, soviel mir bekannt, bisher noch nicht realisiert worden<sup>2)</sup>.

**Theorie der fraktionierten Destillation.** Wir können nun leicht übersehen, wie die Verhältnisse bei einem isothermen Verdampfen der Lösung sich gestalten müssen, welches wir etwa durch Heben eines Stempels in einem die Lösung enthaltenden Zylinder vollzogen uns denken können. Der Dampf der Lösung wird im allgemeinen eine andere Zusammensetzung haben wie diese selber, und somit wird infolge der Verdampfung die Lösung ihre Zusammensetzung und gleichzeitig auch ihre Dampfspannung ändern. Die Aenderung der Zusammensetzung des Gemisches muß nun so erfolgen, daß seine Dampfspannung infolge der Verdampfung verkleinert wird; wäre dies nicht der Fall, würde etwa beim Heben des Stempels der Druck steigen, beim Senken kleiner werden, so würde ein stabiler Gleichgewichtszustand zwischen dem auf den Stempel vom Dampfe und von außen ausgeübten Druck ausgeschlossen sein. Die Verdampfung geht eben in der Weise vor sich, daß die flüchtigeren Bestandteile zuerst verdampfen. Also muß im Falle I das Gemisch mit minimaler Dampfspannung, im Falle II eines der beiden reinen Lösungsmittel (je nach dem Mengenverhältnis der ursprünglichen Lösung), im Falle III a, wenn wir von dem noch nicht realisierten (unrealisierbaren?) III b absehen, das Lösungsmittel mit der kleineren Dampfspannung nach genügend lange fortgesetzter Verdampfung zurückbleiben.

In der Laboratoriumspraxis läßt man aber Gemische nicht bei konstanter Temperatur, sondern fast immer bei konstantem Drucke verdampfen, z. B. bei Atmosphärendruck sieden und destillieren. Da im allgemeinen dem Dampfe eine wesentlich andere Zusammensetzung zukommt wie dem zurückbleibenden Gemisch, so besitzt man in dieser

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 14. 34, 219 (1881); vgl. auch D u h e m, Zeitschr. phys. Chem. 8. 337 (1891).

<sup>2)</sup> Von O s t w a l d, Lehrbuch d. allg. Chem. 2. Aufl., II 2, S. 642 (1899), ist gezeigt worden, daß dieser Fall nur bei im Dissoziationszustande befindlichen Dämpfen möglich wäre; gleichzeitig sei auf die sehr anschauliche und in vielen Punkten erweiterte Theorie der Verdampfung von Gemischen hingewiesen, die sich daselbst (S. 617 ff.) findet.

Operation eine der wichtigsten und bequemsten Trennungsmethoden der Stoffe. Die Trennung wird natürlich bei einmaliger Destillation nie vollständig, kann aber durch gesondertes Auffangen der bei verschiedenen Temperaturen übergehenden Destillate („fraktionierte Destillation“) und geeignetes Wiederholen der Operation häufig sehr weit getrieben werden. Der Satz, daß die Aenderung der Zusammensetzung der Lösung immer so erfolgen muß, daß ihre Dampfspannung abnimmt, erhält hier die Fassung, daß während der Destillation der Siedepunkt steigen muß. Man übersieht nun leicht, daß man beim Fall I als schwerst flüchtigem Rückstand schließlich zu dem Gemisch mit minimaler Dampfspannung und als Produkt der häufig genug wiederholten fraktionierten Destillation zu einem der beiden reinen Lösungsmittel gelangt; und zwar wird dasjenige das schließliche Destillat bilden, welches bezüglich der Zusammensetzung, die dem Gemische minimaler Dampfspannung zukommt, im Ueberschuß zugegen war. Beim Fall II erhält man umgekehrt als schließliches Destillat ein Gemisch von der Zusammensetzung, wie es der maximalen Dampfspannung entspricht, und als schwerst flüchtigen Rückstand eines der reinen Lösungsmittel, und zwar dasjenige, welches bezüglich der Zusammensetzung des Destillats im Ueberschuß zugegen war. Nur beim Fall III a kann man durch häufig genug wiederholte Operation zu einer vollständigen Trennung beider Bestandteile des Gemisches gelangen.

Es lassen sich also unter gewissen, soeben näher erörterten Bedingungen Gemische von konstantem Siedepunkt herstellen; man hat wohl gelegentlich derartige Gemische (z. B. eine mit unverändertem Siedepunkte destillierende wässrige Lösung von Chlorwasserstoff) als chemische Verbindungen (z. B. Hydrate) angesprochen, deren hauptsächlichstes Merkmal ja eben die Fähigkeit bildet, unverändert zu destillieren, allein mit Unrecht. Abgesehen davon, daß ja diese Eigenschaft eines Gemisches auf das sozusagen zufällige Zusammentreffen zurückgeführt ist, wonach die Partialspannungen der beiden Bestandteile des Gemisches in einem solchen Verhältnisse stehen, daß der von dem Gemisch entsandte Dampf die gleiche Zusammensetzung besitzt wie jenes, variiert auch noch das Mengenverhältnis der Komponenten mit dem Druck, unter welchem wir die Destillation vornehmen, was bei wirklichen chemischen Verbindungen nicht der Fall ist.

Eine quantitative Theorie der fraktionierten Destillation, die jedoch nur auf den Fall III a anwendbar ist, findet sich bei Barrell, Thomas und Young, Phil. Mag. (5) 37. 8 (1894); dieselbe beruht auf der nach Versuchen von F. D. Brown (Trans. Chem. Soc. 1879 p. 550, 1880 p. 49 u. 304, 1881 p. 517) häufig zutreffenden Annahme, wonach das Verhältniß der Gewichtsmengen der in das Destillat übergehenden beiden Komponenten in jedem Augenblicke dem Verhältniß der Gewichtsmengen proportional ist, in welchem die beiden Komponenten in der siedenden Flüssigkeit vorhanden sind. Sind also in einer Phase der Destillation von den beiden Komponenten die Mengen  $x$  und  $y$  vorhanden, so sind die in das Destillat übergehenden Mengen  $dx$  und  $dy$  aus der Gleichung

$$\frac{dx}{dy} = c \frac{x}{y}$$

zu berechnen, worin  $c$  ein von der Natur der beiden Flüssigkeiten abhängiger konstanter Proportionalitätsfaktor ist. Ebendasselbst vgl. auch Versuche zur Trennung ternärer Gemische durch Destillation.

**Thermodynamische Behandlung flüssiger Gemische.** Bei der Herstellung einer Mischung wird im allgemeinen eine gewisse Wärmemenge  $Q$  entwickelt oder absorbiert werden; die äußere Arbeit, die hierbei geleistet und durch das Produkt aus äußerem Druck und Volumänderung gemessen wird, hat einen verschwindenden Wert, so daß wir die Abnahme der gesamten Energie  $U$  infolge der Vermischung gleich der Mischungswärme  $Q$ , deren experimentelle Bestimmung sich mittels einer einfachen kalorimetrischen Messung ermöglicht,

$$U = Q$$

setzen können.

Wenn auf 1 Molekül der einen Komponente  $x$  Moleküle der zweiten kommen, so ist  $Q$  eine Funktion von  $x$

$$U = Q(x),$$

die bisweilen durch eine einfache Formel auszudrücken gelungen ist; so konnte J. T h o m s e n<sup>1)</sup> die Wärmeentwicklung, die man bei der Vermischung von 1 Molekül  $H_2SO_4$  mit  $x$  Molekülen  $H_2O$  beobachtet, mit ziemlicher Genauigkeit durch die Formel

$$Q(x) = \frac{17860x}{x + 1,8}$$

darstellen.

Die Aenderung der Mischungswärme mit der Temperatur wird durch die Differenz von Wärmekapazität der Komponenten und der Mischung gegeben; bedeutet  $K_0$  die Wärmekapazität der Komponenten vor der Mischung,  $K$  diejenige der durch ihre Vermischung entstandenen Flüssigkeit, so ist

$$\frac{dU}{dT} = \frac{dQ}{dT} = K_0 - K.$$

Diese Gleichung lehrt zugleich, daß, nur wenn

$$\frac{dQ}{dT} = 0, K = K_0$$

werden kann, d. h. sie liefert die notwendige und ausreichende Bedingung, daß die spezifische Wärme des Gemisches additiv sich aus denen der Komponenten berechnen läßt (S. 110).

Schwieriger, aber ungleich wichtiger, ist die Bestimmung der mit der Vermischung verbundenen Abnahme der freien Energie, zu deren Berechnung man der Kenntnis eines Weges bedarf, um die Vermischung isotherm und reversibel vollziehen zu können; gelingt es, mehrere derartige Wege ausfindig zu machen, so müssen sie sämtlich den gleichen Betrag liefern, ein Satz, der besonders bei Besprechung der verdünnten Lösungen wertvolle Resultate liefern wird. Es gelingt nun in der Tat

<sup>1)</sup> Thermochem. Untersuchungen Bd. III, 34.

auf mannigfache Weise, nämlich durch isotherme Destillation (Kirchhoff), durch elektrolytische Ueberführung (Helmholtz), Osmose (van't Hoff), auswählende Löslichkeit u. dgl. den Vorgang der Vermischung zweier Flüssigkeiten, der, gegenseitige Löslichkeit vorausgesetzt, von selbst vor sich geht, sobald die Flüssigkeiten miteinander in Berührung gebracht werden, isotherm und reversibel zu leiten. Da aber diese Methoden größtenteils erst in ihrer Anwendung auf verdünnte Lösungen praktische Ausnutzung erfahren haben, wie wir im folgenden Kapitel ausführlich kennen lernen werden, so mag hier nur eine kurze Besprechung der allgemeinsten und wichtigsten Methode folgen, nämlich der Vermischung mittels isothermer Destillation.

Wir legen unseren Betrachtungen wieder eine Mischung zugrunde, die durch Vereinigung von 1 Mol der ersten Komponente mit  $x$  Molen der zweiten Komponente entsteht, und wir wollen voraussetzen, daß sowohl auf den von der Mischung wie den von den einzelnen Komponenten entsandten Dampf die Gasgesetze anwendbar seien; nötigenfalls kann man die Formeln übrigens leicht für den Fall verallgemeinern, daß für den Dampf eine andere Zustandsgleichung (z. B. eine Dissoziationsgleichung oder die van der Waals'sche Gleichung) Gültigkeit besitzt.

Wir wollen uns nunmehr vorstellen, daß über der Mischung zwei halbdurchlässige Wände angebracht seien, von denen die eine für den Dampf der ersten, die andere für den der zweiten Komponente permeabel sei. Der Dampf, der von der Mischung entsandt wird, enthält beide Komponenten, und zwar möge im gesättigten, d. h. mit der flüssigen Mischung im Gleichgewicht befindlichen Dampf bei der absoluten Temperatur  $T$  der Druck der ersten  $p$  und derjenige der zweiten  $P$  betragen;  $p + P$  entspricht dann nach dem Gesetz von Dalton der Maximalspannung des Gemisches. Die beiden Komponenten im reinen (flüssigen oder festen) Zustande mögen bei der gleichen Temperatur den Dampfdruck  $p_0$  und  $P_0$  besitzen.

Wir können uns nun folgenden Prozeß ausgeführt denken: aus der ersten (reinen flüssigen) Komponente lassen wir ein Mol als gesättigten Dampf verdampfen, wobei wir die Arbeit

$$p_0 v_0 = R T$$

gewinnen; hierauf lassen wir dasselbe sich ausdehnen, bis der Druck  $p_0$  auf  $p$  gesunken, wobei die Arbeit (S. 60)

$$R T \ln \frac{p_0}{p}$$

vom Gase geleistet wird; schließlich bringen wir es in Berührung mit der Wand, die für sie durchlässig ist, und komprimieren es, infolge wovon es dieselbe durchdringen und sich in der Mischung kondensieren wird; geschieht diese Kondensation unter dem konstanten Druck  $p$ , so bedarf es einer Zufuhr äußerer Arbeit von

$$p v = R T.$$

Um nun zu erzielen, daß die Zusammensetzung der Mischung und somit der Wert von  $p$  sich während dieser Kondensation nicht ändere, verdampfen wir gleichzeitig  $x$  Mol der zweiten Komponente, wobei wir die Arbeit

$$x P_0 V_0 = x R T$$

gewinnen, lassen diese vom Drucke  $P_0$  durch Expansion bis auf  $P$  sinken, wobei entsprechend die Arbeit

$$x R T \ln \frac{P_0}{P}$$

geleistet wird, und kondensieren sie gleichzeitig mit dem einen Mol der ersten Komponente, indem wir sie durch die zweite halbdurchlässige Wand hindurchpressen; innerhalb des von den beiden halbdurchlässigen Wänden abgegrenzten Raumes begegnen sich die beiden Dämpfe mit den Spannungen  $P$  und  $p$ ; wir haben es nun vollkommen in der Hand, immer gerade solche Mengen durch die Wände zu befördern, daß eine Mischung von der Zusammensetzung  $1:x$  sich kondensiert, und wenn wir dies tun, kondensieren sich das eine Mol der ersten Komponente unter dem konstanten Druck  $p$  und die  $x$  Mol der zweiten unter dem konstanten Druck  $P$ ; zur Kondensation der ersteren bedarf es, wie oben angegeben, einer Zufuhr äußerer Arbeit von  $R T$ , zur Kondensation der letzteren

$$x P V = x R T.$$

Es ist also bei Ueberführung von 1 Mol der ersten Komponente zur Mischung die äußere Arbeit

$$R T + R T \ln \frac{P_0}{p} - R T = R T \ln \frac{P_0}{p},$$

bei der Ueberführung von  $x$  Mol der zweiten Komponente

$$x R T + x R T \ln \frac{P_0}{P} - x R T = x R T \ln \frac{P_0}{P}$$

in Summa also

$$R T \left( \ln \frac{P_0}{p} + x \ln \frac{P_0}{P} \right)$$

vom System geleistet worden; und weil die beschriebenen Prozesse sämtlich umkehrbar und isotherm vollzogen wurden, entspricht obige Größe der maximalen äußeren Arbeit oder der Abnahme der freien Energie  $A$ . Somit wird letztere, die wir hier passend mit  $A(x)$  bezeichnen,

$$A(x) = R T \left( \ln \frac{P_0}{p} + x \ln \frac{P_0}{P} \right) \dots \dots \dots (1)$$

und

$$\frac{dA(x)}{dT} = R \left( \ln \frac{P_0}{p} + x \ln \frac{P_0}{P} \right) + R T \frac{d}{dT} \left( \ln \frac{P_0}{p} + x \ln \frac{P_0}{P} \right).$$

Eingesetzt in die Formel (S. 25)

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

wird bei Beachtung von  $U = Q(x)$  (S. 119)

$$Q(x) = -RT^2 \frac{d}{dT} \left( \ln \frac{p_0}{p} + x \ln \frac{P_0}{P} \right) \dots (2)$$

Diese Formel erlaubt die Mischungswärme zweier Flüssigkeiten aus dem Temperaturkoeffizienten ihrer Dampfspannungen und demjenigen der Zusammensetzung und Spannung des vom Gemische entsandten Dampfes zu berechnen.

Uebrigens kann man  $A(x)$  auch in der Weise finden, daß man zu einem flüssigen Mol der ersten Komponente  $x$  Mole der zweiten hinüberdestillieren läßt; dann steigt der Dampfdruck der letzteren im Gemische von 0 bis auf  $P$ , und die hierbei zu gewinnende Arbeit ergibt sich aus dem Integral

$$A(x) = RT \int_0^x \ln \frac{P_0}{P} dx, \dots (3)$$

bei dessen Auswertung  $P$  als Funktion von  $x$  bekannt sein muß. — Ebenso kann man natürlich auch  $A(x)$  finden, wenn man zu  $x$  Molen der zweiten Komponente 1 Mol der ersten hinüberdestillieren läßt,

$$A(x) = RT \int_0^1 \ln \frac{p_0}{\pi_a} dv;$$

bei der Auswertung dieses Integrals muß natürlich der Partialdruck der ersten Komponente  $\pi$  als Funktion der Anzahl Mole  $v$  derselben, die auf  $x$  Mole der zweiten Komponente kommen, bekannt sein.

Aus (1) und (3) erhalten wir

$$\ln \frac{p_0}{p} + x \ln \frac{P_0}{P} = \int_0^x \ln \frac{P_0}{P} dx.$$

Führen wir dies in (2) ein, so ergibt sich

$$Q(x) = -RT^2 \frac{d}{dT} \int_0^x \ln \frac{P_0}{P} dx$$

oder nach  $x$  differenziert

$$\frac{\partial Q(x)}{\partial x} = -RT^2 \frac{\partial \ln \frac{P_0}{P}}{\partial T}.$$

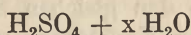
Diese letzte Gleichung, die man übrigens leicht direkt bei Betrachtung der isothermen Destillation der einen Komponente zu einer großen Menge der Mischung ableiten kann, ist von Kirchhoff<sup>1)</sup> zuerst abgeleitet worden und bildet einen Spezialfall der obigen allgemeineren; sie wurde von ihm zur Berechnung der von Regnault gemessenen

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 104 (1856); Ges. Abh. S. 492.



Dampfspannungskurve von Gemischen aus Wasser und Schwefelsäure angewandt, deren Mischungswärme bekannt ist (S. 119), und es lieferte die Berechnung ein befriedigendes Resultat.

Die physikalische Bedeutung von  $\frac{\partial Q(x)}{\partial x}$  ist durch die Wärmeentwicklung gegeben, die man beim Hinzufügen von z. B. 1 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer sehr großen Menge einer Mischung von der Zusammensetzung



beobachtet; versucht man übrigens aus der von R e g n a u l t gemessenen Dampfspannung eines solchen Gemisches und der des reinen Wassers jene Wärmemenge zu berechnen, so erhält man von der Wahrheit weit entfernte Zahlen<sup>1)</sup>; es rührt dies daher, daß kleine Unsicherheiten der  $P$ -Werte, deren Messung überdies eine sehr diffizile ist, das Ergebnis der Rechnung stark beeinflussen, und dies ist auch der Grund, daß bisher eine erfolgreiche quantitative Anwendung der K i r c h h o f f'schen Formel zur Berechnung einer Verdünnungswärme an der Schwierigkeit scheiterte, Dampfspannungen von Gemischen mit hinreichender Genauigkeit zu messen. Wohl aber ist den Messungen T a m m a n n's<sup>2)</sup> wenigstens das qualitative Resultat zu entnehmen, daß im Sinne der K i r c h h o f f'schen Formel bei Lösungen, bei denen Wasserzusatz Wärme entwickelt ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  u. dgl.), also

$$\frac{\partial Q}{\partial x} > 0,$$

mit zunehmender Temperatur  $\frac{P_0}{P}$  und somit auch die sogenannte

„relative Spannkraftserniedrigung“  $\frac{P_0 - P}{P}$  abnimmt, während diese Größen bei Lösungen, bei denen Wasserzusatz Wärmeabsorption zur Folge hat, mit zunehmender Temperatur z u n e h m e n.

Die obigen Formeln lehren, worauf wohl zum ersten Male in der zweiten Auflage dieses Buches hingewiesen wurde, daß man die Zusammensetzung des von der Mischung entsandten Dampfes berechnen kann, wenn man die Dampfdruckkurven beider Komponenten im reinen (festen oder flüssigen) Zustande und den Partialdruck einer Komponente des Gemisches in seiner Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis kennt. Eine Reihe weiterer Schlußfolgerungen findet man bei D u h e m, Lösungen und Gemenge, Trav. et Mém. des Facultés de Lille, Nr. 12 u. 13 (1894); ferner bei M. M a r g u l e s, Wiener Sitzungsber. 104. 1243 (1895), der u. a. eine Reihe Beispiele berechnet hat. Vgl. ferner besonders die eingehende experimentelle und theoretische Studie von E. B o s e, Zeitschr. phys. Chem. 65. 458 (1909).

Differenziert man Gleichung (1) und (3), so wird

$$\text{aus (1)} \quad \frac{dA}{dx} = RT \left( -\frac{d \ln p}{dx} + \ln P_0 - x \frac{d \ln P}{dx} - \ln P \right);$$

$$\text{aus (3)} \quad \frac{dA}{dx} = RT \ln P_0 - RT \ln P,$$

woraus sofort die von D u h e m (l. c.) gegebene, einfache Differentialgleichung folgt:

<sup>1)</sup> Vgl. R. v. H e l m h o l t z, Wied. Ann. 27. 542 (1886).

<sup>2)</sup> Mem. d. Petersburger Akad. 35. Nr. 9 (1887).

$$\frac{d \ln p}{d x} + x \frac{d \ln P}{d x} = 0.$$

Ueber Anwendungen dieser Gleichung vgl. G a h l, Zeitschr. phys. Chem. 33. 178 (1900) und Z a w i d z k i, ibid. 35. 129 (1900).

**Isomorphe Gemische.** Die Fähigkeit zweier kristallisierten Stoffe, sich zu einem homogenen Mischkristall zu vereinigen, findet man relativ selten, wenn sie auch nicht so ausschließlich auf chemisch und kristallographisch nahestehende (mit den gleichen Symmetrieeigenschaften und nahezu gleichen geometrischen Konstanten versehene) Stoffe beschränkt ist, wie man früher anzunehmen geneigt war; nachdem man gefunden hat, daß Stoffe, wie Albit und Anorthit, Eisenchlorid und Salmiak, Tetramethylammoniumjodid und Chrysoidinchlorhydrat, also Substanzen, bei denen man nach einer Analogie der Zusammensetzung und Konstitution vergeblich sucht, Mischkristalle zu bilden imstande sind<sup>1)</sup>, kann kein Zweifel darüber obwalten, daß die weitere Forschung die Zahl derartiger Beispiele noch erheblich vermehren wird (vgl. auch Abschnitt: Isomorphie, Buch II, Kap. 1).

Daß solche festen Gemische den flüssigen in vieler Hinsicht an die Seite zu stellen sind, ist unverkennbar; wie man Flüssigkeiten findet, die in allen Verhältnissen mischbar sind (z. B. Wasser und Alkohol), und solche von beschränkter Mischbarkeit, die sich gegenseitig nur teilweise zu lösen vermögen (z. B. Wasser und Aether), so gibt es auch Kristalle, die in allen Verhältnissen zusammenzukristallisieren imstande sind (z. B. die Alaune), und solche, wo die Mischungsreihe eine Lücke bildet, wie z. B. das Sulfat und Seleniat des Berylliums.

Häufig vermögen zwei Salze in molekularem Verhältnis zusammenzukristallisieren, während sie im übrigen nur teilweise und bisweilen sogar kaum nachweisbare Mischbarkeit besitzen; dies „Doppelsalz“ bildet dann einen singulären Punkt in der Lücke, welche die Mischungsreihe aufweist. Auch für diesen Fall kann man in gewisser Hinsicht ein Analogon in gewissen Flüssigkeitspaaren finden, die sich gegenseitig beschränkt lösen, daneben aber auch noch in Gestalt einer chemischen Verbindung ein molekulares homogenes Gemenge zu bilden imstande sind. So lösen sich z. B. Amylen (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>) und Wasser (H<sub>2</sub>O) gegenseitig fast gar nicht; sie vermögen sich aber in molekularem Verhältnis zum Amylalkohol (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> + H<sub>2</sub>O = C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O) zu vereinigen, und so erscheint dieser Stoff ebenso als ein singulärer Punkt in der Lücke, welche die Mischbarkeit zwischen Amylen und Wasser aufweist. Natürlich aber wird durch diese Analogie die Frage nicht berührt, ob die Art der chemischen Bindung nicht hier ganz anders wie bei einem Doppelsalz ist.

Auch die Fähigkeit des Wassers, in molekularem Verhältnis als Kristallwasser mit vielen Stoffen zusammenzukristallisieren, eine Fähigkeit übrigens, die nicht das Wasser allein besitzt (Kristallalkohol, Kristallbenzol usw.), dürfte der soeben erwähnten Doppelsalzbildung an die Seite zu stellen sein.

<sup>1)</sup> Vgl. besonders die Untersuchungen von O. L e h m a n n, Molekularphysik Bd. I u. II. Leipzig 1888.

Natürlich liegen bei den kristallisierten Gemischen die Verhältnisse insofern viel mannigfaltiger wie bei den flüssigen Gemischen, als dort die Kristallform als ein neuer Faktor von maßgebender Bedeutung auftritt. Einer von Retgers<sup>1)</sup> gegebenen Darstellung folgend, stelle ich die verschiedenen Fälle zusammen, die bei der Mischbarkeit zweier Kristalle zu beachten sind.

1. Die beiden Substanzen bilden eine komplette Mischungsreihe, d. h. es sind Mischkristalle darstellbar, welche die beiden Substanzen in jedem beliebigen Mengenverhältnisse enthalten — echte Isomorphie. Beispiel:  $\text{ZnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ .

2. Die beiden Substanzen können sich wegen geringer Abweichungen in den Kristallwinkeln oder im Molekularvolumen nur in beschränktem Maße mischen; auch in diesem Falle spricht man von echter Isomorphie. Beispiel:  $\text{KClO}_3$  und  $\text{TlClO}_3$ ,  $\text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SrCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

3. Die beiden Substanzen haben mehr oder weniger verschiedene Form und mischen sich in beträchtlichen Quantitäten; die Lücke in der Mischungsreihe ist verhältnismäßig klein. Beispiel:  $\text{NaClO}_3$  (regulär) und  $\text{AgClO}_3$  (quadratisch).

4. Es findet Mischung nur in ganz geringen Mengen statt, die nur mittels mikrochemischer Reaktionen an einschlußfreien Fragmenten nachweisbar ist; die Lücke der Mischungsreihe ist also sehr groß. Beispiel:  $\text{KNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$ .

Fall 3 und 4 sind Fälle von „Isodimorphie“; man versteht darunter die Erscheinung, daß zwei verschiedene Substanzen in je zwei kristallisierten Modifikationen vorkommen, die paarweise isomorph sind. Sehr häufig aber sind nicht beide Modifikationen im freien Zustande bekannt, sondern man kennt eine nur in Gestalt der isomorphen Beimengung. Bei den unter 3 und 4 aufgeführten Mischungen zwingt dann also die Substanz, welche im Ueberschuß vorhanden ist, gewissermaßen der anderen ihre Kristallform auf.

5. In der Mitte der Reihe tritt ein isoliert stehendes Doppelsalz auf, das anders als jedes der Endglieder kristallisiert und sich mit keinem der einfachen Salze mischt. Die Lücke zwischen den Endgliedern ist gewöhnlich sehr groß. Die Kenntnis dieses Falles ist deshalb von Wichtigkeit, weil man bei oberflächlicher Untersuchung das Doppelsalz, besonders wenn es einem der Endglieder ähnlich sieht, leicht als ein isomorphes Gemisch und die Erscheinung als echte Isomorphie anspricht (Beispiel: Kalkspat und Magnesit, die in molekularem Verhältnis als Dolomit kristallisieren).

6. Die beiden Substanzen mischen sich überhaupt nicht merklich.

Um bei einem praktisch vorkommenden Falle die Frage nach dem Grade der Mischbarkeit zu entscheiden, stellt man sich nach Retgers am besten eine Anzahl Lösungen her, welche jene in verschiedensten Mengenverhältnissen enthalten; durch Verdunsten des Lösungsmittels

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 5. 461 (1890).

züchtet man die Kristalle, die auf ihre Beschaffenheit zu untersuchen sind. Um möglichst homogene Produkte zu erhalten, arbeitet man am besten mit großen Lösungsquantitäten und untersucht nur die zuerst ausgeschiedenen Kristalle; denn je mehr mit der Menge letzterer die Zusammensetzung der Lösung sich ändert, um so größer wird die Gefahr der Entstehung inhomogener Produkte.

Wir wollen im folgenden unter einem „isomorphen Gemisch“ jeden Mischkristall verstehen, dessen Zusammensetzung einer stetigen Aenderung (innerhalb engerer oder weiterer Grenzen) fähig ist; jedes Glied einer vollständigen oder unvollständigen Mischungsreihe bezeichnen wir also als isomorphes Gemisch, nicht aber das isoliert stehende Doppelsalz.

**Physikalische Eigenschaften der Mischkristalle.** Die Analogie zwischen einem flüssigen und festen Gemische erstreckt sich auch darauf, daß hier wie dort viele Eigenschaften des Gemisches additiv sind, d. h. sich nach der Gesellschaftsrechnung aus den Eigenschaften der einzelnen Komponenten berechnen lassen (S. 110).

Insbesondere gilt dies vom Volumen der Mischkristalle, welches sehr häufig gleich der Summe der Volumina der Komponenten im freien Zustande ist; man beobachtet mit anderen Worten bei der Mischung zweier Kristalle weder Kontraktion noch Dilatation.

Als Beispiel sei eine Tabelle von Retgers<sup>1)</sup>, dem wir sehr genaue Messungen verdanken, über die spezifischen Volumina der Mischkristalle von Kalium- und Ammoniumsulfat angeführt:

Zusammensetzung (in Gewichtsprozenten)		Spez. Vol.		Diff.
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	beob.	ber.	
0	100	0,3751	(0,3751)	—
5,45	94,55	0,3885	0,3855	+ 0,0030
8,33	91,67	0,3879	0,3906	— 0,0027
15,03	84,97	0,4042	0,4037	+ 0,0005
18,45	81,55	0,4080	0,4098	— 0,0018
20,55	79,45	0,4112	0,4138	— 0,0026
26,47	73,53	0,4270	0,4250	+ 0,0020
29,30	70,70	0,4305	0,4307	— 0,0002
42,67	57,33	0,4572	0,4556	+ 0,0016
65,35	34,65	0,4990	0,4988	+ 0,0002
83,37	16,63	0,5311	0,5324	— 0,0013
100	0	0,5637	(0,5637)	—

Während bei isomorphen Mischungen, soweit bekannt, das obige Gesetz mit großer Genauigkeit zutrifft, bedarf es einer Modifikation bei isodimorphen Mischungen. Die Sulfate des Magnesiums und

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 3. 497 (1889); vgl. auch 3. 289, 4. 189 (1889), 5. 436, 6. 193 (1890), 8. 6 (1892).

Eisens ( $MgSO_4 + 7 H_2O$ ,  $FeSO_4 + 7 H_2O$ ), von denen das erstere rhombisch, das letztere monoklin kristallisiert, vermögen rhombische und monokline Mischkristalle zu bilden und besitzen gleichzeitig nur die Fähigkeit beschränkter Mischbarkeit, indem Mischkristalle von mehr als 54 % und weniger als 81,22 % Magnesiumsulfat nicht (wenigstens nicht bei gewöhnlicher Temperatur) darstellbar sind, und zwar sind die Mischkristalle, welche das Mg-Salz im Ueberschuß enthalten, rhombisch, und die, welche das Fe-Salz im Ueberschuß enthalten, monoklin. Versucht man die spezifischen Volume der Mischkristalle aus denen der beiden reinen Salze (Fe 0,5269, Mg 0,5963) zu berechnen, so stößt man auf einseitige Abweichungen; setzt man aber das spezifische Volum des Eisensalzes in den rhombischen Kristallen 0,5333, in den monoklinen 0,5269 und dasjenige des Magnesiumsalzes in den monoklinen 0,5914, in den rhombischen 0,5963, so verschwinden die Abweichungen fast völlig; es ist sehr wahrscheinlich, daß die beiden obigen Zahlen das spezifische Volum des (in Freiheit nicht darstellbaren) rhombischen Eisensalzes, bzw. monoklinen Magnesiumsalzes angeben. Vermutlich besitzt allgemein in isodimorphen Mischungen jedes Salz ein mehr oder weniger verschiedenes spezifisches Volum, im Einklang mit der Tatsache, daß auch dimorphe Modifikationen im freien Zustande verschiedene Dichte besitzen.

Daß auch die optischen Eigenschaften von Mischkristallen ausgesprochen additiv sind, geht aus Beobachtungen von Schuster (1878), Dufet (1878), Fock (1880), Bodländer (1882), Pope (1897) u. a. hervor; natürlich bringt die Kristallstruktur gewisse Komplikationen mit sich<sup>1)</sup>.

**Schmelzen und Gefrieren von Gemischen.** Die Erforschung der Gesetze, welche das Erstarren von flüssigen Gemischen beherrschen, ist deshalb von hervorragender Wichtigkeit auch für die Praxis, weil eine vielbenutzte Trennungsmethode, nämlich die der „fraktionierten Kristallisation“, auf dem teilweisen Erstarren von Gemischen beruht.

Beim Erstarren eines Gemisches kann der ausgeschiedene feste Bestandteil entweder homogen sein, d. h. aus einer einzigen Komponente des Gemisches oder aus einer isomorphen Mischung mehrerer Komponenten bestehen, oder aber es findet eine Absonderung von verschiedenen festen Körpern statt; so kann z. B. eine wässrige Lösung beim Kristallisieren entweder Eis, Salz oder ein Hydrat usw. absondern; es können aber auch mehrere dieser festen Körper gleichzeitig ausfallen. Hierin liegt eine gewisse Komplikation gegenüber der Verdampfung; dort ist das ausgeschiedene Gas natürlich immer homogen.

Betrachten wir zunächst den einfachen Fall, daß aus dem Gemische eine Komponente in reinem Zustande ausfriert; hier läßt sich der einfache Satz ableiten, daß der Erstarrungspunkt eines solchen Gemisches stets niedri-

<sup>1)</sup> Vgl. darüber besonders F. Pockels, Jahrb. f. Mineral. 8. 117 (1892).

ger als derjenige der abgeschiedenen Substanz in reinem Zustande liegt.

Der Beweis dieses fundamentalen Satzes ergibt sich aus der Ueberlegung, daß, wie wir S. 115 sahen, der Dampfdruck einer Substanz im Gemische stets kleiner ist als im reinen Zustande; der Schmelzpunkt als der Schnittpunkt der Dampfspannungskurve von fester und flüssiger Substanz (vgl. S. 81 u. 103) wird dementsprechend stets herabgedrückt.

Beispiele für obigen Satz lassen sich zahlreich anführen; Salzlösungen gefrieren (d. h. sondern Eis ab) stets bei niedrigerer Temperatur als reines Wasser; anderseits sondern sie festes Salz stets bei niedrigerer Temperatur als bei dem Schmelzpunkte des Salzes ab, und man kann daher das Kristallisieren eines gelösten Salzes als ein Ausfrieren desselben bezeichnen, wobei sein Schmelzpunkt durch die Gegenwart des Wassers stark heruntergedrückt ist. Phenol verflüssigt sich bekanntlich bei Gegenwart von Wasser weit unterhalb seines Schmelzpunktes ( $42^{\circ}$ ); auch diese Erscheinung ist einfach als Erniedrigung seines Schmelzpunktes infolge Aufnahme von Wasser zu deuten. Ferner ist die Leichtflüssigkeit der Metalllegierungen eine bekannte und in der Technik vielfach verwertete hierher gehörige Erscheinung; kohlenstoffreiches Eisen schmilzt niedriger als kohlenstoffärmeres, und besonders sind die Legierungen von Rose, Wood, Lipowitz u. a. Beispiele dafür, wie stark im Gemenge die Komponenten gegenseitig ihren Schmelzpunkt erniedrigt haben. Ebenfalls sind Gemische von Salzen, von Fettsäuren u. dgl., durch ihren niedrigen Schmelzpunkt ausgezeichnet.

Im folgenden Kapitel werden wir sehen, daß die Erniedrigung des Schmelzpunktes verdünnter Lösungen von sehr einfachen Gesetzen beherrscht wird.

Wesentlich anders liegt die Sache, wenn aus einem Gemische eine isomorphe Mischung oder eine chemische Verbindung nach molekularen Verhältnissen (Hydrat, Doppelsalz, Substanz mit Kristallalkohol, Kristallbenzol u. dgl.) ausfriert; dann kann je nach Umständen der Schmelzpunkt niedriger oder höher liegen als derjenige der Komponenten des Gemisches. So erhöht z. B. Zusatz von  $\beta$ -Naphthol zu Naphthalin den Schmelzpunkt des letzteren, und dementsprechend friert hier nicht reines Naphthalin aus, in welchem Falle notwendig eine Erniedrigung des Schmelzpunktes erfolgen müßte, sondern ein isomorphes Gemisch beider Komponenten<sup>1)</sup>. Es ist bemerkenswert, daß unter den genannten Bedingungen der Schmelzpunkt einer Flüssigkeit durch Zusatz fremder Substanz, ähnlich wie der Siedepunkt, je nach Umständen, erhöht oder erniedrigt werden kann. Aendert mit sukzessive wachsendem Zusatze das ausgeschiedene feste Gemisch kontinuierlich seine Zusammensetzung, so wird eine in ununterbrochenem Zuge von dem Gefrierpunkte der einen reinen zum Gefrierpunkte der anderen reinen Substanz verlaufende Kurve die Abhängigkeit des Gefrierpunktes von der Zusammensetzung des Gemisches darstellen; allein dieser Fall scheint zu den Seltenheiten zu ge-

<sup>1)</sup> van't Hoff, Zeitschr. physik. Chem. 5. 388 (1890); van Bijlert, ebenda 8. 343 (1891).

hören, weil infolge plötzlichen Wechsels der Natur der ausgeschiedenen Substanz, indem an Stelle der einen festen die andere feste Komponente oder neue molekulare Verbindungen der beiden Komponenten, z. B. neue Hydrate, zum Ausfallen gelangen, jene Kurve plötzliche Richtungsänderungen erhält; Beispiele hierzu findet man in den Beobachtungen von Vignon<sup>1)</sup> und Miolati<sup>2)</sup>.

In einem Falle stieß man bisher auf die Erscheinung, daß die Zusammensetzung der ausgefrorenen Substanz kontinuierlich mit derjenigen der flüssigen Mischung variierte, daß also der Gefrierpunkt der letzteren in stetiger Kurve, d. h. ohne plötzlichen Richtungswechsel, mit ihrer Zusammensetzung sich änderte, nämlich bei Gemischen isomorpher und gleichzeitig chemisch nahe verwandter Stoffe. Und zwar fand Küster<sup>3)</sup>, der diesen Fall zuerst beobachtete, sehr einfache Verhältnisse: der Schmelzpunkt ist hier aus der Zusammensetzung nach der einfachen Mischungsregel berechenbar. Die Übereinstimmung zwischen dem beobachteten und berechneten Schmelzpunkt eines solchen Gemisches ist besser, wenn man mit Molekularprozenten der Komponenten (Anzahl Moleküle auf 100 Moleküle des Gemisches) anstatt mit Gewichtsprozenten rechnet. Notwendige Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Regel ist, daß der Schmelzfluß die gleiche Zusammensetzung besitzt wie der Kristall; experimentell entscheidet man diese Frage am einfachsten durch die Beobachtung, ob der Erstarrungspunkt des flüssigen Gemisches von der Menge des ausgefrorenen Bestandteiles unabhängig ist oder nicht, ob also die Temperatur während der Erstarrung sich ändert oder nicht; nur im letzteren Falle ändert das Gemisch während der Erstarrung seine Zusammensetzung nicht. In den Fällen, wo das flüssige und das ausgeschiedene feste Gemisch merklich verschiedene Zusammensetzung besaßen, traten auch merkliche Differenzen zwischen den beobachteten und den nach der einfachen Mischungsregel berechneten Schmelzpunkten auf. Besonders schön zeigten Gemische von Hexachlor- $\alpha$ -keto- $\gamma$ -R-penten ( $C_6Cl_6O$ ) und Pentachlormonobrom- $\alpha$ -keto- $\gamma$ -R-penten ( $C_5Cl_5BrO$ ) obiges Verhalten, wie folgender Auszug aus Küsters Zahlen zeigt:

Moleküle $C_5Cl_5BrO$ unter 100 Mol. der Mischung	Gefrierpunkt	
	beob.	ber.
0,00	87,50	—
5,29	87,99	88,04
8,65	88,30	88,38
25,32	89,85	90,09
42,26	91,61	91,81
71,33	94,59	94,78
90,45	96,67	96,74
98,00	97,49	97,50
100,00	97,71	—

<sup>1)</sup> L. Vignon, Bull. soc. chim. [3] 7. 387. 656 (1892).

<sup>2)</sup> Miolati, Zeitschr. physik. Chem. 9. 649 (1892).

<sup>3)</sup> F. W. Küster, Zeitschr. physik. Chem. 5. 601 (1890); 8. 577 (1891).

Häufig scheiden sich aber, wie schon erwähnt, mehrere feste Stoffe gleichzeitig aus dem erstarrenden Gemische aus; über die Lage des Erstarrungspunktes in solchen Fällen läßt sich zurzeit nichts Sicheres aussagen, die Erfahrung spricht dafür, daß er sowohl unterhalb wie oberhalb des Schmelzpunktes der Komponenten liegen kann. Im allgemeinen wird infolge der Abscheidung die Zusammensetzung der zurückbleibenden Flüssigkeit sich ändern; diese Aenderung muß immer in dem Sinne erfolgen, mag die Beschaffenheit des ausfrierenden festen Teiles sein, wie sie wolle, daß der Erstarrungspunkt der zurückbleibenden Flüssigkeit sinkt. Dieser einleuchtende Satz ist ein Analogon zu dem, daß der Siedepunkt eines Gemisches während der Destillation steigt (S. 118). Fraktioniert man nun ein Gemisch zweier Substanzen durch wiederholtes Ausfrieren, so kommt man schließlich zu einer Flüssigkeit von niedrigstem Gefrierpunkte; bringt man sie zum Gefrieren, so muß die ausgeschiedene feste Substanz gleiche Zusammensetzung wie die zurückbleibende haben, denn andernfalls würde man ja zu einer Flüssigkeit von noch niedrigerem Gefrierpunkte gelangen; die Flüssigkeit erstarrt also bei konstant bleibender Temperatur. Umgekehrt besitzt natürlich auch die feste Substanz einen konstanten, d. h. von der geschmolzenen Menge unabhängigen Schmelzpunkt. Eine derartige Substanz — Guthrie<sup>1)</sup>, der diese Verhältnisse klargestellt hat, nennt sie „eutektische Mischung“ bzw. „Legierung“ — verflüssigt sich oder gefriert wie eine chemisch einheitliche und ist den S. 118 angeführten Gemischen von konstantem Siedepunkte vergleichbar; zur Annahme, daß diese Gemische chemische Verbindungen bilden, liegt auch hier weder ein Grund vor, noch wird sie durch die Erfahrung bestätigt.

So fand Guthrie, daß ein Gemisch von 46,86 % Bleinitrat und 53,14 % Kaliumnitrat bei 207° erstarrt und daß man bei Aenderung des Mengenverhältnisses stets zu Gemischen mit höher liegendem Erstarrungspunkte gelangt. Folgende Tabelle enthält die Schmelzpunkte *t* einiger eutektischen Wismutlegierungen, die *p* Prozent des mit Wismut legierten Metalls enthalten:

	<i>p</i>	<i>t</i>
Blei . . . . .	44,42	122,7°
Zinn . . . . .	53,30	133°
Kadmium . . . . .	40,81	144°
Zink . . . . .	7,15	248°

Man kann in der gleichen Weise, d. h. durch wiederholtes Ausfrieren des Schmelzflusses, auch zu eutektischen Gemischen von mehr als zwei Komponenten gelangen; so schmilzt das Gemisch

Bi 47,75, Pb 18,39, Cd 13,31, Sn 20,00 %

bei 71° und bildet so eine auffallend niedrig schmelzende Legierung.

Ein weiteres Beispiel eutektischer Gemische bilden die sogenannten „Kryohydrate“; kühlt man eine Salzlösung ab, so wird sie zunächst

<sup>1)</sup> Guthrie, Phil. Mag. [5] 17. 462 (1884).



Eis absondern und sich daher konzentrieren, und bei immer stärkerer Abkühlung muß man zu einem Punkte gelangen, wo die Salzlösung bis zur Sättigung konzentriert ist; hier wird sich demgemäß ein mechanisches Gemisch von Eis und Salz absondern, und zwar in dem Verhältnisse, in welchem sie in der Lösung vorhanden sind. Dieser Temperaturpunkt ist also der Schnittpunkt der Löslichkeitskurve mit der Kurve der Gefrierpunktserniedrigung, und in diesem Punkte erstarrt die Lösung vollständig bei konstant bleibender Temperatur, sie besitzt, wie eine einheitliche Substanz, einen fixen Gefrierpunkt. Fälschlich hat man sie früher auch als eine solche angesprochen und als „Kryohydrat“ bezeichnet.

Die Temperatur, bei welcher die Lösung als Ganzes, d. h. zu einem mechanischen Gemenge von Eis und Salz erstarrt, ist gleichzeitig die tiefste Temperatur, die man beim Zusammenbringen von Eis und dem betreffenden Salz erzeugen kann; so liefert nach Guthrie<sup>1)</sup> Eis und NaCl — 22°, Eis und NaJ — 30°; die Temperatur der Abscheidung des Kryohydrats wird offenbar um so niedriger liegen, je stärker das Salz den Gefrierpunkt erniedrigt und je löslicher es im Wasser ist. Wendet man gleichzeitig mehrere Salze an, so wird der Punkt des Kryohydrats noch stärker heruntergedrückt; die Temperatur eines Gemisches von Eis, Salmiak und Natronsalpeter sinkt z. B., wie Mazotto<sup>2)</sup> fand, der die Verhältnisse eingehend untersuchte, bis auf — 31,5°.

Es besteht bei den auf dem angegebenen Wege zu erhaltenden eutektischen Gemischen der abgeschiedene Bestandteil stets aus einem mechanischen Gemische zweier oder mehrerer verschiedener fester Stoffe; allein es gibt, wie schon oben erwähnt, auch flüssige Gemische, die bei konstant bleibender Temperatur zu einem einzigen homogenen Stoffe (Mischkristall, Hydrat od. dgl.) erstarren. Ändert man die Zusammensetzung solcher Gemische, so wird im Gegensatze zu den eutektischen (= leicht schmelzbaren) Gemischen der Gefrierpunkt erniedrigt, d. h. jene bilden Gemische von maximalem Gefrierpunkte, so daß man sie passend im Gegensatze zu diesen als „dystektische“ (= schwer schmelzbare) Gemische bezeichnen könnte. So erstarrt nach Roozeboom<sup>3)</sup> ein Gemisch von der Zusammensetzung  $\text{FeCl}_3 + 12 \text{H}_2\text{O}$  bei konstant bleibender Temperatur (37°) zum festen Hydrat; ändert man innerhalb gewisser Grenzen das Mengenverhältnis, gleichviel in welchem Sinne, sei es durch Hinzufügen von  $\text{FeCl}_3$ , sei es von  $\text{H}_2\text{O}$ , so resultieren in beiden Fällen Gemische von niederem Erstarrungspunkte.

Nach den bisherigen Betrachtungen ist es vorauszusehen, daß die verschiedenen Gattungen von Mischungen, die wir oben kennen gelernt haben, auch bei ihrem allmählichen Erstarren charakteristische Unterschiede aufweisen müssen. Ein „eutektisches“ sowohl wie ein „dystektisches Gemisch“ erstarrt wie eine reine Substanz bei einem bestimmten konstant bleibenden Temperaturpunkte. Im Falle, daß die Zusammen-

<sup>1)</sup> Guthrie, Phil. Mag. [4] 16. 446; [5] 2. 211; 6. 35. 105.

<sup>2)</sup> Mazotto, Beibl. 15. 323 (1891).

<sup>3)</sup> Roozeboom, Zeitschr. physik. Chem. 10. 477 (1892).

setzung der ausfrierenden Substanz *k o n t i n u i e r l i c h* sich ändert mit derjenigen der zurückbleibenden flüssigen, wird beim Erkalten der Flüssigkeit die Temperatur *v e r l a n g s a m t* sinken, sobald die Ausscheidung beginnt und die latente Schmelzwärme ins Spiel kommt; diese Verlangsamung erreicht ihr Ende, nachdem innerhalb eines längeren oder kürzeren Temperaturintervalles kontinuierlich das Ganze erstarrt ist. Im Falle, daß jene Bedingung nicht erfüllbar ist, sondern daß beim Erkalten zweimal oder noch öfter plötzlich neue Substanzen zur Ausscheidung gelangen, wird die Temperatur entsprechend oft verlangsamt sinken, eine von *R u d b e r g* schon 1830 beobachtete Erscheinung („mehrfacher Schmelzpunkt“). Uebrigens kann der Gang der Abkühlung durch Ueberkaltungserscheinungen, sowie durch nachherige allmähliche allotrope Umwandlung der festen Ausscheidungen erheblich beeinflußt werden<sup>1)</sup>. (Näheres siehe Buch IV, Kap. 2.)

Schließlich sei noch eines Unterschiedes zwischen mechanischen Gemengen fester Körper und einheitlicher Substanz bezüglich ihres Verhaltens beim Schmelzen gedacht. Eine einheitliche Substanz schmilzt fast stets bei ihrem Schmelzpunkte, und es ist in der Regel nicht möglich, sie oberhalb desselben im festen Aggregatzustande zu erhalten. Anders bei Gemengen; man kann häufig sehr fein gepulverte Gemische zweier Metalle längere Zeit oberhalb des Schmelzpunktes erhalten, welcher der Legierung in den angewandten Mengenverhältnissen entspricht. Im Gegensatze zu homogenen festen Körpern findet also bei Gemengen fester Stoffe kein Zusammenfallen von Schmelzpunkt und Gefrierpunkt statt.

Wohl aber ist bisweilen bei grobmechanischen Gemengen eine Verflüssigung auch bei Temperaturen zu erzielen, die *u n t e r h a l b* des niedrigst schmelzenden liegen. Erhitzt man bei etwa 200° ein Gemisch von gepulvertem Zinn und Blei, so findet nach einigen Stunden Verflüssigung statt, trotzdem die Metalle einzeln erst bei 230° bzw. 325° schmelzen; mischt man 1 Tl. Kadmium, 1 Tl. Zinn, 2 Tle. Blei, 4 Tle. Wismut (Legierung von *W o o d*) und erhitzt unter Anwendung schwachen Druckes im Wasserbade, so beobachtet man nach einigen Stunden oder Tagen Verflüssigung, trotzdem sämtliche Komponenten oberhalb 200° schmelzen (*H a l l o c k*)<sup>2)</sup>. Ein Gemisch von Natriumacetat und Kaliumnitrat schmilzt nach wenigen Stunden auf 100° erhitzt, trotzdem beide Komponenten einzeln sich erst oberhalb 300° verflüssigen (*S p r i n g*)<sup>3)</sup>.

**Thermodynamik isomorpher Gemische.** Die Betrachtungen, welche wir oben (S. 119) vom thermodynamischen Standpunkte aus an flüssigen Gemischen angestellt haben, lassen sich in ihren wesentlichen Grundzügen ohne weiteres auf die festen Gemische übertragen. Mit der Vereinigung zweier Kristalle zu einem neuen homogenen Mischkristall wird im allgemeinen eine gewisse Abnahme der *G e s a m t e n e r g i e U* verbunden sein, die wir auch hier als Mischungswärme bezeichnen können.

<sup>1)</sup> Vgl. darüber *O s t w a l d*, Lehrb. d. allgem. Chem., 2. Aufl., 1. 1023 (1891).

<sup>2)</sup> *H a l l o c k*, Zeitschr. physik. Chem. 2. 378 (1888).

<sup>3)</sup> *S p r i n g*, ebenda S. 536.

Was ferner die mit der Vermischung verbundene Abnahme der freien Energie betrifft, so müssen wir natürlich wiederum einen Weg ausfindig machen, um den Mischkristall reversibel und isotherm sich bilden zu lassen. Streng genommen könnten wir uns hier der gleichen Methode bedienen, die bei den flüssigen Gemischen zum Ziele führte, nämlich der isothermen Destillation oder richtiger Sublimation, und wir würden so die gleichen Formeln, wie im früheren Falle, erhalten. Allein da die Dampfdrucke von Kristallen fast immer zu klein sind, als daß wir Aussicht hätten, sie zu messen, so müssen wir uns nach einem andern Wege umsehen, und ein solcher bietet sich dar in der isothermen Auflösung und Kristallisation. Indem wir zu den beiden Komponenten etwa Wasser isotherm und reversibel hinüberdestillieren, bringen wir die Kristalle gleichfalls isotherm und reversibel in Lösung. Hierauf vermischen wir die beiden Lösungen, ein Vorgang, der, wie wir in der Theorie der verdünnten Lösungen (siehe nachfolgendes Kapitel) sehen werden, ebenfalls isotherm und reversibel geleitet werden kann. Entziehen wir nunmehr der so entstandenen Lösung beider Komponenten durch isotherme Destillation das Wasser, so können wir den Mischkristall züchten. Sind uns die Löslichkeitsbedingungen des Mischkristalls und seiner Komponenten, sowie die Dampfspannungen der von ihnen gebildeten Lösungen bekannt, so bietet hiernach die Berechnung der bei der Mischung zu gewinnenden Maximalarbeit, sowie die Anwendung des zweiten Hauptsatzes keine Schwierigkeit; anstatt des Wassers können wir natürlich auch nach Belieben ein anderes Lösungsmittel wählen, wobei wir die gleiche maximale Arbeit erhalten. Die Bedingung der Identität dieser Arbeiten führt zu gewissen Löslichkeitsbedingungen für die verschiedenen Lösungsmittel, die von E. Sommerfeldt<sup>1)</sup> geprüft und bestätigt worden sind. Gleichzeitig ergab sich, daß jene maximale Arbeit von derselben Größenordnung ist wie bei flüssigen Gemischen, und daß demnach kein Zweifel darüber obwalten kann, daß die isomorphen Mischungen durch gegenseitige molekulare Durchdringung, nicht durch eine abwechselnde Ueberlagerung sehr dünner Lamellen, wie wohl gelegentlich angenommen, entstanden sind.

Die Analogie zwischen flüssigen und isomorphen Gemischen zeigt sich auch darin, daß ebenso, wie Maximaltension und Zusammensetzung des von flüssigen Gemischen entsandten Dampfes kontinuierlich mit dem Mengenverhältnis der Komponenten variiert, so auch Konzentration und Zusammensetzung der gesättigten Lösung von Mischkristallen stetig mit dem Mengenverhältnis der Komponenten sich ändert. Im dritten und vierten Buch wird auf diesen Gegenstand näher zurückzukommen sein.

**Adsorption und Quellung.** Schüttelt man pulverisierte Holzkohle mit einer Jodlösung oder bringt man sie in eine Atmosphäre von Joddampf, so vermag sie merkliche Mengen von Jod auf ihrer Oberfläche zu verdichten, und zwar steigt die durch „Adsorption“, wie man diese Erscheinung nennt, aufgenommene oder „adsorbierte“ Menge mit dem

<sup>1)</sup> Neues Jahrb. f. Mineral. 1900 Bd. II.

Partialdruck (osmotischen Druck oder Gasdruck) des Jods. Daß es sich hier um wohl definierte Gleichgewichtszustände handelt, beweisen unter anderem die von Chappuis<sup>1)</sup> angestellten Versuche, wonach die von einem bestimmten Quantum Holzkohle adsorbierte Kohlensäuremenge bei konstanter Temperatur nur vom Druck des Kohlensäuregases abhängt. — Auf die thermodynamische Behandlung der Adsorption soll hier nicht näher eingegangen werden: bemerkt sei nur, daß aus dem Einfluß der Temperatur auf das Gleichgewicht die Adsorptionenwärme leicht zu berechnen ist.

Ueber die Adsorptionserscheinungen in wässerigen Lösungen hat Lagergren<sup>2)</sup> sehr bemerkenswerte Versuche und Anschauungen mitgeteilt. Höchst wahrscheinlich ist hier von maßgebendem Einfluß die Fähigkeit des adsorbierenden Pulvers, auf seiner Oberfläche ein Wasserhäutchen zu bilden, das sich infolge von Kohäsionskräften in stark komprimiertem Zustande befindet. Die Wärmeentwicklung, die man beim Benetzen fein verteilter unlöslicher Stoffe mit Wasser beobachtet, wäre hiernach wesentlich auf die starke Kompression des adsorbierten Wassers zurückzuführen. Wenn im Wasser fremde Stoffe gelöst sind, so kann ihre Löslichkeit im adsorbierten Wasser größer oder kleiner sein als im gewöhnlichen Wasser; sie wird größer sein, wenn die Löslichkeit durch Druck zunimmt, und kleiner im entgegengesetzten Falle. Es wird also entweder der gelöste Stoff in der benetzenden Wasserhaut sich konzentrieren oder verdünnen, d. h. es wird entweder positive oder negative Adsorption eintreten. Tatsächlich konnte Lagergren mit Sicherheit auch negative Adsorption nachweisen; schüttelt man z. B. Kochsalzlösung mit Tierkohle, so steigt ihre Konzentration. Das bisherige Beobachtungsmaterial scheint diese Anschauungen gut zu stützen.

Die adsorbierte Menge in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration wird in Buch III, Kap. 3, besprochen werden. — Wie J. R. Katz<sup>3)</sup> ausführt, stören bei der Untersuchung der Adsorption häufig Quellungserscheinungen oder Bildung fester Lösungen; man muß daher Fälle wählen, in denen diese Komplikationen vermieden werden, wenn man das Phänomen der Adsorption selber untersuchen will.

Derselbe Autor hat in einer eingehenden, auch biochemisch sehr wichtigen Studie<sup>4)</sup> die Quellungserscheinungen selber untersucht. Danach besteht die Quellung in der Aufnahme eines Lösungsmittels, z. B. von Wasser, seitens eines festen (in der Regel amorphen) Stoffes unter Bildung einer festen Lösung; es sind die Quellungserscheinungen daher durchaus von der Adsorption zu unterscheiden, obwohl experimentell eine Trennung der beiden Erscheinungen bisweilen nicht einfach ist. Das Gleichgewicht der Adsorption stellt sich (bei hinreichend intensiver Rührung) sehr rasch ein, während im Sinne der obigen Auffassung die

1) Wied. Ann. 12. 161 (1881).

2) Bihang till. K. Sv. Vet. Akad. Handl. Bd. 24. Afd. II, Nr. 4 u. 5 (1898).

3) Zeitschr. f. Elektrochem. 17. 800 (1911).

4) Gesetze der Quellung (Dresden 1916 bei Steinkopf).

Diffusion innerhalb der quellungsfähigen Substanz naturgemäß ein langsamer Prozeß ist und durch Rührung nicht beschleunigt werden kann.

Die Quellungsisothermen (Abhängigkeit der aufgenommenen Menge von ihrer Konzentration im Gasraum oder in einer Lösung) sind den Adsorptionsisothermen sehr ähnlich in ihrem Verlauf. Die Gesetze der Quellung sind nicht die der idealen verdünnten, sondern viel eher diejenigen der „idealen konzentrierten Lösungen“ (vgl. folgendes Kap.); es ergab sich insbesondere die bei der Quellung entwickelte Wärme nahezu gleich

$R T \ln \frac{p}{\pi}$ , worin  $p$  z. B. den Dampfdruck des Wassers und  $\pi$  den des gequollenen Stoffes bedeutet. Mit der Quellung ist eine starke Volumzunahme verbunden; umgekehrt kann daher durch Druck das aufgenommene Wasser wieder herausgepreßt werden. Der dazu benötigte Druck („Quellungsdruck“) kann viele tausende Atmosphären erreichen. Umgekehrt kann natürlich der bei der Aufnahme von Wasser entwickelte Quellungsdruck zur äußeren Arbeitsleistung dienen, wie ja auch schon die alten Ägypter durch quellendes Holz Steine gesprengt haben. — Wegen der sehr umfangreichen Literatur auf diesem Gebiete sei ebenfalls auf die soeben besprochene Monographie von K a t z hingewiesen.

## V. Kapitel.

### Die verdünnten Lösungen.

**Allgemeines.** Eine Klasse der flüssigen und festen Gemische, welche durch ihr in vieler Hinsicht besonders einfaches Verhalten die Aufmerksamkeit der neuesten Forschung in hohem Grade auf sich gelenkt hat, bilden die „verdünnten Lösungen“, d. h. Gemische, welche eine Komponente im großen Ueberschuß im Vergleich zu den übrigen enthalten; erstere bezeichnen wir in diesem Falle als das „Lösungsmittel“, letztere als „gelöste Stoffe“.

Ein näheres Eingehen auf das Verhalten der verdünnten Lösungen rechtfertigt sich aus mehrfachen Gründen; zunächst haben sich hier die Lehrsätze der Thermodynamik mit ganz besonderem Erfolge anwenden lassen und zu Resultaten seltener Einfachheit und Durchsichtigkeit geführt, deren Reflex umgekehrt wieder jene Prinzipien zu erhellen und von neuen Seiten zu beleuchten vermochte; der von v a n't H o f f bei der Untersuchung der Lösungen eingeschlagene Weg kann geradezu als typisch für die Behandlung derartiger Fragen gelten. Sodann gewinnt das Studium der verdünnten Lösungen ein hohes praktisches Interesse, wenn man bedenkt, daß die Mehrzahl der chemischen Prozesse, mit denen der Analytiker operiert, und welche die Aufmerksamkeit des Tier- und Pflanzenphysiologen in Anspruch nehmen, sich in verdünnter wässriger Lösung abspielen; schließlich hat gerade die Beschäftigung mit den Eigenschaften der verdünnten Lösungen, obwohl viele der hier erhaltenen Resultate zunächst unabhängig von jeder Molekularhypothese gewonnen wurden, zu einer Fortbildung unserer molekularen Vorstellungen

geführt, die eine ganz neue Phase auf diesem Gebiete bedeutet (vgl. Buch II, Kap. 8).

Ihren Ausgangspunkt nahmen die Forschungen auf diesem Gebiete von der Beantwortung der Frage, welches die Arbeit sei, die beim Zusatz von reinem Lösungsmittel zu einer Lösung in maximo zu gewinnen ist; nachdem Wege zur Lösung des Problems gefunden waren, lieferte seine experimentelle Bearbeitung unerwartet übersichtliche Resultate, deren Einfachheit eine theoretische Deutung verlangte, und diese bestand, wie wir weiter unten sehen werden, in einer Erweiterung der Regel von Avogadro.

**Osmotischer Druck.** Zur Beantwortung der Frage, welche maximale Arbeit man bei der Vermischung einer verdünnten Lösung mit reinem Lösungsmittel gewinnen kann, könnten wir den gleichen Weg einschlagen, dessen wir uns oben (S. 119) bedienten, als wir vor dem gleichen Probleme bezüglich der Vermischung zweier Flüssigkeiten standen; die daselbst entwickelten Formeln sind ohne weiteres auf unseren Fall zu übertragen, wenn wir das reine Lösungsmittel zur Lösung isotherm hinüberdestillieren lassen. Wir werden weiter unten hierauf zurückkommen und wenden uns zunächst einer einfacheren und anschaulicheren Vorrichtung zu, welche die Vermischung oder Entmischung isotherm und reversibel zu vollziehen erlaubt. Die glückliche Benutzung dieser Vorrichtung war der Kunstgriff, vermöge dessen van't Hoff (1885) fast mit einem Schlage die hier vorhandenen Gesetzmäßigkeiten aufdeckte, derselbe Kunstgriff übrigens, dessen wir uns bereits oben (S. 107) bei einer ähnlichen Frage mit Vorteil bedienten.

Denken wir uns z. B. über eine Zuckerlösung reines Wasser geschichtet; wie bekannt, erleidet solch ein System alsbald eine Veränderung, indem der Zucker von unten nach oben, also von Orten höherer zu solchen niedriger Konzentration, zu wandern beginnt, und der Diffusionsprozeß, wie man diese Erscheinung nennt, erreicht erst dann sein Ende, wenn die Konzentration überall in der Lösung gleich geworden ist. Denken wir uns nun aber die Lösung von dem darüber geschichteten Wasser durch eine sogenannte „halbdurchlässige“ oder „semipermeable“ Wand getrennt, d. h. eine Wand, die dem Wasser freien Durchgang gestattet, nicht aber dem darin gelösten Zucker; die Folge wird offenbar sein, daß der Zucker auf die Wand, die ihn an seinem Bestreben hindert, die ganze Lösung zu erfüllen, einen Druck ausübt. Ist die Wand in einem Zylinder verschiebbar, wie es die Fig. 12 zeigt, in welcher  $L$  die Lösung und  $W$  das darüber geschichtete Wasser bedeutet, beides durch die soeben beschriebene Wand getrennt, so haben wir die gewünschte Vorrichtung, um die Mischung isotherm und reversibel zu vollziehen. Wenn der Stempel heruntergedrückt wird, so wird der in  $L$  befindliche Zucker komprimiert, indem Wasser von  $L$  nach  $W$  hinübertritt; wird der Stempel umgekehrt gehoben, so tritt Wasser von  $W$  nach  $L$

Fig. 12.



hinüber und die Zuckerlösung verdünnt sich dementsprechend. Aus der Tatsache allein, daß ohne den Stempel der Zucker nach dem reinen Wasser vermöge Diffusion hinwandern würde, folgt mit Notwendigkeit, daß auf den Stempel in der Richtung der Pfeile ein Druck ausgeübt wird, und je größer dieser Druck ist, um so größer ist offenbar die Arbeit, welche der gelöste Zucker während seiner Ausdehnung, d. h. während er durch die halbdurchlässige Wand neues Lösungsmittel aufnimmt, zu leisten vermag; den Betrag dieser Arbeit erhalten wir aus dem Produkt von Druck und dem Volumen, um welches der Stempel verschoben wird.

Den mit einer solchen Vorrichtung gemessenen Druck bezeichnen wir als „den osmotischen Druck der Lösung“. Seine Analogie mit dem von einem Gase auf die umschließenden Wände ausgeübten Druck springt in die Augen. Denken wir uns Lösung und Lösungsmittel entfernt, den Raum *L* mit einem Gase ausgefüllt, den Raum *W* hingegen evakuiert, so haben wir offenbar eine ganz analoge Versuchsanordnung, indem dann an Stelle des osmotischen Druckes der gewöhnliche Gasdruck wirksam wird. Es besitzen eben die Moleküle eines Gases, ebenso wie die eines gelösten Stoffes, das Bestreben, den größtmöglichen Raum einzunehmen, und ebenso, wie wir die Moleküle eines Gases durch Dilatation beliebig weit voneinander entfernen können, so ist das gleiche für die Moleküle eines gelösten Stoffes zu erzielen dadurch, daß wir immer weitere Mengen von reinem Lösungsmittel hinzusetzen.

**Direkte Messung des osmotischen Druckes.** Es fragt sich nun, ob wir imstande sind, die obige Versuchsanordnung zu realisieren, ob wir also über Wände von den verlangten Eigenschaften verfügen können. Dies ist nun tatsächlich der Fall; die halbdurchlässigen Wände kommen fertig gebildet in der Natur vor, und, wenigstens in gewissen Fällen, gelang auch ihre künstliche Darstellung. Die Niederschlagsmembran, welche sich an der Grenzfläche einer Kupfersulfat- und Ferrocyaniumlösung bildet und aus Ferrocyan Kupfer besteht, besitzt nach den Versuchen M. Traubes<sup>1)</sup> die Eigenschaft, durchlässig zu sein für das Wasser, nicht aber für viele im Wasser gelöste Substanzen, z. B. nicht für Rohrzucker. Als Pfeffer<sup>2)</sup> daher eine mit einem Steigrohr versehene und mit Zuckerlösung, die mit ein wenig Kupfersulfat versetzt war, gefüllte Tonzelle in eine schwache Lösung von Ferrocyanium tauchte, bildete sich zunächst im Innern der Tonzelle eine Niederschlagsmembran. Hierdurch werden die Zuckermoleküle am Austreten gehindert, nicht aber die Wassermoleküle am Passieren der Zellwand. Die Folge davon ist die oben beschriebene Druckwirkung auf die halbdurchlässige Membran; da letztere aber nicht nachgeben kann, weil sie in die widerstandsfähige Tonzelle eingelagert ist, so wird nach dem Prinzip von Aktion und Reaktion umgekehrt ein Zug auf die Lösung ausgeübt werden, der sie von der Membran hinwegzutreiben sucht. Diesem Zuge kann Folge geleistet werden, indem die Lösung in dem Steigrohr unter gleichzeitigem

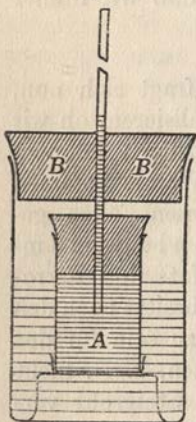
<sup>1)</sup> Arch. f. Anatomie und Physiologie 1867, S. 87.

<sup>2)</sup> Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877.

Eindringen von Wasser emporsteigt, und zwar wird die Steighöhe so groß werden, bis der hierdurch geweckte hydrostatische Gegendruck das weitere Eindringen von Wasser verhindert. Dieser hydrostatische Gegendruck ist natürlich, nachdem Gleichgewicht eingetreten, gleich dem osmotischen Druck der Lösung. Da es sich, wie wir weiter unten sehen werden, meistens um nach mehreren Atmosphären zählende Drucke handelt, so zog Pfeffer vor, anstatt eines offenen Manometers ein geschlossenes Quecksilbermanometer zu benutzen, und erreichte so außer dem Vorteil der schnelleren Einstellung, daß der Eintritt größerer Wassermengen und die damit verbundenen schwer kontrollierbaren Konzentrationsänderungen vermieden wurden.

Operiert man mit der Ferrocyanakupfermembran, so ist darauf zu achten, daß sie auch für manche gelöste Stoffe (z. B. Salpeter, Salzsäure, viele Farbstoffe) permeabel ist, also diesen gelösten Stoffen gegenüber nicht den verlangten Bedingungen genügt; wie zu erwarten, sind die osmotischen Wirkungen in solchen Fällen zu klein. Der Umstand, daß man bei einer Wiederholung der Versuche Pfeffers, welcher letzterer übrigens die Bedeutung dieses Kardinalpunktes klar erkannt und deutlich genug betont hat, bisweilen hierauf nicht genügend achtete, macht

Fig. 13.



viele Messungen zu einer Verwertung für die Theorie des osmotischen Drucks unbrauchbar. — Uebrigens sind auch einige andere Niederschlagsmembrane, wie solche von Ferrocyanzink, gerbsaurem Leim usw., zur Anwendung gekommen.

Auf der auswählenden Löslichkeit beruht die Wirksamkeit einer von mir<sup>1)</sup> benutzten halbdurchlässigen Membran. Durch Wasser z. B. vermag Aether, der ja in Wasser teilweise löslich ist, hindurchzudiffundieren, nicht aber ein in Aether gelöster Stoff, der in Wasser sehr schwer löslich ist. Um der trennenden Wasserhaut Halt zu geben, lagerte ich das Wasser, ähnlich wie Pfeffer die Ferrocyanakupfermembran in die Tonzelle, in eine pflanzliche oder tierische Membran ein. Mittels des umstehenden, einfachen Apparates (Fig. 13) läßt sich die Wirksamkeit einer osmotischen Zelle bequem (z. B. auch in der Vorlesung) demonstrieren. Ein Glasrohr A, am einfachsten ein Stück abgesprengtes Probierröhr, wird an seinem unteren Ende mit in lauwarmes Wasser getauchter Schweinsblase fest umbunden; oben wird es durch einen gut schließenden Korken abgesperrt, der in seiner Mitte durchbohrt ist. Nachdem man die Zelle mit reichlich mit Benzol versetztem Aether vollständig erfüllt hat, steckt man ein gut schließendes, ziemlich enges Steigrohr hinein und taucht die Zelle in ein weiteres, mit Aether gefülltes Gefäß. Der (nicht luftdicht schließende) Kork B dient dazu, einerseits die Verdunstung des Aethers zu beschränken, andererseits die Zelle zu halten. Damit durch die lösende

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 6. 37 (1890).



Wirkung des Aethers die in der Membran befindliche Wasserhaut nicht zerstört wird, muß Lösung und reines Lösungsmittel vorher mit Wasser gesättigt sein. Dadurch, daß man den im Innern der Zelle befindlichen Aether mit einer färbenden, in Wasser unlöslichen Substanz versetzt, macht man den Versuch besser sichtbar und überzeugt sich gleichzeitig vom guten Schluß der Membran. Um ein Ausbauchen der Membran zu verhindern, stellt man sie, wie in Fig. 13 angedeutet, auf einen kleinen, mit Drahtnetz überzogenen Dreifuß. Nachdem die Zelle einige Zeit sich selber überlassen worden, beobachtet man ein durch den osmotischen Druck des Benzols erzeugtes Ansteigen der Aethersäule, das häufig in einer Stunde mehr als einen Dezimeter beträgt.

Eine sehr elegante Methode, um auf optischem Wege Lösungen gleichen osmotischen Druckes oder sogenannte „isomotische Lösungen“ aufzusuchen, wurde von T a m m a n n<sup>1)</sup> beschrieben, der zu einer Kupfersulfatlösung einen Tropfen Ferrocyanidkaliumlösung fügte. Der Tropfen umgibt sich sofort mit der Niederschlagsmembran; je nachdem der osmotische Druck in der inneren oder äußeren Lösung größer ist, wird die Zelle sich ausdehnen oder zusammenziehen, indem Wasser ein- und austritt. Die durch den osmotischen Strom hervorgerufenen Konzentrationsänderungen beobachtete T a m m a n n mit einem Schlierenapparat; wenn die Schlieren ausbleiben, ist der osmotische Druck innen und außen der gleiche. Fügt man zu den Lösungen der beiden Membrano-gene fremde, durch die Membran nicht diosmierende Substanzen, so läßt sich auch deren osmotische Wirksamkeit vergleichen. Man kann diese Erscheinungen sehr hübsch zur Demonstration verwenden; bringt man mittels einer Kapillarpipette einen Tropfen starker Ferrocyanidkaliumlösung in eine mittelstarke Kupfersulfatlösung, so sieht man mit bloßem Auge, wie eine Schliere konzentrierter Kupfersulfatlösung von der Zelle nach unten fließt, als Beleg dafür, daß die innere Lösung fortwährend der äußeren Wasser entzieht. Mit Hilfe eines Skioptikons läßt sich das sehr instruktive Phänomen einem größeren Auditorium sichtbar machen.

Die halbdurchlässigen Wände und die dadurch bedingten osmotischen Druckkräfte spielen eine sehr wichtige Rolle im Haushalte der belebten Natur, und es verdient hervorgehoben zu werden, daß gerade pflanzen-physiologische Forschungen, u. a. diejenigen von T r a u b e, d e V r i e s und besonders P f e f f e r, den Anlaß zur näheren Untersuchung des osmotischen Druckes boten, dessen Gesetze die Grundlage der modernen Theorie der Lösungen bilden. So stellt der lebende Protoplasmaschlauch, welcher den Zellsaft der Pflanzen in geschlossener Oberfläche umgibt, eine für das Lösungsmittel (Wasser) gut durchlässige, für viele im Wasser gelöste Substanzen, insbesondere auch für die im Zellsafte gelösten Stoffe (Glykose, apfelsaures Calcium und Kalium, sowie einige unorganische Salze) völlig undurchlässige Membran dar<sup>2)</sup>. Wird daher eine (etwa dem Blatt-teile der *Tradescantia discolor* entnommene) Pflanzenzelle von einer

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 34. 299 (1888).

<sup>2)</sup> Vgl. besonders die auch für Nichtbotaniker geschriebene Abhandlung von d e V r i e s, Zeitschr. physik. Chem. 2. 415 (1888).

wässerigen Lösung umspült, in welcher der osmotische Druck größer ist, als der von den im Zellsaft gelösten Stoffen auf den Protoplasten ausgeübte, so wird letzterer sich kontrahieren; es tritt, wie man sagt, *Plasmolyse* ein; herrscht hingegen in der äußeren Lösung ein kleinerer osmotischer Druck, so dehnt sich der Protoplasmaschlauch so weit aus, als es die Zellwand gestattet. Man erkennt so, wie es mittels mikroskopischer Beobachtung möglich wird, Lösungen beliebiger Stoffe in Wasser von solcher Konzentration herzustellen, daß sie mit dem Zellsafte *isotisch* (isotonisch) werden. Auch bei den roten Blutkörperchen<sup>1)</sup>, bei den Bakterienzellen<sup>2)</sup>, bei den Nervenzellen<sup>3)</sup> ließen sich osmotische Wirkungen nicht nur nachweisen, sondern auch zur Aufsuchung isotischer Lösungen verwenden. Natürlich versagen diese Methoden, wenn die gelösten Stoffe entweder eine spezifische Giftwirkung ausüben oder aber durch den Protoplasmaschlauch der betreffenden Zellen diosmieren. Nicht ohne Interesse ist die Bemerkung, daß in den Tier- und Pflanzenzellen unter den verschiedensten Bedingungen der Druck 4 bis 5 Atmosphären beträgt, und daß er etwa den vierfachen Betrag erreicht in denjenigen Protoplasten, welche als Vorratskammer für gelöste Reservestoffe dienen (z. B. im Zellinhalt der roten Rüben), sowie in den Zellen der Bakterien.

Osmotischer Druck einer einprozentigen wässerigen Zuckerlösung bei verschiedenen Temperaturen.

<i>t</i>	Druck		Diff.
	beob.	ber.	
6,8	0,664 Atm.	0,665 Atm.	+ 0,001
13,7	0,691 „	0,681 „	— 0,010
14,2	0,671 „	0,682 „	+ 0,011
15,5	0,684 „	0,686 „	+ 0,002
22,0	0,721 „	0,701 „	— 0,020
32,0	0,716 „	0,725 „	+ 0,009
36,0	0,746 „	0,735 „	— 0,011

In der obenstehenden Tabelle sind die Resultate angegeben, die Pfeffer bei der Messung des osmotischen Druckes von in Wasser gelöstem Rohrzucker, dem von ihm am eingehendsten untersuchten Stoffe, erhalten hat; für diese Substanz erfüllt die von Pfeffer benutzte Ferrocyanokupfermembran mit großer Vollkommenheit die Bedingung der *Undurchlässigkeit*.

Die Zahlen der dritten Kolumne sind nach der Formel

$$P = 0,649 (1 + 0,00367 t) \text{ Atm.}$$

berechnet, welche zur Darstellung der Versuche gut geeignet ist, wie die Kleinheit und Unregelmäßigkeit der in der letzten Kolumne verzeichneten Differenzen beweist.

<sup>1)</sup> Hamburger, *ibid.* 6. 319 (1890); vgl. ferner W. Löb, *ibid.* 14. 424 (1894); Köppe, *ibid.* 16. 261, 17. 552 (1895); Hedin 17. 164, 21. 272 (1896).

<sup>2)</sup> Wladimiroff, *ibid.* 7. 529 (1891).

<sup>3)</sup> Tamman, *ibid.* 8. 685 (1891).

Die mit wechselnden Konzentrationen angestellten Messungen lassen sich ähnlich gut durch die Formel

$$P = n \cdot 0,649 (1 + 0,00367 t)$$

wiedergeben, wo  $n$  den Prozentgehalt der Lösung (Anzahl g Zucker in 100 g Lösung) bedeutet; so betrug bei  $13,7^\circ$  der Druck einer 4prozentigen Lösung 2,74 Atmosphären, während obige Formel 2,73 ergibt.

Wie man sieht, handelt es sich hier um recht beträchtliche Druckgrößen.

Neuerdings ist es H. N. Morse u. J. C. W. Frazer (American Chem. Journal 36. 1, 37. 324, 1907) gelungen, bis zu sehr hohen Drucken Bestimmungen an Rohrzuckerlösungen auszuführen. Folgende Tabelle enthält die gefundenen Drucke neben den aus der van't Hoff'schen Theorie (s. w. u.) berechneten, die dann übereinstimmen, wenn man unter einer Normallösung eine solche versteht, die 1 Mol Zucker auf 1000 g Wasser, also 1 Liter bei  $4^\circ$ , enthält, und nicht eine solche, die 1 Mol Zucker auf 1 Liter Lösung enthält.

Konzentration der Lösung	Temp.	Gefundener Druck in Atmosph.	Theoretischer Gasdruck	Diff.
0,05	20,5	1,25	1,21	+ 0,04
0,1	18,5	2,44	2,40	+ 0,04
0,2	21,5	4,80	4,85	- 0,05
0,3	19,4	7,23	7,22	+ 0,01
0,5	20	12,08	12,07	+ 0,01
0,8	17,5	19,07	19,14	- 0,07
0,9	20,2	21,80	21,74	+ 0,06
1,0	22,5	24,34	24,34	0,00

Bei der weiteren Ausarbeitung dieses Verfahrens konnten Frazer und Myrick (Journ. Amer. chem. Soc. 38 p. 1907, 1916) sogar Drucke bis 270 Atmosphären messen; bei Benutzung eines bereits auf kleine Volumänderungen reagierenden Manometers stellten sich diese Drucke sogar verhältnismäßig schnell ein. In der Praxis allerdings wird man, zumal bei so hohen Drucken (vgl. weiter unten) die indirekten Methoden zur Messung des osmotischen Druckes vorziehen.

Von der Natur der halbdurchlässigen Wand ist die Größe des osmotischen Drucks natürlich unabhängig; ist die Wand zugleich auch mehr oder weniger durchlässig für den gelösten Stoff, so erhält man zu kleine Druckwerte. — Was den Mechanismus der Osmose anlangt, so dürfte, wie oben (S. 138) auseinandergesetzt, die auswählende Löslichkeit eine Hauptrolle spielen; doch können auch andere Komplikationen eintreten (vgl. darüber die eingehende Studie „Chemische Rolle der Membran“ von G. Flurin, Grenoble 1907). — In dem Falle, daß die Membran einfach ein zweites, mit dem ersten wenig mischbares Lösungsmittel darstellt, läßt sich unter Zuziehung des Gesetzes der relativen Löslichkeiterniedrigung (s. w. u.) die Osmose vollständig auf Diffusionserscheinungen zurückführen; vgl. darüber Nernst, Zeitschr. phys. Chem. 6. 37 (1890).

**Die indirekten Methoden zur Messung des osmotischen Drucks.** Man stößt jedoch in den meisten Fällen bei dem Versuch, den osmotischen Druck direkt zu messen, auf außerordentliche experimentelle Schwierigkeiten, welche mit der Herstellung einer hinreichend widerstandsfähigen und dabei genügend diffusiblen halbdurchlässigen Membran verknüpft

sind. Zum Glück gelingt die Messung in fast allen Fällen leicht und sicher nach einer der indirekten Methoden.

Die indirekten Methoden beruhen sämtlich auf der Messung des Arbeitsaufwandes, welcher bei der Trennung von gelöstem Stoff und Lösungsmittel erforderlich ist; da nämlich nach dem oben Mitgetheilten der osmotische Druck das direkte Maß jenes Arbeitsaufwandes ist, so erkennt man, daß mit Kenntnis dieses gleichzeitig auch jener sich ergibt.

Von den mannigfachen Methoden, deren man sich behufs reversibler Trennung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff bedienen kann, werden wir folgende betrachten:

1. Trennung durch Verdampfung,
2. Trennung durch auswählende Löslichkeit,
3. Trennung durch Auskristallisieren.

Da nun aber die Trennung nach jeder der drei Methoden auf doppelte Weise erfolgen kann, indem man durch jeden der bezeichneten Prozesse entweder das Lösungsmittel oder den gelösten Körper der Lösung entziehen kann, gelangen wir zu folgenden sechs Methoden der indirekten Messung des osmotischen Drucks.

### A. Entfernung des reinen Lösungsmittels aus der Lösung.

1. **Durch Verdampfung.** Wir erkennen zunächst ohne weiteres, daß der Partialdruck des Lösungsmittels über einer Lösung immer kleiner sein muß als über dem reinen Lösungsmittel bei gleicher Temperatur. Denn denken wir uns Lösung und reines Lösungsmittel bei gleicher Temperatur nur durch eine halbdurchlässige Wand geschieden, so wird die Lösung sich am Lösungsmittel bereichern; angenommen, der Partialdruck des gesättigten Dampfes des Lösungsmittels wäre größer über der Lösung, so würde gleichzeitig ein isothermer Destillationsprozeß vor sich gehen, welcher umgekehrt Lösungsmittel aus der Lösung in das reine Lösungsmittel beförderte. Man hätte so einen fortwährend von selbst vor sich gehenden isothermen Kreisprozeß, also eine Maschine, welche auf Kosten der Wärme der Umgebung arbeitete, was dem zweiten Hauptsatze (S. 17) widerstreitet.

Wir wollen im folgenden uns auf Lösungen nicht flüchtiger Stoffe beschränken, d. h. auf Lösungen, deren Dampfdruck gleich dem oben eingeführten Partialdrucke des Lösungsmittels ist. Die Dampfdruckverminderung, welche das Lösungsmittel durch Auflösen geringer Mengen fremder Substanz erfährt, ergibt sich dann folgendermaßen<sup>1)</sup>.

Ein osmotisches Steigrohr, welches die Lösung  $L$  (Fig. 14) enthält, befinde sich eingetaucht in das Lösungsmittel, z. B. Wasser  $W$ . Durch die halbdurchlässige Wand  $AA$ , welche das Steigrohr unten abschließen soll, wird Wasser eintreten, bis im Steigrohr die Flüssigkeitssäule dem in der Lösung herrschenden osmotischen Drucke entsprechend zur Höhe  $H$  über das äußere Niveau gestiegen ist. Das ganze System sei luftdicht ab-

<sup>1)</sup> Vgl. Gouy u. Chaperon, Ann. chim. phys. [6] 13. 124 (1888); Arrhenius, Zeitschr. phys. Chem. 3. 115 (1889).

geschlossen und die konstant gehaltene, allen Punkten gemeinsame Temperatur betrage in absoluter Zählung  $T$ . Dann muß zwischen dem Dampfdrucke  $p$  des Wassers und dem Dampfdrucke  $p'$  der Lösung die Beziehung bestehen, daß  $p'$  vermehrt um den Druck der auf  $W$  lastenden Dampfsäule von der Höhe  $H$  gleich  $p$  sein muß. Diese Beziehung sagt weiter nichts aus, als daß das System im Gleichgewicht ist; angenommen nämlich,  $p'$  wäre größer, als dieser Beziehung entspricht, so würde Wasser fortwährend aus dem Steigrohr nach  $W$  destillieren, um dort wieder durch die osmotischen Kräfte nach  $L$  transportiert zu werden, kurz, es würde das Wasser fortwährend einen Kreisprozeß durchlaufen, d. h. das System würde wiederum eine Maschine repräsentieren, welche auf Kosten der Wärme der Umgebung beliebig viel äußere Arbeit zu leisten imstande wäre und deren Existenz dem zweiten Hauptsatze widerspricht.

Ebenso würde umgekehrt, falls  $p'$  kleiner als der obigen Beziehung entsprechend wäre, Wasser von  $W$  in das Steigrohr hinaufdestillieren, unten wieder aus  $L$  in  $W$  eintreten und wiederum, diesmal entgegengesetzt, im Kreise herumwandern. Gleichgewicht kann also nur dann eintreten, wenn der Ueberdruck von  $p$  über  $p'$  gerade durch den hydrostatischen Druck der Dampfsäule, welche zwischen ihnen sich befindet, kompensiert wird.

Der Druck dieser Dampfsäule ist leicht zu berechnen. Bezeichnet  $M_0$  das Molekulargewicht des Lösungsmittels, so ergibt sich aus der Gasformel

$$p v = 0,0821 T$$

das spezifische Gewicht des Dampfes, bezogen auf Wasser gleich eins, also das Gewicht eines Kubikzentimeters in g zu

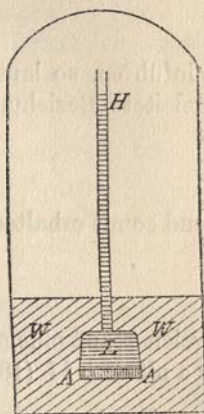
$$\frac{M_0}{1000 v} = \frac{M_0 p}{0,0821 T 1000},$$

weil in  $v$  Litern  $M_0$  g des Dampfes enthalten sind. Statt  $p$  können wir auch  $p'$  einführen, indem diese beiden Größen der Voraussetzung gemäß, daß die Lösung verdünnt ist, nur unbedeutend verschieden sind; aus dem gleichen Grunde können wir auch davon absehen, daß streng genommen die Dichte der Dampfsäule längs des Steigrohrs variiert, und einfach ihren hydrostatischen Druck gleich

$$\frac{H M_0 p'}{0,0821 T \cdot 1000 \cdot 76 \sigma} \text{ Atm.}$$

setzen, wenn wir  $H$  in Zentimetern messen und mit  $\sigma$  das spezifische Gewicht des Quecksilbers bezeichnen. Der osmotische Druck der Lösung entspricht dem Drucke der gehobenen Flüssigkeitssäule  $H$ ; es besteht somit zwischen  $H$  und dem ebenfalls in Atmosphären ausgedrückten osmotischen Druck  $P$  die Beziehung

Fig. 14.



$$P = \frac{HS}{76 \sigma}$$

worin  $S$  das spezifische Gewicht der Lösung oder das (davon wenig verschiedene) des Lösungsmittels bedeutet.

Eliminieren wir  $H$  in dem Ausdruck für den hydrostatischen Druck der Dampfsäule, indem wir für  $H$

$$\frac{P 76 \sigma}{S}$$

eingeführen, so lautet die oben aus der Bedingung des Gleichgewichts abgeleitete Beziehung zwischen jener Größe und  $p$  und  $p'$

$$p = p' + \frac{P M_0 p'}{1000 S 0,0821 T}$$

und somit erhalten wir den gesuchten Ausdruck für den osmotischen Druck

$$P = \frac{p - p'}{p} \frac{0,0821 T 1000 S}{M_0} \text{Atm.} \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

welcher auf einem, vom obigen prinzipiell nicht verschiedenen Wege von v a n't H o f f (1886) gefunden wurde<sup>1)</sup>.

Der Dampfdruck einer Lösung, die 2,47 g Aethylbenzoat auf 100 g Benzol enthält, wurde z. B. bei 80° zu 742,60 mm gefunden, während der des reinen Benzols bei der gleichen Temperatur 751,86 mm beträgt<sup>2)</sup>; das Molekulargewicht  $M$  des Benzols ist 78, sein spezifisches Gewicht bei obiger Temperatur 0,8149; es berechnet sich somit der osmotische Druck obiger Lösung zu

$$P = \frac{9,26}{742,6} \frac{0,0821 \cdot (273 + 80) \cdot 814,9}{78} = 3,78 \text{Atm.}$$

Die oben mitgeteilte elementare und gleichzeitig sehr anschauliche Ableitung der fundamentalen Beziehung zwischen osmotischem Druck und Dampfspannung ist nicht ganz streng, denn sie setzt voraus, daß  $p - p'$  nur ein kleiner Bruchteil (z. B. nur ein Hundertstel) von  $p$  ist, eine Forderung, die nur sehr verdünnte Lösungen erfüllen. Zu einer genaueren Formel gelangen wir auf folgendem Wege.

Mittels der S. 138 abgebildeten osmotischen Vorrichtung entziehen wir der Lösung eine kleine Quantität des Lösungsmittels; der hierzu nötige Arbeitsaufwand beträgt

$$P d v,$$

worin  $d v$  das Volumen bedeutet, um welches der Stempel gesenkt ist. Die Menge Lösungsmittel, die hierdurch der Lösung entzogen ist, möge  $d x$  Mol betragen. Wir können die gleiche Quantität nun aber auch mittels isothermer Destillation der Lösung entziehen, wozu es nach den Entwicklungen von S. 120 des Arbeitsaufwandes

$$d x R T \ln \frac{p}{p'}$$

<sup>1)</sup> v a n't H o f f, Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué ou dissous. Stockholm 1886. Ein Auszug findet sich: Zeitschr. physik. Chem. 1. 481 (1887).

<sup>2)</sup> B e c k m a n n, Zeitschr. physik. Chem. 6. 439 (1890).

bedarf, indem wir wiederum unter  $p$  und  $p'$  die Dampfspannungen von reinem Lösungsmittel und Lösung bei der gleichen Temperatur  $T$  verstehen. Da bei diesen beiden isothermen und reversiblen Wegen die Arbeiten gleich groß sein müssen, so wird

$$P = \frac{dx}{dv} R T \ln \frac{p}{p'} \quad . . . . . (2)$$

Da nun beim Zusatze von  $dx$  Molen reinen Lösungsmittels zu einer hinreichend verdünnten Lösung weder Kontraktion noch Dilatation erfolgt, so ist  $dv$  offenbar gleich dem Volumen der  $dx$  Mol, d. h. es wird

$$dv = \frac{M_0}{S} dx \quad . . . . . (3)$$

Aus (2) und (3) folgt

$$P = \frac{S}{M_0} R T \ln \frac{p}{p'} \quad . . . . . (4)$$

Um  $P$  in Atmosphären zu erhalten, haben wir das Volumen eines Mols des Lösungsmittels in Litern auszudrücken und für  $R$  0,0821 zu setzen:

$$P = \frac{0,0821 T 1000 S}{M_0} \ln \frac{p}{p'} \text{ Atm.} \quad . . . . . (5)$$

Für  $\ln \frac{p}{p'}$  können wir in Gleichung (5) auch

$$\ln \left( 1 + \frac{p-p'}{p'} \right) = \frac{p-p'}{p'}$$

schreiben, wenn  $\frac{p-p'}{p'}$  sehr klein gegen 1 ist. Berechnen wir nach Formel (5) mittels der oben angegebenen Daten den Druck der Lösung von Aethylbenzoat in Benzol, so findet sich

$$P = 3,76 \text{ Atm.},$$

während die ungenauere Formel 3,78 lieferte.

In praxi empfiehlt es sich, anstatt des Dampfdrucks den Siedepunkt zu bestimmen; anstatt der Erniedrigung  $p-p'$  des Dampfdrucks mißt man nämlich genauer und einfacher die durch den Zusatz gelöster Substanz erzeugte Siedepunkterhöhung. Führt man die Bestimmung beim Atmosphärendruck  $B$  aus, so wird bei der Siedetemperatur der Lösung ihr Dampfdruck  $p' = B$ ; der Dampfdruck  $p$  des reinen Lösungsmittels ist bei der nämlichen Temperatur  $B$  vermehrt um den Betrag, um welchen er ansteigt, wenn man die Temperatur von der Siedetemperatur des Lösungsmittels bis auf die der Lösung steigert; letzterer ist den Dampfdrucktabellen zu entnehmen, die mit hinreichender Genauigkeit für die wichtigsten Lösungsmittel von Regnault u. a. aufgestellt worden sind.

Für kleine Siedepunkterhöhungen  $t$  kann man  $p$  mittels der auf Mole bezogenen Clausius'schen Formel (S. 68)

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda}{R T^2}$$

berechnen, die für ein kleines Temperaturintervall, in welchem  $\lambda$  konstant gesetzt werden kann, integriert

$$\ln p = -\frac{\lambda}{RT} + \text{konst.}$$

liefert; nun ist beim Siedepunkte  $T_0$  des reinen Lösungsmittels

$$\ln B = -\frac{\lambda}{RT_0} + \text{konst.}$$

und somit

$$\ln \frac{p}{p'} = \ln \frac{p}{B} = \frac{\lambda}{R} \left[ \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right].$$

In Formel (4) eingesetzt wird

$$P = \frac{\lambda}{M_0} S T \left[ \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right].$$

Dies gibt vereinfacht

$$P = \frac{S l t}{T_0} \text{ oder } P = \frac{1000 S \cdot l}{24,19} \cdot \frac{t}{T_0} \text{ Atm., . . . (6)}$$

worin

$$l = \frac{\lambda}{M_0}$$

die Verdampfungswärme von 1 g des Lösungsmittels, 24,19 den Faktor, der cal. auf Literatmosphären reduziert (S. 14), und

$$t = T - T_0$$

die Siedepunktserhöhung der Lösung bedeutet;  $S$  ist wie früher das spezifische Gewicht des Lösungsmittels. Der Faktor 1000 rührt wiederum (s. o.) daher, daß wir die Energie in Literatmosphären zählen, also das Volumen eines Mols des Lösungsmittels in Litern ausdrücken müssen, um  $P$  in Atmosphären zu erhalten. — Formel (6) ist übrigens unabhängig davon, ob der Dampf des Lösungsmittels den Gasgesetzen gehorcht oder nicht; sie vernachlässigt allein die immerhin geringfügige Aenderung der Verdampfungswärme mit der Temperatur und dürfte deshalb selbst bei Siedepunktserhöhungen von 5 bis 10° noch brauchbare, d. h. bis auf ca. 1 Prozent richtige Werte des bei der Temperatur  $T_0 + t$  herrschenden osmotischen Drucks liefern.

So beträgt die Erhöhung, welche der Siedepunkt von Benzol durch Zusatz von 2,47 g Aethylbenzoat pro 100 g Lösungsmittel erfährt, 0,403°; setzen wir nach S. 67 die Verdampfungswärme von Benzol gleich 94,4 cal. bei 80°, so findet sich

$$P = \frac{814,9 \cdot 94,4}{24,19} \cdot \frac{0,403}{(273 + 80)} = 3,63 \text{ Atm.}$$

Die Differenz gegen den S. 145 gefundenen Wert (3,76) dürfte sich dadurch erklären, daß bei der früheren Berechnung die Gültigkeit der Gasgesetze für Benzoldampf vorausgesetzt wurde, was eine kleine Ungenauigkeit bedingt (vgl. auch S. 68).

Der osmotische Druck einer wässerigen Lösung vom Siedepunkte  $100 + t$  berechnet sich zu



$$P = \frac{0,959 \cdot 536,4}{24,19} \cdot \frac{t}{273 + 100}$$

oder

$$P = 57,0 t \text{ Atm.}$$

2. Durch auswählende Löslichkeit. Die weitgehende Analogie, welche zwischen dem Vorgang der Auflösung und dem der Verdampfung besteht, und von der noch wiederholt die Rede sein wird, erstreckt sich auch darauf, daß ebenso, wie die Dampftension eines Lösungsmittels durch Zusatz einer fremden Substanz heruntergedrückt wird, so auch die Löslichkeit desselben in einem zweiten Lösungsmittel kleiner wird, wenn man in jenem eine fremde Substanz auflöst, und zwar nach denselben Gesetzen. Schütteln wir also zwei Flüssigkeiten, die sich gegenseitig nur wenig lösen, z. B. Aether und Wasser, miteinander, und bezeichnen wir die Löslichkeit des reinen Aethers im Wasser bei der absoluten Temperatur  $T$  mit  $L$ , die Löslichkeit des mit einer fremden Substanz versetzten Aethers bei der gleichen Temperatur mit  $L'$ , so muß  $L'$  immer kleiner als  $L$  sein, und für den osmotischen Druck  $P$ , unter dem die im Aether aufgelöste fremde Substanz sich befindet, läßt sich die Gleichung ableiten:

$$P = \frac{L - L'}{L'} \frac{0,0821 T 1000 S}{M_0} \text{ Atm., . . . . (7)}$$

worin  $S$  und  $M_0$  wie oben das spezifische Gewicht und das Molekulargewicht des Aethers bezeichnen und welche der Beziehung zwischen Dampfdruckerniedrigung und osmotischem Druck, Gleichung (5), vollkommen analog ist<sup>1)</sup>.

Der Beweis der Gleichung (7) ergibt sich am einfachsten aus der Bemerkung, daß die Löslichkeit des Aethers im Wasser gleich derjenigen des Aetherdampfes im Wasser sein muß. Da letzterer, wie alle Dämpfe oder Gase, sich nach H e n r y s Absorptionsgesetz (s. w. u.) proportional seinem Partialdrucke lösen muß, so muß

$$L : L' = p : p'$$

sein, wonach Gleichung (7) sofort als notwendige Folge von (1) sich ergibt.

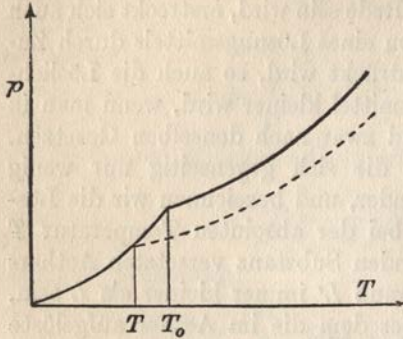
3. Durch Auskristallisieren (Ausfrieren). Aus dem Satze, daß Lösungen beliebiger Stoffe in einem gleichen Lösungsmittel isosmotisch sind, wenn sie gleichen Dampfdruck besitzen, ergibt sich unmittelbar, daß auch in Lösungen des gleichen Lösungsmittels, welche gleichen Gefrierpunkt besitzen, der gleiche osmotische Druck herrscht. Denn der Gefrierpunkt als der Temperaturpunkt, bei dem das feste Lösungsmittel<sup>2)</sup> (Eis) und die Lösung nebeneinander existenzfähig sind, muß gleichzeitig derjenige Punkt sein, wo die Dampfspannungskurven der Lösung und des festen Lösungsmittels sich schneiden, wo also beide gleichen Dampfdruck besitzen. Angenommen nämlich, der Dampfdruck des Eises z. B. und derjenige einer wässerigen Lösung wären beim Gefrierpunkte verschieden, so würde ein isothermer Destillations-

<sup>1)</sup> N e r n s t, Zeitschr. physik. Chem. 6. 16 (1890).

<sup>2)</sup> Voraussetzung bei diesen Betrachtungen ist, daß aus der Lösung, wie es tatsächlich fast immer geschieht, das feste Lösungsmittel rein herausfriert. Vgl. dazu den letzten Abschnitt dieses Kapitels „feste Lösungen“.

prozeß zustande kommen, durch den das Gleichgewicht sofort gestört würde; dieses kann eben nur dann bestehen bleiben, wenn über beiden der Dampf des Lösungsmittels gleiche Dichte besitzt. Lösungen gleichen Gefrierpunktes haben also auch gleichen Dampfdruck, nämlich den des ausgeschiedenen Eises, und sind deshalb isosmotisch.

Fig. 15.



Anschaulich lassen sich die hier obwaltenden Verhältnisse durch beigezeichnetes Kurvendiagramm (Fig. 15) darstellen, welches, wie Fig. 4, S. 81, die Dampfdruckkurve des festen und flüssigen Lösungsmittels, daneben aber noch die punktiert gezeichnete Dampfdruckkurve der Lösung enthält. Letztere muß nach den früheren Betrachtungen unterhalb derjenigen des Lösungsmittels verlaufen, und ihr Schnittpunkt mit der Dampfdruckkurve des festen Lösungsmittels liegt daher unterhalb  $T_0$ , dem Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels, nämlich bei  $T$ , woselbst also der Gefrierpunkt der Lösung liegt.  $T_0 - T = t$  ist hiernach die Gefrierpunktsniedrigung.

Die Beziehung, welche zwischen der Gefrierpunktsniedrigung und dem osmotischen Drucke der Lösung besteht, ergibt sich durch Kombination der für die molekulare Verdampfungswärme  $\lambda$  (S. 68) und Sublimationswärme  $\sigma$  (S. 81) gültigen Gleichungen

$$\lambda = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} \quad \text{und} \quad \sigma = RT^2 \frac{d \ln p'}{dT}; \quad \dots \quad (8)$$

darin bedeutet  $p'$  den Dampfdruck des festen, der nach dem soeben besprochenen Satze mit dem der Lösung identisch ist, und  $p$  dagegen den des reinen (unterkühlten) flüssigen Lösungsmittels, beide Größen bezogen auf die Gefriertemperatur der Lösung; durch Integration finden wir

$$\ln p = -\frac{\lambda}{RT} + \mathfrak{C}_1; \quad \ln p' = -\frac{\sigma}{RT} + \mathfrak{C}_2.$$

Nun werden nach S. 81 beim Gefrierpunkte des reinen Lösungsmittels  $T_0$  die Dampfdrucke von festem und flüssigem Lösungsmittel einander gleich, d. h. es wird bei  $T_0$

$$p' = p = p_0,$$

und somit

$$\ln p_0 = -\frac{\lambda}{RT_0} + \mathfrak{C}_1; \quad \ln p_0 = -\frac{\sigma}{RT_0} + \mathfrak{C}_2.$$

Eliminieren wir die Integrationskonstanten  $\mathfrak{C}_1$  und  $\mathfrak{C}_2$  durch Subtraktion der untereinander stehenden Gleichungen:

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\lambda}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right]; \quad \ln \frac{p'}{p_0} = -\frac{\sigma}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right]$$

und subtrahieren diese beiden letzten Gleichungen voneinander

$$\ln \frac{p}{p'} = \frac{\sigma - \lambda}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right], \dots \dots \dots (9)$$

so erhalten wir eine Formel, die uns eine Beziehung liefert zwischen den Erniedrigungen des Dampfdrucks und des Gefrierpunktes einer Lösung, sowie der Differenz von molekularer Sublimationswärme und Verdampfungswärme, d. h. der molekularen Schmelzwärme des Lösungsmittels, und die bereits 1870 von Guldberg<sup>1)</sup> gefunden wurde; darin beträgt  $R$  1,985, wenn wir die Schmelzwärme in cal. ausdrücken.

In Formel (4) S. 145 eingesetzt wird

$$P = \frac{\rho}{M_0} S T \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right],$$

wenn wir setzen  $\rho = \sigma - \lambda$ , oder vereinfacht, ganz ähnlich wie Gleichung (6) S. 146

$$P = \frac{S w t}{T_0} \text{ oder } P = \frac{1000 S \cdot w}{24,19} \frac{t}{T_0} \text{ Atm.} \dots \dots (10)$$

Darin bedeutet  $w = \frac{\rho}{M}$  die in cal. ausgedrückte Schmelzwärme von 1 g Lösungsmittel,  $T_0$  seine Schmelztemperatur,  $S$  sein spezifisches Gewicht und  $t = T_0 - T$  die Gefrierpunktserniedrigung.

Es wird z. B. der Gefrierpunkt des Benzols (5,5°) durch Zusatz von 2,47 g Aethylbenzoat auf 100 g Lösungsmittel um 0,840° erniedrigt; seine Schmelzwärme beträgt 30,08 cal., sein spezifisches Gewicht beim Schmelzpunkt 0,8875. Der osmotische Druck der Lösung ergibt sich also

$$P = \frac{887,5 \cdot 30,08}{24,19} \cdot \frac{0,840}{273 + 5,5} = 3,329.$$

Für Wasser beträgt

$$\frac{1000 S \cdot w}{24,19 T_0} = \frac{1000 \times 79,6}{24,19 \times 273} = 12,05$$

und somit der Druck einer wässrigen Lösung vom Gefrierpunkte  $T_0 - t$

$$P = 12,05 t \text{ Atm.}$$

Nach den gut miteinander stimmenden Messungen von Abegg (Zeitschr. physik. Chem. 20. 221, 1896), Ponsot (Bull. soc. chim. [3] 17. 395, 1897) und Raoult (Zeitschr. physik. Chem. 27. 617, 1898) liegt der Gefrierpunkt einer einprozentigen Zuckerlösung bei  $-0,0546^\circ$ , ihr osmotischer Druck beträgt also 0,657 Atmosphären, was mit der direkten Messung Pfffers (0,649) ausgezeichnet stimmt. — Übrigens sieht man aus obiger Formel, daß einem tausendstel Grade, also einer bereits ziemlich schwierig meßbaren Größe, ein Druck von 0,012 Atmosphären, d. h. ca. 9,1 mm Hg entspricht, der sich unschwer bis auf ein Prozent bestimmen ließe, wenn man nur im Besitze sicher und schnell genug funktionierender semipermeabler Membrane wäre.

Wegen der einfachen Bestimmbarkeit der Gefrierpunktserniedrigung kommt in praxi von allen Methoden zur Messung des osmotischen Druckes die eben beschriebene weitaus am häufigsten zur Anwendung; ihre experimentelle Ausführung werden wir im Kapitel über Molekulargewichtsbestimmungen kennen lernen.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 70. 1349 (1870).

## B. Entfernung des gelösten Stoffes aus der Lösung.

1. **Durch Verdampfen.** Wir betrachten zwei Lösungen des gleichen Stoffes im gleichen Lösungsmittel von sehr nahe gleicher Konzentration; der osmotische Druck des gelösten Stoffes in Lösung I betrage  $P$ , sein Dampfdruck über der Lösung  $p$ , das Volum der Lösung, welches eine  $g$ -Molekel gelöst enthält, betrage  $V$ , während mit  $v$  das Volumen bezeichnet werden soll, welches die  $g$ -Molekel im Gaszustande unter dem Drucke  $p$  einnimmt. Bei Lösung II seien die entsprechenden Größen  $P + dP$ ,  $p + dp$ ,  $V - dV$ ,  $v - dv$ . Wir führen nun folgenden Kreisprozeß bei der konstant gehaltenen Temperatur  $T$  aus. Aus Lösung I setzen wir eine  $g$ -Molekel des gelösten Stoffes in Freiheit, wobei gegen den osmotischen Druck die Arbeit  $PV$  und vom Dampfdruck  $p$  die Arbeit  $pv$  geleistet wird; hierauf komprimieren wir die nun im gasförmigen Zustande befindliche  $g$ -Molekel von  $v$  auf  $v - dv$ , wobei die Arbeit  $pdv$  geleistet werden muß; drittens bringen wir die  $g$ -Molekel in Lösung II, wobei gegen den Gasdruck die Arbeit  $(p + dp)(v - dv)$  aufzuwenden ist und der osmotische Druck die Arbeit  $(P + dP)(V - dV)$  leistet. Schließlich bringen wir die  $g$ -Molekel aus Lösung II in I zurück, wobei der osmotische Druck die Arbeit  $PdV$  verrichtet und wodurch alles wieder in den anfänglichen Zustand zurückgebracht ist. Da die Summe der aufgewendeten Arbeit, vermindert um die vom System geleistete, bei einem umkehrbaren isothermen Kreisprozeß gleich Null sein muß, so wird

$$PV - pv + pdv + (p + dp)(v - dv) - (P + dP)(V - dV) - PdV = 0,$$

oder vereinfacht und unter Hinweglassung der Größen, welche klein zweiter Ordnung sind,

$$v dp = V dP \dots \dots \dots (11)$$

2. **Durch auswählende Löslichkeit.** Bringen wir zwei einander nur wenig lösende Flüssigkeiten zusammen, wie z. B. Schwefelkohlenstoff und Wasser, und lösen einen dritten Körper auf, z. B. Jod, so wird sich dieser zwischen den beiden Lösungsmitteln verteilen. Bezeichnen wir mit  $P_1$  und  $V_1$  den osmotischen Druck und das von einer  $g$ -Molekel des gelösten Stoffes eingenommene Volum für das eine, mit  $P_2$  und  $V_2$  die entsprechenden Größen für das zweite Lösungsmittel, so können wir mittels eines, dem soeben ausgeführten vollkommen analogen Kreisprozesses leicht die Beziehung

$$V_1 dP_1 = V_2 dP_2 \dots \dots \dots (12)$$

ableiten.

3. **Durch Auskristallisieren.** Das in der Praxis bei weitem am häufigsten angewendete Mittel, um einen gelösten Körper aus seiner Lösung zu entfernen, besteht darin, daß man mittels geeigneter Temperaturveränderung jenen aus seiner gesättigten Lösung auskristallisieren läßt.

Dieser Vorgang erinnert an die Kondensation eines Stoffes aus seinem gesättigten Dampfe, und wir erkennen auch leicht, daß die Analogie zwischen den Vorgängen der Auflösung und Verdampfung nicht bloß

äußerlich, sondern vielmehr tief in dem Wesen der Sache begründet ist. Denn wenn ein fester oder flüssiger Körper verdampft, so werden seine Molekeln durch eine Expansivkraft — wir nennen sie „Dampftension“ — in einen Raum hineingetrieben, in welchem sie unter einen gewissen Druck gelangen, eben den Druck des bei der betreffenden Temperatur gesättigten Dampfes. Ganz ebenso liegt nun aber die Sache auch, wenn ein fester Körper in Lösung geht; auch in diesem Falle werden seine Molekeln durch eine gewisse Expansivkraft — wir wollen sie als „Lösungstension“ bezeichnen — in einen Raum hineingetrieben, in welchem sie unter einen bestimmten Druck gelangen, nämlich den osmotischen Druck der gesättigten Lösung. Wir haben S. 67 durch thermodynamische Betrachtung der Verdampfung die Clausius'sche Formel abgeleitet, welche zwischen der Aenderung des Dampfdrucks mit der Temperatur, der Volumzunahme beim Verdampfen und der Verdampfungswärme eine einfache Beziehung herstellt; auf einem völlig entsprechenden Wege können wir nun auch, indem wir die Verflüchtigung des Stoffes anstatt im Vakuum in Lösung vor sich gehen lassen und den Prozeß durch Anwendung einer halbdurchlässigen Wand reversibel machen, eine Beziehung ableiten zwischen der Aenderung der Lösungstension mit der Temperatur, der Volumzunahme bei der Auflösung und der Lösungswärme eines festen Körpers, und man erhält so ohne weiteres

$$Q = T \frac{dP}{dT} (V - v').$$

Hierin bedeutet  $Q$  die Wärmemenge, welche absorbiert wird, wenn die  $g$ -Molekel eines festen Körpers bei dem konstant erhaltenen osmotischen Druck  $P$  der bei der Temperatur  $T$  gesättigten Lösung in letztere übergeht,  $V$  das Volumen, welches eine  $g$ -Molekel des in der gesättigten Lösung befindlichen Körpers, und  $v'$  das Volumen, welches eine  $g$ -Molekel des Körpers vor der Auflösung einnimmt (van't Hoff)<sup>1)</sup>.

Ist der in Lösung gehende Körper eine Flüssigkeit, so tritt dadurch, daß sich das Lösungsmittel gleichzeitig auch in jener löst, eine Komplikation ein, welcher übrigens leicht Rechnung getragen werden kann.

**Die Gesetze des osmotischen Drucks.** Die Gesetze des osmotischen Drucks werden offenbar die Fragen betreffen, wie der osmotische Druck 1. von dem Volum der Lösung (Konzentration), 2. von der Temperatur, 3. von der Natur des gelösten Körpers, 4. von der Natur des Lösungsmittels abhängt. Die Antwort hierauf, welche natürlich nur das Experiment hat liefern können, d. h. die direkte oder indirekte Messung des osmotischen Drucks in möglichst zahlreichen Fällen, ist überaus einfach ausgefallen und hat zu dem merkwürdigen Resultate geführt, daß der osmotische Druck unabhängig von der Natur des Lösungsmittels ist und im übrigen den Gasgesetzen gehorcht (van't Hoff). Das überaus mannigfaltige Beweismaterial,

<sup>1)</sup> Vgl. auch van Deventer u. van der Stadt, Zeitschr. physik. Chem. 9. 43 (1891).

das zur Aufstellung dieses Satzes nötigte, wird in den nachfolgenden Abschnitten besprochen werden.

**Osmotischer Druck und Konzentration.** Den Druck der Rohrzuckerlösungen fand Pfeffer der Konzentration proportional (S. 140); die längst bekannten Regeln, wonach die Dampfspannungserniedrigung (Gesetz von Wüllner) und die Gefrierpunktserniedrigung (Gesetz von Blagden) gelöster Stoffe der Konzentration proportional wachsen, sind im Lichte der S. 144 und 149 entwickelten Formeln dahin zu interpretieren, daß für den osmotischen Druck das gleiche gilt. Bezeichnen wir die Anzahl gelöster g-Molekeln pro Liter mit  $c$ , so wird

$$P = c \times \text{konst.},$$

und beachten wir, daß

$$c = \frac{1}{V}$$

ist, wenn  $V$  dasjenige Volum der Lösung bezeichnet, welche eine g-Molekel gelöster Substanz enthält, so wird

$$P V = \text{konst.},$$

d. h. für den osmotischen Druck gilt das Mariotte-Boylesche Gesetz.

**Osmotischer Druck und Temperatur.** Die Pfefferschen Messungen des Drucks von Rohrzuckerlösungen ließen sich gut durch die Formel

$$P = 0,649 (1 + 0,00367 t)$$

darstellen; der Temperaturkoeffizient 0,00367 ist nun aber identisch mit dem des Gasdrucks, d. h. der osmotische Druck ist der absoluten Temperatur proportional.

Dies Resultat wird durch ein einfaches, von v. Babo bereits 1848 entdecktes und in neuerer Zeit wiederholt experimentell verifiziertes Gesetz bestätigt, wonach die relative Dampfspannungserniedrigung  $\frac{p-p'}{p'}$  einer verdünnten Lösung, und

somit auch der Quotient  $\frac{p}{p'}$ , von der Temperatur unabhängig ist. Beachten wir nämlich, daß in der Gleichung (5) S. 145

$$P = \frac{0,0821 T 1000 S}{M_0} \ln \frac{p}{p'}$$

$S$  dem Volum  $V$  der Menge von Lösungsmittel, die auf eine bestimmte Quantität gelöster Substanz (z. B. eine g-Molekel) kommt, umgekehrt proportional zu setzen, und daß nach Babos Gesetz der Ausdruck

$$\frac{0,0821}{M_0} \ln \frac{p}{p'}$$

von der Temperatur unabhängig ist, so folgt auch auf diesem Wege

$$P V = T \times \text{konst.},$$

d. h. für den osmotischen Druck gilt das Gesetz von Gay-Lussac. Dieses Gesetz werden wir weiter unten thermodynamisch sicher begründen; hier sei nur noch bemerkt, daß aus den zahlreichen Bestimmungen der Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung verdünnter Lösungen übereinstimmend der Satz folgt, daß die auf gleiche räumliche<sup>1)</sup> Konzentrationen bezogenen osmotischen Drucke der gleichen verdünnten Lösung bei diesen beiden Temperaturpunkten sich wie die absoluten Temperaturen des Siedepunktes und Schmelzpunktes verhalten.

**Osmotischer Druck und Verdünnungswärme.** Wenn man eine verdünnte Lösung mit weiterem Lösungsmittel versetzt, so wird (wenn keine Dissoziationserscheinungen auftreten) weder Wärme entwickelt, noch äußere Arbeit geleistet; die Gesamtenergie bleibt also bei diesem Vorgange ungeändert. Leitet man ihn daher in der Weise, daß man gleichzeitig äußere Arbeit gewinnt, so muß die Lösung sich um den äquivalenten Betrag abkühlen, gerade wie es bei einem Gase der Fall war (S. 54). Komprimiert man umgekehrt mittels der S. 136 gezeichneten osmotischen Vorrichtung die Lösung, so muß nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie die aufgewendete Arbeit in der Lösung als Wärme wiedererscheinen. Wir können diesen Satz auch dahin ausdrücken, daß der Energieinhalt einer gelösten Substanz vom Volumen der Lösung unabhängig ist.

Verschieben wir einen osmotischen Stempel um das Volumen  $v$  und wenden wir Gleichung (e) S. 25

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

auf diesen Prozeß an, so wird darin

$$U = 0,$$

und daher die maximale Arbeit

$$A = T \frac{dA}{dT} \text{ oder integriert } A = T \times \text{konst.},$$

d. h.  $A$  ist der absoluten Temperatur proportional. Nun ist

$$A = P v;$$

es muß also der osmotische Druck gleichfalls der absoluten Temperatur proportional sein. Letzteren Satz fanden wir oben durch die Erfahrung bestätigt; wir erkennen nunmehr, daß für seine Gültigkeit notwendig und hinreichend ist, daß die Verdünnungswärme Null sei (van't Hoff, 1885).

Bei konzentrierteren Lösungen ziemlich allgemein, zuweilen aber auch bei verdünnten (wenn nämlich mit dem Vorgang der Verdünnung Bildung neuer oder Spaltung vorhandener Molekülkomplexe verbunden ist), hat die Verdünnungswärme einen positiven oder negativen Wert; es ergibt dann auch die Beobachtung keine Proportionalität zwischen absoluter

<sup>1)</sup> Eine solche Reduktion ist notwendig, weil die Wärmeausdehnung der Lösung das Volum des gelösten Stoffes vergrößert.

Temperatur und osmotischem Druck (vgl. weiter unten den Abschnitt „Ideale konzentrierte Lösungen“).

**Osmotischer Druck und Natur der gelösten Substanz.** Von Raoult ist 1883 auf Grund eines sehr ausgedehnten Beobachtungsmaterials der Satz aufgestellt worden, daß, wenn man im gleichen Lösungsmittel äquimolekulare Mengen der verschiedensten Substanzen auflöst, sein Gefrierpunkt gleich stark erniedrigt wird; bald darauf (1887) erkannte derselbe Forscher, daß für die Erniedrigung der Dampfspannung (und natürlich auch für die Erhöhung des Siedepunktes) das gleiche gilt. Nun besitzen aber Lösungen gleichen Gefrierpunktes und gleicher Dampfspannung gleichen osmotischen Druck; also lassen sich die Regeln von Raoult in den Satz zusammenfassen, daß man Lösungen gleichen osmotischen Drucks erhält, wenn man in einem gleichen Lösungsmittel äquimolekulare Mengen der verschiedensten Substanzen zur Auflösung bringt.

**Osmotischer Druck und Gasdruck.** In den vorangehenden Abschnitten ließ sich auf Grund vieler experimenteller Ergebnisse zeigen, daß der osmotische Druck gelöster Substanzen in der gleichen Weise vom Volum und der Temperatur abhängt, wie der Gasdruck, daß ferner hier wie dort die in der Volumeinheit befindlichen (gelösten oder gasförmigen) Moleküle für die Größe des Druckes maßgebend sind und daß schließlich die Analogie zwischen dem Verhalten gelöster und vergaster Substanzen auch in dem Satze ihren Ausdruck findet, wonach der Energieinhalt in beiden Fällen bei konstanter Temperatur vom eingenommenen Volumen unabhängig ist; da liegt es nun nahe, den osmotischen Druck gelöster Substanzen seinem absoluten Betrage nach mit dem Gasdruck zu vergleichen, den man unter entsprechenden Verhältnissen beobachten würde.

Aus den Beobachtungen, die Pfeffer an wässerigen Lösungen von Rohrzucker angestellt hat, und denen die Formel (S. 141)

$$P = n \cdot 0,649 (1 + 0,00367 t) \text{ Atm.}$$

gerechert wurde, berechnet sich der Druck einer einprozentigen Lösung bei  $0^\circ$  zu 0,649 Atmosphären; das Volum von 100 g Lösung beträgt bei  $0^\circ$  99,7 ccm, und dasjenige, welches ein Mol Rohrzucker ( $C_{12}H_{22}O_{11} = 342$ ) enthält, somit  $342 \times 99,7$  ccm oder 34,1 Liter. Aus den Gasgesetzen (S. 49) berechnet sich nun aber der Druck in einem Raume  $v$ , der gerade ein Mol eines Gases enthält, für  $T = 273$  zu

$$p = \frac{RT}{v} = \frac{0,0821 \cdot 273}{34,1} = 0,657 \text{ Atm.}$$

Diese Zahl stimmt auffallend mit der direkt gefundenen (0,649) überein und vollständig ist die Uebereinstimmung mit dem S. 149 aus dem Gefrierpunkt berechneten Werte (0,657); d. h. d e r o s m o t i s c h e D r u c k



gelösten Rohrzuckers ist gerade so groß, wie der Gasdruck, den man beobachten würde, wenn man das Lösungsmittel entfernte und die gelöste Substanz den gleichen Raum bei gleicher Temperatur in Gasform erfüllend zurückließe.

Für den gelösten Rohrzucker gilt also dieselbe Zustandsgleichung wie für ein Gas

$$P V = R T = 0,0821 T \text{ Literatm.}, \dots \dots \dots (13)$$

wenn wir unter  $P$  den in Atmosphären bei der absoluten Temperatur  $T$  gemessenen osmotischen Druck einer Lösung verstehen, die in  $V$  Litern ein Mol gelöster Substanz enthält.

Daß dies Resultat allgemeine Gültigkeit besitzt, wird durch die vielfachen indirekten Messungen des osmotischen Drucks bestätigt. Diskutieren wir zunächst einen von Raoult<sup>1)</sup> rein empirisch gefundenen Satz, wonach die relative Dampfspannungserniedrigung, welche ein Lösungsmittel durch Auflösen einer fremden Substanz erfährt, gleich der Anzahl der gelösten Moleküle  $n$ , dividiert durch die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels  $N$  ist. Dies besonders an verdünnten ätherischen Lösungen sehr gut bestätigte Gesetz führt also zu der Beziehung

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{n}{N} \dots \dots \dots (14)$$

Setzen wir diesen Wert für die relative Dampfspannung in Formel (1) S. 144 ein, so wird

$$P = \frac{n}{N} \frac{0,0821 T 1000 S}{M_0}$$

Nun ist  $N M_0$  die Anzahl  $g$  des Lösungsmittels, welche  $n$  Moleküle des gelösten Stoffes enthalten,  $\frac{N M_0}{1000 S}$  das Volumen jener Menge in Litern, weil  $S$  das spezifische Gewicht des Lösungsmittels darstellt, und daher

$$\frac{N M_0}{n 1000 S} = V$$

das Volumen der Lösung in Litern, welches eine  $g$ -Molekel enthält. Es resultiert somit wiederum die Zustandsgleichung

$$P = \frac{0,0821 T}{V} \text{ oder } P V = 0,0821 T \text{ Literatm.}$$

Für die relative Löslichkeitserniedrigung hat sich bei Versuchen mit verschiedenen Lösungsmitteln das analoge Gesetz herausgestellt<sup>2)</sup>: Die relative Löslichkeitserniedrigung ist gleich der Anzahl Moleküle des gelösten Stoffes,

<sup>1)</sup> Raoult, Zeitschr. physik. Chem. 2. 353 (1888).

<sup>2)</sup> Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 6. 19 (1890).

dividiert durch die Anzahl Moleküle des Lösungsmittels; es ist somit

$$\frac{L - L'}{L'} = \frac{n}{N}$$

Führen wir diese Gleichung in die S. 147 mitgeteilte Beziehung (7) ein, welche die Löslichkeitserniedrigung mit dem osmotischen Drucke verknüpft, so wird wiederum in gleicher Weise wie oben

$$P V = R T = 0,0821 T.$$

Dasselbe beweisen schließlich die Messungen des osmotischen Druckes, welche nach der Gefriermethode angestellt sind. Mit der Untersuchung der Gefrierpunktserniedrigung, welche Wasser durch Auflösen von Salzen erfährt, haben sich insbesondere Blagden (1788), Rüdorff (1861) und de Coppet (1871) beschäftigt, ohne jedoch zu einfachen und allgemein gültigen Gesetzmäßigkeiten zu gelangen. Es rührt dies daher, daß, wie weiter unten angeführt werden wird, wegen der elektrolytischen Dissoziation der Salze in wässriger Lösung die Verhältnisse hier komplizierter und die Gesetzmäßigkeiten demgemäß versteckter liegen als bei Anwendung anderer gelöster oder lösender Stoffe. Sobald daher Raoult sich vorwiegend der Untersuchung von Körpern der organischen Chemie zuwandte, konnte er, gestützt auf ein umfangreiches Beobachtungsmaterial, die Gültigkeit des folgenden merkwürdigen Satzes nachweisen:

Löst man in einem beliebigen Lösungsmittel äquimolekulare Mengen beliebiger Substanzen auf, so wird der Gefrierpunkt um gleich viel erniedrigt.

Bezeichnen wir die durch den Zusatz von  $m$  g fremder Substanz zu 100 g des Lösungsmittels hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung mit  $t$ , so muß nach dem Raoult'schen Satz mit Hinzuziehung des Gesetzes von Blagden (S. 152)

$$t = E \frac{m}{M} \dots \dots \dots (15)$$

sein, wenn wir mit  $M$  das Molekulargewicht des gelösten Stoffes bezeichnen; es ist die Gefrierpunktserniedrigung also dem Molekulargehalte an gelöster Substanz proportional. Der Proportionalitätsfaktor  $E$  ist unabhängig von der Natur der zugesetzten Substanz, wohl aber ändert er sich von Lösungsmittel zu Lösungsmittel. Raoult nennt diese Größe die „molekulare Gefrierpunktserniedrigung“ des betreffenden Lösungsmittels; ihre physikalische Bedeutung ist einfach die, daß sie die Gefrierpunktserniedrigung angibt, welche man beobachten würde, wenn man in 100 g eines Lösungsmittels eine g-Molekel einer beliebigen Substanz auflöste, vorausgesetzt, daß bis zu so großen Konzentrationen die nur für verdünnte Lösungen streng gültige Proportionalität zwischen Molekulargehalt und Gefrierpunktserniedrigung bestehen bliebe.

Vergleichen wir die Regel von Raoult mit Gleichung (10) S. 149

$$P = \frac{S w t}{T_0},$$

welche die Beziehung zwischen osmotischem Druck und Gefrierpunkts-erniedrigung gibt; multiplizieren wir beide Seiten obiger Gleichung mit  $V$ , d. h. demjenigen Volum des Lösungsmittels, das ein Mol gelöster Substanz enthält, so wird mit Anwendung der Gasgleichung (13) auf die Gefriertemperatur  $T_0$

$$P V = R T_0 = \frac{S V w t}{T_0}.$$

Nun ist  $S V$  diejenige Gewichtsmenge Lösungsmittel, die in der Lösung auf 1 Mol gelöster Substanz kommt; da aber  $m$  g Substanz, d. h.

$\frac{m}{M}$  Mol auf 100 g Lösungsmittel kommen sollen, so muß

$$S V = \frac{100 M}{m}$$

sein. Oben eingesetzt wird

$$R T_0 = \frac{100 M w t}{m T_0}$$

oder

$$t = \frac{R T_0^2}{100 w} \cdot \frac{m}{M} \quad \dots \quad (16)$$

Gleichungen (15) und (16) werden identisch, wenn man

$$E = \frac{R T_0^2}{100 w} \quad \dots \quad (17)$$

setzt; nach (17) kann man also die von Raoult empirisch gefundene molekulare Gefrierpunktserniedrigung aus der Gaskonstanten  $R$ , der absoluten Schmelztemperatur  $T_0$  und der Schmelzwärme  $w$  des Lösungsmittels berechnen (van't Hoff, 1885).

Wenn  $w$  in cal. ausgedrückt wird, so müssen wir  $R$  in gleichem Maße zählen, d. h. 1,985 setzen (S. 56). — Für Wasser beträgt

$$T_0 = 273, \quad w = 79,3 \text{ cal.};$$

somit

$$E = \frac{1,985 \cdot 273^2}{7930} = 18,6,$$

während nach den neuesten Bestimmungen an sehr verdünnten Lösungen (l. c. S. 152) als wahrscheinlichster Wert

$$E = 18,4$$

zu folgern sein dürfte.

Die nachfolgende Tabelle enthält die beobachteten und nach van't Hoff berechneten Werte der molekularen Gefrierpunktserniedrigung für eine Reihe verschiedener Lösungsmittel.

Lösungsmittel	$E^1)$ beobachtet	$E$ berechnet	$T_0 - 273$	$w^2)$
Wasser . . . . .	18,4	18,6	0°	79,3
Stickstoffdioxyd . . . . .	41	43—47	—10°	32—37
Ameisensäure . . . . .	27,7	28,4	8,5°	55,6
Essigsäure . . . . .	39	38,8	16,7°	43,2
Stearinsäure . . . . .	44	48	64°	47,6
Laurinsäure . . . . .	44	45,2	43,4°	43,7
Palmitinsäure . . . . .	44	55	55°	39,2
Caprinsäure . . . . .	47	—	27°	—
Phenylpropionsäure . . . . .	88	—	48,5°	—
Stearin . . . . .	51	—	55,6°	—
Aethylendibromid . . . . .	118	119	7,9°	13
Chloralalkoholat . . . . .	78	—	46,2°	—
Benzol . . . . .	49	51	5,5°	30
Diphenyl . . . . .	82	84	70,2°	28,5
Diphenylmethan . . . . .	67	—	26°	—
Naphthalin . . . . .	71	69,4	80°	35,5
Phenol . . . . .	74	76	39°	25
p-Monobromphenol . . . . .	107	—	63°	—
p-Kresol . . . . .	74	73	34°	26
Thymol . . . . .	83	85	48,2°	27,5
Anethol . . . . .	62	—	20,1°	—
Benzophenon . . . . .	95	96	48°	21,5
Urethan . . . . .	50	50	48,7°	41
Urethylan . . . . .	44	—	50°	—
Acetoxim . . . . .	55	—	59,4°	—
Azobenzol . . . . .	82	82	66°	27,9
Nitrobenzol . . . . .	70,7	69,5	5,3°	22,3
p-Toluidin . . . . .	52	49	42,5°	39
Diphenylamin . . . . .	88	88,8	54°	24,0
Naphthylamin . . . . .	78	81,2	50,1°	25,6

Raoult hatte anfänglich vermutet, daß zwischen den molekularen Gefrierpunktserniedrigungen verschiedener Lösungsmittel und ihren Molekulargewichten  $M_0$  eine einfache Beziehung bestände, wonach  $E = 0,62 M_0$  sein sollte, die sich aber dem wachsenden Beobachtungsmaterial gegenüber nicht bewährte; erst van't Hoff's Theorie lehrte die Werte von  $E$  aus dem Schmelzpunkt und der Schmelzwärme des Lösungsmittels zu berechnen.

**Henry's und Dalton's Absorptionsgesetze.** Für die Dampfspannung eines in Lösung befindlichen Stoffes hat man bereits seit langer Zeit einen einfachen Satz aufgefunden, wonach zwischen jener und der Konzen-

<sup>1)</sup> Nach den Messungen von Raoult, Ann. chim. phys. (5) 28, (6) 11; Beckmann, Zeitschr. physik. Chem. 2. 715; Eykman, ibid. 3. 113 u. 203; 4. 497; Ramsay, ibid. 5. 222.

<sup>2)</sup> Nach den Messungen von Berthelot, Pettersson, Eykman, Battelli, Bruner u. a.; vgl. besonders auch Stillmann u. Swain, Zeitschr. physik. Chem. 29. 705 (1899).

tration Proportionalität besteht. Man spricht ihn gewöhnlich so aus: die Gase lösen sich in einem beliebigen Lösungsmittel ihrem Drucke proportional (Henrys Absorptionsgesetz, 1803). Soweit der Satz geprüft wurde, was hauptsächlich für die Löslichkeit der permanenten Gase geschehen ist, hat er sich als ein recht genaues Naturgesetz bewährt; natürlich gilt das Gesetz in gleicher Weise auch für gelöste Flüssigkeiten, und es ist demgemäß z. B. der Partialdruck des Alkohols über seiner verdünnten wässrigen Lösung seiner Konzentration im Wasser proportional.

Im Sinne des Henryschen Gesetzes muß also zwischen der Dampftension  $p$  und der Konzentration, demgemäß auch dem osmotischen Druck  $P$  des gelösten Stoffes Proportionalität bestehen, was wir durch die Gleichung

$$\frac{dp}{p} = \frac{dP}{P}$$

ausdrücken können; vergleichen wir hiermit die S. 150 abgeleitete Beziehung

$$v dp = V dP,$$

so ergibt sich durch Division  $pv = PV$ , d. h. es wird wiederum

$$PV = RT.$$

Für alle Gase oder Dämpfe, die sich in einem beliebigen Lösungsmittel ihrem Drucke proportional lösen, d. h. dem Henryschen Absorptionsgesetze Folge leisten, ist also der osmotische Druck dem entsprechenden Gasdruck gleich (van't Hoff, 1885). Aus der nach allem, was wir wissen, sehr genauen Gültigkeit des Absorptionsgesetzes müssen wir schließen, daß auch der osmotische Druck den Gasgesetzen sehr genau Folge leistet; die Gültigkeit des Absorptionsgesetzes ist die denkbar einfachste und schärfste experimentelle Bestätigung dafür, daß ein in Lösung befindlicher Stoff auf eine semipermeable Wand ebenso stark drückt, wie er bei gleicher Konzentration und gleicher Temperatur als Gas auf eine gewöhnliche Wand drücken würde.

Wie Dalton 1807 fand, löst sich von einem Gasgemische jedes Gas seinem Partialdrucke entsprechend auf; dies bedeutet offenbar nichts anderes, als daß von den gelösten Gasen jedes einen solchen osmotischen Druck ausübt, als ob es allein zugegen wäre, d. h. für den osmotischen Druck einer Lösung mehrerer Substanzen gilt das gleiche, einfache (ebenefalls von Dalton gefundene) Summationsgesetz, wie für die Gase; demzufolge ist dann auch die Gefrierpunktserniedrigung, die zwei Stoffe in gemeinschaftlicher Lösung hervorbringen, gleich der Summe der Erniedrigungen, die sie für sich allein erzeugen würden, und das gleiche gilt von der Dampfspannungs- und Löslichkeitserniedrigung, vorausgesetzt natürlich, daß keine gegenseitige chemische Einwirkung statthat, die zu einer Veränderung der Molekülzahl führt.

**Natur des Lösungsmittels.** Die Frage, wie der osmotische Druck einer gelösten Substanz von der Natur des Lösungsmittels beeinflusst wird, erledigt sich sofort durch den Hinweis, daß er, weil er dem entsprechenden Gasdruck gleich ist, davon überhaupt nicht abhängt.

Einen direkten Beweis hiervon liefert die Untersuchung der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln; in Analogie zum Henryschen Gesetze findet man auch hier, wie bei der Verteilung eines Stoffes zwischen Gasraum und Lösungsmittel (vgl. vorigen Abschnitt), Proportionalität zwischen den Konzentrationen des Stoffes in den beiden Lösungsmitteln. Schüttelt man also z. B. Schwefelkohlenstoff, Wasser und Jod, so ist, unabhängig von der angewendeten Jodmenge, das Verhältnis der Konzentration des Jodes im Schwefelkohlenstoff und im Wasser 410 bei einer Temperatur von 15°.

Führen wir diese Beziehung in die S. 150 aufgestellte Gleichung

$$V_1 d P_1 = V_2 d P_2$$

ein, so gelangen wir auf einem völlig analogen Wege wie im vorigen Abschnitt zu der Beziehung

$$P_1 V_1 = P_2 V_2,$$

d. h. bei gleicher räumlicher Konzentration ist der osmotische Druck in beiden Lösungen gleich groß. Wir haben also z. B. zu schließen, daß, wenn wir in einem Liter Wasser und in einem Liter Schwefelkohlenstoff die gleiche Gewichtsmenge Jod auflösen, wir zu zwei Lösungen gleichen osmotischen Drucks gelangen.

Vorausgesetzt ist dabei natürlich, daß der gelöste Stoff in beiden Lösungsmitteln gleiches Molekulargewicht besitzt; andernfalls (bildet er z. B., wie Essigsäure in Benzol, in dem einen Lösungsmittel Doppelmoleküle, während er in dem andern, z. B. Wasser, von normalem Molekulargewicht ist) wird auch der osmotische Druck verschieden sein, wenn wir uns in beiden Lösungsmitteln gleichkonzentrierte Lösungen herstellen. Aber dann hört, wie im Kap. 3 des dritten Buches gezeigt werden wird, auch die Konstanz des Teilungskoeffizienten auf.

Die ersten Versuche über die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln verdankt man Berthelot und Jungfleisch (Ann. chim. phys. (4) 26. 396, 1872); da viele gelöste Stoffe zur Untersuchung kamen, bei denen obige Bedingung nicht erfüllt war, so schloß Berthelot entsprechend, daß auch bei verdünnten Lösungen der Teilungskoeffizient im allgemeinen mit der Konzentration variiert (l. c. S. 409). Daß die Konstanz des Teilungskoeffizienten an die Gleichheit des Molekularzustandes der gelösten Substanz in den beiden Lösungsmitteln gebunden ist, zeigte ich 1891 (Zeitschr. physik. Chem. 8. 110, 1891).

Da der osmotische Druck bei gegebener Konzentration von der Natur des Lösungsmittels nicht abhängt, so ist es selbstverständlich, daß er auch davon unabhängig ist, ob das Lösungsmittel durch äußeren Druck komprimiert wird oder nicht, vorausgesetzt natürlich, daß damit keine Aenderung des Molekularzustandes verbunden ist. Dies Resultat läßt sich auch sehr einfach direkt thermodynamisch ableiten.

**Molekularzustand der in Lösung befindlichen Stoffe.** Das Ergebnis der vorstehenden Abschnitte läßt sich dahin aussprechen, daß ein umfangreiches Beweismaterial zur Aufstellung des empirischen Satzes nötigte, wonach der osmotische Druck eines gelösten Stoffes ebenso groß

ist wie der manometrisch zu messende Gasdruck, welchen man beobachten würde, wenn man das Lösungsmittel entfernte und den gelösten Stoff das gleiche Volum als Gas erfüllend zurückließe.

Hieraus fließt nun eine praktische Anwendung der Methoden zur Messung des osmotischen Druckes, welche von der größten Wichtigkeit ist. Indem man den osmotischen Druck eines Stoffes in einem beliebigen Lösungsmittel bei nicht zu großer Konzentration bestimmt, erhält man den entsprechenden Gasdruck und ist somit im Besitze aller Daten, um die Dampfdichte des betreffenden Stoffes berechnen zu können, und aus der Dampfdichte ergibt sich mit Hilfe der Regel von Avogadro das Molekulargewicht. Wir sind so in den Besitz von Methoden gelangt, um das Molekulargewicht auch von solchen Stoffen bestimmen zu können, deren Dampfdichte sich direkt nur schwierig oder überhaupt nicht ermitteln läßt, weil der betreffende Körper sich erst bei zu hoher Temperatur oder überhaupt nicht unzersetzt verflüchtigen läßt. Für die praktische Anwendung ferner ist der Umstand sehr günstig, daß das Molekulargewicht auf diesem Wege bei geeigneter Wahl des Lösungsmittels und der Methode, den osmotischen Druck zu messen, sich fast immer bequemer bestimmen läßt als durch eine Messung der Dampfdichte.

Es muß aber betont werden, daß die Bestimmung des Molekulargewichtes mit Hilfe einer Messung des osmotischen Druckes zunächst rein empirisch ist. Denn nur die Erfahrung ergab, daß der osmotische Druck ebenso groß ist wie der Gasdruck, den wir beobachten würden, wenn wir das Lösungsmittel entfernten und den gelösten Körper als Gas, den gleichen Raum wie vorher erfüllend, zurückließen. Es ist übrigens gleichgültig, ob wir den Versuch realisieren können oder nicht, d. h. ob der gelöste Stoff überhaupt als Gas unter den entsprechenden Umständen existenzfähig ist; von jedem chemisch wohldefinierten Stoffe können wir ja mit Hilfe von Avogadros Regel den in Rede stehenden Gasdruck, und somit auch umgekehrt, wenn wir mit Hilfe des osmotischen Druckes den entsprechenden Gasdruck gefunden haben, das Molekulargewicht des betreffenden Stoffes berechnen. Diese Rechnung hat aber zunächst keine andere Basis als eben die durch die Erfahrung in vielen Fällen bestätigte Regel der Gleichheit vom osmotischen Druck und Gasdruck; über den Molekularzustand des in Lösung befindlichen Stoffes insbesondere ist dabei vorläufig gar keine Voraussetzung gemacht.

Die merkwürdige und höchst auffallende Beziehung zwischen osmotischem Druck und Molekulargewicht verlangt nun aber eine theoretische Deutung; und es ist evident, daß diese Deutung den Molekularzustand der in Lösung befindlichen Stoffe betreffen wird. Hier muß dann natürlich die Hypothese einsetzen; die Wahl, welche bei der Aufstellung einer geeigneten Hypothese zu treffen ist, wird nun aber wohl selten leichter gemacht wie im vorliegenden Falle.

Die Erkenntnis nämlich, daß ein in verdünnter Lösung befindlicher Stoff den Gasgesetzen gehorcht, legt sofort den Analogieschluß nahe, daß

auch der Molekularzustand eines in Lösung befindlichen Stoffes der gleiche ist wie im Gaszustande, daß mit anderen Worten für jenen Avogadro'sche Regel Gültigkeit besitzt. Man gelangt so zu der folgenden Hypothese:

Isosmotische Lösungen enthalten im gleichen Volum bei gleicher Temperatur die gleiche Anzahl Moleküle des gelösten Stoffes, und zwar ist diese Anzahl ebenso groß, wie die im gleichen Volum eines idealen Gases von gleicher Temperatur und gleichem Drucke befindliche Anzahl (van't Hoff).

**Osmotischer Druck und Hydrodiffusion.** Es wurde bereits oben darauf hingewiesen (S. 136), daß schon die bekannte Erscheinung, wonach in einer sich selbst überlassenen Lösung der gelöste Stoff von Orten höherer zu solchen niedriger Konzentration wandert, zu der Konsequenz führt, daß bei einer Verdünnung einer Lösung äußere Arbeit gewonnen werden kann. Der osmotische Druck, welchen wir als rechnerisch bequem zu handhabendes Hilfsmittel kennen gelernt haben, um diese Arbeit zahlenmäßig auszudrücken, muß umgekehrt auch maßgebend für obige Erscheinung sein, welche unter dem Namen der „Hydrodiffusion“ oder kurzweg „Diffusion“ allgemein bekannt ist und in vielen Vorgängen der unbelebten Natur wie besonders des tierischen und pflanzlichen Organismus eine hervorragende Rolle spielt.

Dieselbe ist in ihrer Allgemeinheit von Parrot (1815) entdeckt, von Graham<sup>1)</sup> aber erst zum Gegenstande gründlicher Untersuchungen gemacht worden, welche sich vorwiegend auf wässrige Lösungen bezogen; es ergab sich, daß das Diffusionsvermögen mit der Natur des gelösten Stoffes variiert und in allen Fällen mit zunehmender Temperatur stark anwächst. Spätere Untersuchungen lehrten, daß sich für den Vorgang der Diffusion ein einfaches Grundgesetz aufstellen läßt, welches zu dem von Fourier für die Leitung der Wärme aufgestellten in völliger Analogie steht; es sagt aus, daß die treibende Kraft, welche den gelösten Stoff von Orten höherer zu solchen niedriger Konzentration hinführt, und somit auch die Geschwindigkeit, mit welcher der gelöste Stoff im Lösungsmittel wandert, dem Konzentrationsgefälle proportional ist; es ist dies Grundgesetz, welches eine völlige mathematische Beschreibung des Diffusionsvorganges ermöglicht, zuerst wohl von Berthollet<sup>2)</sup> vermutet, dann aber unabhängig später von Fick<sup>3)</sup> von neuem aufgestellt und einer eingehenden theoretischen wie experimentellen Prüfung unterzogen worden. Im Sinne obigen Gesetzes ist die Salzmenge  $dS$ , welche in der Zeit  $dz$  durch den Querschnitt  $q$  eines Diffusionszylinders wandert, wenn an der Stelle  $x$  desselben im ganzen Querschnitt die Konzentration  $c$ , an der Stelle  $x + dx$  aber  $c + dc$  beträgt

$$dS = -Dq \frac{dc}{dx} dz;$$

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 77. 56 und 129 (1851); 80. 197 (1851).

<sup>2)</sup> Essai de statique chimique. Paris 1803. I. T. 4. Kap.

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. 94. 59 (1855).



$D$  bedeutet eine dem gelösten Stoffe eigentümliche Konstante, den sogenannten „Diffusionskoeffizienten“. Ueber die Natur der treibenden Kräfte sagt das Ficksche Gesetz nichts aus; es ist lediglich formaler Natur. Uebrigens hat die spätere eingehendere Prüfung desselben zu dem Resultate geführt, daß es nur annähernde Gültigkeit insofern beanspruchen darf, als der Diffusionskoeffizient im allgemeinen bei höheren Konzentrationen sich mehr oder minder ändert.

Die Theorie der Diffusionserscheinungen auf Grund der modernen Lösungstheorie hat Verfasser<sup>1)</sup> zu entwickeln gesucht. Betrachten wir z. B. die Diffusion des Rohrzuckers in Wasser; schichten wir reines Wasser über eine Lösung von Rohrzucker, so beginnt alsbald der gelöste Zucker von Orten höherer zu solchen niederer Konzentration zu wandern, und dieser Vorgang erreicht erst dann sein Ende, wenn die Konzentrationsunterschiede völlig ausgeglichen sind. Es kommt hierbei offenbar die gleiche Expansivkraft des gelösten Stoffes zur Wirkung, welche wir als osmotischen Druck kennen gelernt haben, und der Vorgang ist seinem Wesen nach vollkommen dem Ausgleiche der Dichtigkeitsänderungen ähnlich, welche durch irgend eine Ursache in Gasen erzeugt sind, und zwar sind die wirkenden Kräfte unter entsprechenden Umständen auch von gleicher Größe. Trotzdem stellt sich in einem Gase Gleichheit der Dichte sehr schnell her, während der gelöste Stoff nur äußerst langsam und träge sich verschiebt; der Grund hiervon ist darin zu suchen, daß der Bewegung der Gasmoleküle sich äußerst geringe, derjenigen der in Lösung befindlichen Moleküle enorm große Reibungswiderstände entgegenstellen.

Die Gültigkeit des Fickschen Gesetzes ergibt sich daraus, daß die treibenden Kräfte, die von Druckunterschieden herrühren, dem Konzentrationsgefälle proportional sind. Da wir aus den Gesetzen des osmotischen Druckes aber außerdem die absolute Größe der treibenden Kräfte berechnen und die Diffusionsgeschwindigkeit direkt messen können, so wird es möglich, die Reibungswiderstände, welche die gelösten Stoffe bei ihrer Bewegung im Lösungsmittel erfahren, im absoluten Maße zu berechnen. Bei Durchführung der entsprechenden Rechnung (vgl. darüber Buch II, Kap. 7) gelangt man für den Reibungswiderstand  $K$  zu der Formel

$$K = \frac{1,99}{D} 10^9 (1 + 0,00367 t) \text{ kg Gew.},$$

worin  $D$  den bei der Temperatur  $t$  gemessenen Diffusionskoeffizienten bedeutet. Für Rohrzucker berechnet sich z. B.  $K$  bei  $9^\circ$ , woselbst  $D = 0,312$ , zu  $6,7 \times 10^9$  kg Gewicht, d. h. um eine g-Molekel Rohrzucker (= 342 g) mit der Geschwindigkeit von 1 cm pro Sekunde im Lösungsmittel (Wasser) zu verschieben, bedarf es dieses enormen Zuges,

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 2. 613 (1888).

dessen Größe in der Kleinheit der Molekeln und der dadurch bedingten großen Reibungsfläche ihren Grund findet<sup>1)</sup>.

**Osmose durch isotherme Destillation.** Auf einen sehr interessanten, bereits von Magnus (1827) angegebenen osmotischen Versuch hat Askenas y<sup>2)</sup> die Aufmerksamkeit gelenkt, der ihn in folgender Form ausführte. Man schließt eine Glasröhre von etwa 1 m Länge an dem einen Ende, das sich in einen Trichter erweitert, durch eine Gipsschicht ab, füllt die ganze Röhre mit Wasser und stellt sie, den durch die Gipsschicht geschlossenen Trichter nach oben, in eine mit Quecksilber gefüllte Schale. Das zum Versuch benutzte Wasser wird passend mit Gips gesättigt, um eine Auflösung der Gipsschicht zu vermeiden. Das Wasser, welches in derselben sich befindet, dampft allmählich von außen ab, ein Vorgang, der durch Vorbeileiten von trockener Luft noch beschleunigt werden kann. In dem Maße nun, wie die Verdampfung stattfindet, steigt das Quecksilber in der Röhre nach und erreicht Höhen, die beträchtlich die gleichzeitige Barometerhöhe überschreiten.

So stieg bei einem der mitgetheilten Versuche das Quecksilber innerhalb 15 Stunden auf 89,3 cm bei einem äußeren Barometerdruck von 75,3 cm und erreichte mit dieser Höhe die abschließende Gipsschicht, wodurch der Versuch endete. Der Durchmesser des Rohres betrug 3,3 mm, die Verdunstung fand in freier Luft statt. Meistens endeten die Versuche damit, daß sich nach Erreichung ähnlicher Höhen unter dem Gips eine Luftblase bildete, wobei dann die Gipsschicht langsam austrocknete und das Quecksilber wieder allmählich sank.

Um einen Gleichgewichtszustand handelt es sich bei diesen Versuchen augenscheinlich nicht; wohl aber läßt sich derselbe durch eine einfache thermodynamische Betrachtung ermitteln. Offenbar wird die Verdampfung des Wassers so lange erfolgen, bis ihr durch den Zug der Quecksilbersäule ein Ende gemacht wird, und dieser Zug wird um so größer sein müssen, je trockener die Luft über dem Gipstrichter ist.

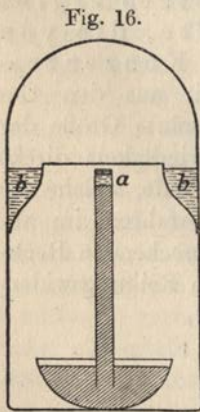


Fig. 16.

Um wohldefinierte Verhältnisse zu erhalten, betrachten wir beigezeichnete Versuchsanordnung (Fig. 16). Bei *a* befindet sich eine dünne Schicht reinen Wassers, darunter Quecksilber, darüber eine dünne Wand, welcher die Eigenschaft zukommt, undurchlässig für das gasförmige, durchlässig für das flüssige Wasser zu sein. Diese Eigenschaft besitzt die von Askenas y benutzte feuchte Gipsschicht, durch deren Poren flüssiges Wasser verhältnismäßig leicht hindurchfließen kann, während sie gegen ziemlich beträcht-

<sup>1)</sup> Der große Reibungswiderstand der Molekeln bei ihrer Fortbewegung im Lösungsmittel erklärt nachträglich das Diffusionsgesetz, wonach die Geschwindigkeit (nicht die Beschleunigung) der treibenden Kraft proportional ist (vgl. S. 15).

<sup>2)</sup> E. Askenas y, Beiträge zur Erklärung des Saftsteigens. Verhandl. des naturh. med. Vereins zu Heidelberg, Bd. V, 1896.

liche Drucke luftdicht schließt<sup>1)</sup>. Oberhalb der Gipskappe herrsche der Dampfdruck  $p'$ , der einer bei  $b b$  befindlichen Lösung entsprechen möge, während der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels  $p$  beträgt. Um das Gleichgewicht zu ermitteln, wenden wir den S. 29 entwickelten Satz an, daß bei konstant erhaltener Temperatur Variationen in der Nähe des Gleichgewichts reversibel erfolgen. Wenn  $d x$  Mol Wasser vom Trichter zur Lösung hinüberdestillieren, so verliert das System an Arbeitsfähigkeit (freier Energie) die Größe  $d x R T \ln \frac{p}{p'}$ ; gleichzeitig wird aber Quecksilber um die Höhe  $H$  gehoben und die hiermit verbundene Aufspeicherung an freier (potentieller) Energie beträgt  $H \frac{g M \sigma}{S} d x$ , wenn  $g$  die Erdschwere,  $M$  das Molekulargewicht des Lösungsmittels,  $S$  das spezifische Gewicht des Wassers,  $\sigma$  dasjenige des Quecksilbers,  $\frac{M \sigma}{S} d x$  also das Gewicht der gehobenen Quecksilbermenge bedeuten. Damit diese Veränderung reversibel, d. h. mit keinem Verlust an Arbeitsfähigkeit des Systems verknüpft sei, müssen beide Arbeitsgrößen gleich sein, d. h. es wird

$$d x R T \ln \frac{p}{p'} = H \frac{g M \sigma}{S} d x,$$

oder es wird der Druck  $P$  der gehobenen Quecksilbersäule

$$P = H \sigma g = \frac{S}{M} R T \ln \frac{p}{p'},$$

d. h. nach Gleichung (4) S. 145 einfach gleich dem osmotischen Druck der bei  $b$  befindlichen Lösung<sup>2)</sup>.

Umgekehrt würden also messende Versuche über die, wie man sieht, sehr bedeutenden, durch isotherme Destillation verursachten Steighöhen ein Mittel sein, osmotische Druckwerte bzw. Dampfspannungserniedrigungen zu ermitteln.

**Osmotischer Druck in Gemischen.** Wenn auf ein Mol eines gelösten Stoffes  $\nu$  Mole eines einheitlichen Lösungsmittels kommen, so gilt nach S. 145 (bzw. 155) der Satz:

$$\frac{1}{\nu} = \ln \frac{p}{p'} \quad \text{oder} \quad 1 = \nu \ln \frac{p}{p'}, \dots \dots \dots (1)$$

worin  $p$  den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels,  $p'$  denjenigen der Lösung bezeichnet.

Wenn ein Mol eines gelösten Stoffes in einem Gemisch verschiedener Lösungsmittel sich befindet, so läßt sich unter der von vornherein sehr wahrscheinlichen Voraussetzung, daß der von der Natur des Lösungs-

<sup>1)</sup> Dem gleichen Zwecke würde jede feste Wand dienen, die Wasser zu lösen imstande ist.

<sup>2)</sup> Eine elementare, der S. 142 u. 143 durchgeführten analoge Ableitung obiger Gleichgewichtsbedingung findet sich bei R e i n g a n u m, Wied. Ann. 59. 764 (1896).

mittels ja unabhängige osmotische Druck einer (in normalem Molekularzustande befindlichen) Substanz auch in Lösungsmittelgemischen die durch die Gasgesetze gegebene Größe beibehält, thermodynamisch sehr einfach die Formel entwickeln

$$1 = v_1 \ln \frac{p_1}{p_1'} + v_2 \ln \frac{p_2}{p_2'} + \dots \dots \dots (2)$$

worin  $v_1, v_2 \dots$  die Mole der verschiedenen Lösungsmittel sind, die auf 1 Mol der gelösten Substanz kommen,  $p_1, p_2 \dots$  ihre Dampfdrucke vor,  $p_1', p_2' \dots$  nach dem Zusatz der gelösten Substanz<sup>1)</sup>. Formel (2), die offenbar eine Verallgemeinerung der Raoult-van't Hoff'schen Formel (1) bildet, wurde durch Versuche von Roloff<sup>2)</sup> gut bestätigt, woraus zu schließen ist, daß in der Tat auch in Lösungsmittelgemischen der osmotische Druck dem Gasdruck gleich ist.

Interessant ist, daß, wie Roloff konstatierte, von den Summanden in Gleichung (2) einige negativ werden können. In dem Falle nämlich, daß in einem Gemisch von Wasser und Essigsäure Chlorkalium gelöst wird, beobachtet man eine Erhöhung der Dampfspannung der Essigsäure, woraus, da  $p_2' > p_2$ , für den zweiten Summanden ein negativer Wert folgt.

Die oben abgeleitete Formel (2) setzt nur voraus, daß der osmotische Druck in einem Gemisch zweier Lösungsmittel ebenso groß ist wie in einem einheitlichen Lösungsmittel; von der Natur der halbdurchlässigen Wand ist er natürlich ganz unabhängig. Nichts hindert, eine Wand vorauszusetzen, die für die verschiedenen Lösungsmittel völlig durchlässig ist, so daß also ein osmotischer Stempel aus der (verdünnten) Lösung die Lösungsmittel im gleichen Verhältnis herauspreßt, wie sie in der Lösung vorhanden sind.

Die Voraussetzung, daß in einem Gemische der osmotische Druck der gleiche ist wie in einem einheitlichen Lösungsmittel, wird schon durch die Erfahrung bestätigt, daß assoziierende Lösungsmittel, die aus einem Gemische von Molekülen verschiedener Größe bestehen, bekanntlich zur Molekulargewichtsbestimmung durchaus brauchbar sind; sodann konnte W. Herz u. Kurzer (Zeitschr. f. Elektrochemie 16. 240 u. 869, 1910) diesen Satz direkt durch die Beobachtung bestätigen, daß auch für Gemische von Lösungsmitteln der Verteilungssatz (S. 160) gilt, wie auch Gase sich in solchen Gemischen dem Drucke proportional lösen (vgl. S. 159). Die Exaktheit der Formel (2) für hinreichend geringe Konzentration des gelösten Stoffes ist daher außer Zweifel.

### Allgemeine Bemerkung zur Theorie des osmotischen Druckes.

Sehr auffallender Weise findet man häufig in der Literatur die Meinung vertreten, daß der osmotische Druck für die Theorie der Lösungen eine mehr sekundäre Bedeutung habe.

Es ist allerdings zuzugeben, daß die Gesetze der Dampfspannungsniedrigung, der Gefrierpunktserniedrigung usw., überhaupt alle Fragen des physikalischen oder chemischen Gleichgewichts thermodynamisch auch ohne die Benützung des osmotischen Drucks behandelt werden können. Ob dies freilich mit der gleichen Anschaulichkeit, welche die Behandlungsweise van't Hoff's geliefert hat, möglich sei, ist bereits eine andere Frage; hier sei insbesondere an die überzeugende Kraft

<sup>1)</sup> Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 11. 1 (1893).

<sup>2)</sup> Ebenda S. 17.

erinnert, welche die Verallgemeinerung der Avogadro'schen Regel durch die Analogie zwischen Gasdruck und osmotischem Druck besitzt.

Wenn es sich aber um die Erklärung der Hydrodiffusion, also einer Bewegungserscheinung handelt, so wird die Benützung der Theorie des osmotischen Druckes zur Notwendigkeit, und da offenbar in dubio stets derjenige Begriff als theoretische Unterlage zu wählen ist, der die vollständigste und weitgehendste Behandlung erlaubt, so muß meines Erachtens jede rationelle allgemeine Theorie der verdünnten Lösungen an den osmotischen Druck anknüpfen.

**Osmotischer Druck bei hohen Konzentrationen.** Die Werte des osmotischen Druckes sind bereits bei mäßigen Konzentrationen sehr beträchtlich; in einer Lösung z. B., die im Liter 1 Mol eines gelösten Stoffes (z. B. 46 g Alkohol) enthält, beträgt er bei 0° 22,4 Atmosphären, wie wir durch unmittelbare Anwendung der Gasgesetze (S. 47) finden. Da es äußerst schwierig ist, eine für solche oder noch höhere Drucke hinreichend widerstandsfähige halbdurchlässige Wand zu finden, so sind wir fast stets auf die indirekte Messung des osmotischen Druckes konzentrierter Lösungen angewiesen.

Die Berechnung dieser Größe liefert uns den Arbeitsaufwand, dessen wir behufs Trennung der beiden Komponenten des Gemisches, wie wir eine konzentrierte Lösung ja auch bezeichnen können, benötigen, eine Aufgabe, die wir S. 119 bereits allgemein betrachtet haben. Die im nachfolgenden auszuführenden Rechnungen sind also wesentlich eine spezielle Anwendung der dort entwickelten Prinzipien, jedoch mit Berücksichtigung der Erfahrungen, die wir bei der Betrachtung einer besonderen Art von Gemischen, nämlich der verdünnten Lösungen, gemacht haben.

Aus der Betrachtung der isothermen Destillation fanden wir für den osmotischen Druck S. 145 Gleichung (4)

$$P = \frac{S}{M_0} R T \ln \frac{p}{p'}$$

oder

$$P \frac{M_0}{S} = R T \ln \frac{p}{p'};$$

in letzterer Gleichung steht links die osmotische, rechts die bei isothermer Destillation aufzuwendende Arbeit; die Gleichheit beider Größen bleibt nach dem zweiten Hauptsatz Gleichung (c) S. 21 in allen Fällen bestehen.

Nun ist der Ausdruck der bei der isothermen Destillation zu leistenden Arbeit auch für beliebig konzentrierte Gemische anwendbar (S. 120), wenn nur für den Dampf des Lösungsmittels die Gasgesetze gelten und die Differenz der spezifischen Volumina von Lösungsmittel und Lösung gegen dasjenige des gesättigten Dampfes zu vernachlässigen ist. Von diesen beiden Bedingungen wird letztere wohl immer zutreffen und, wenn erstere nicht erfüllt ist, so läßt sich dem leicht Rechnung tragen, wenn man nur die Zustandsgleichung des Dampfes kennt.

Die osmotische Arbeit andererseits ist auch bei beliebig konzentrierten Lösungen gleich dem osmotischen Druck mal dem Volum, um welches der Stempel gesenkt werden muß, damit 1 Mol des Lösungsmittels herausgepreßt wird; aber es braucht dies Volum nicht notwendig, wie es bei verdünnten Lösungen der Fall ist, dem Volumen des herausgepreßten Lösungsmittels genau gleich zu sein. Diese Bedingung ist offenbar nur dann erfüllt, wenn bei Zusatz einer kleinen Menge reinen Lösungsmittels zur Lösung das Volum der letzteren um dasjenige der zugesetzten Menge Lösungsmittel ansteigt, d. h. bei dieser Vermischung weder Kontraktion noch Dilatation stattfindet. Doch dürfte diese Voraussetzung auch bei starken Konzentrationen fast immer zulässig sein.

Fügen wir z. B. zu 100 g einer 50prozentigen wässerigen Zuckerlösung 2 g reines Wasser, so erhalten wir eine  $\frac{50}{1,02} = 49,02$ prozentige Lösung; das spezifische Gewicht der ersten beträgt bei  $17,5^{\circ}$  1,2320  $S$ , der zweiten 1,2275  $S$ , wenn  $S$  dasjenige des reinen Wassers bei der gleichen Temperatur bezeichnet. Die Volumzunahme beträgt

$$\frac{100 + 2}{1,2275 S} - \frac{100}{1,2320 S} = \frac{1,987}{S},$$

während sie  $\frac{2}{S}$  betragen sollte, wenn keine Kontraktion stattfände. Die Berechnung einer Anzahl ähnlicher Beispiele zeigt, daß die Anwendung der Gleichung (3) S. 145

$$d v = -\frac{M_0}{S} d x$$

selbst bei 20- bis 30prozentigen Lösungen meistens weniger als 1 Prozent Fehler mit sich bringt. — Auch die Berücksichtigung des Umstandes, daß es sich streng genommen um die Vermischung einer komprimierten (weil innerhalb der osmotischen Zelle befindlichen) Lösung und eines nicht komprimierten Lösungsmittels handelt, kann hieran nur wenig ändern, weil die Kompressibilität von Flüssigkeiten immerhin sehr geringfügig ist. Uebrigens soll im folgenden, um unnötige Komplikationen zu vermeiden, die sachlich unbedenkliche Voraussetzung eingeführt werden, daß die Lösung inkompressibel sei.

Bezeichnen wir die somit auch für beliebig konzentrierte Lösungen definierte osmotische Arbeit mit II, so haben wir

$$\text{II} = P \frac{M}{S} (1 + \varepsilon), \quad \dots \dots \dots (1)$$

worin  $\varepsilon$  die relative Volumzunahme beim Vermischen von 1 Mol Lösungsmittel mit einer großen Menge (unter dem Druck  $P$  befindlicher) Lösung, also eine meistens zu vernachlässigende Größe bedeutet; ferner ist

$$\text{II} = R T \ln \frac{p}{p'} \quad \dots \dots \dots (2)$$

mit den oben erwähnten, ziemlich belanglosen Einschränkungen.

Der zweite Hauptsatz, Gleichung (e) S. 25, liefert

$$\text{II} - q = T \frac{d \text{II}}{d T}, \quad \dots \dots \dots (3)$$

worin  $q$  die Wärmeentwicklung beim Hinzufügen von 1 Mol Lösungs-

mittel zu einer großen Menge der betrachteten Lösung bedeutet. Aus (2) und (3) folgt die schon S. 122 erhaltene Relation

$$q = - R T^2 \frac{\partial \ln \frac{p}{p'}}{\partial T} \dots \dots \dots (4)$$

wo auch die Bedeutung von

$$q = \frac{\partial Q(x)}{\partial x}$$

näher besprochen ist. Wenn  $q = 0$  ist, ist  $\ln \frac{p}{p'}$  von  $T$  unabhängig, II also nach (2) auch bei konzentrierten Lösungen der absoluten Temperatur proportional.

Auch die genauere Berechnung der osmotischen Arbeit aus der Gefrierpunktserniedrigung konzentrierter Lösungen bietet keine besonderen Schwierigkeiten.

Behufs strengerer Integration der Gleichungen (8) S. 148 setzen wir, wie S. 70

$$\lambda = \lambda_0 - (C_1 - C_p) T \dots \dots \dots (5)$$

und entsprechend für die Sublimationswärme  $\sigma$

$$\sigma = \sigma_0 - (C_2 - C_p) T \dots \dots \dots (6)$$

worin  $C_1$  und  $C_2$  die Molekularwärmen des flüssigen und des festen Lösungsmittels bedeuten. Die Integrale werden (vgl. S. 70)

$$\ln p = - \frac{\lambda_0}{R T} - \frac{C_1 - C_p}{R} \ln T + \mathfrak{C}_1 \dots \dots \dots (7)$$

$$\ln p' = - \frac{\sigma_0}{R T} - \frac{C_2 - C_p}{R} \ln T + \mathfrak{C}_2 \dots \dots \dots (8)$$

Zur Bestimmung der Integrationskonstanten  $\mathfrak{C}_1$  und  $\mathfrak{C}_2$  beachten wir wieder, wie S. 148, daß bei  $T_0$

$$p' = p = p_0,$$

und somit

$$\ln p_0 = - \frac{\lambda_0}{R T_0} - \frac{C_1 - C_p}{R} \ln T_0 + \mathfrak{C}_1 \dots \dots \dots (9)$$

$$\ln p_0 = - \frac{\sigma_0}{R T_0} - \frac{C_2 - C_p}{R} \ln T_0 + \mathfrak{C}_2 \dots \dots \dots (10)$$

(7) - (8) - (9) + (10) liefert

$$\ln \frac{p}{p'} = \frac{\sigma_0 - \lambda_0}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right] + \frac{C_1 - C_2}{R} \ln \frac{T_0}{T} \dots \dots \dots (11)$$

Setzen wir, wie S. 146,  $t = T_0 - T$  und entwickeln

$$\ln \frac{T_0}{T} = \ln \left( 1 + \frac{t}{T} \right) = \frac{t}{T} - \frac{t^2}{2 T^2} + \frac{t^3}{3 T^3}$$

in eine Reihe, die wir mit dem dritten Gliede abbrechen, so nimmt (11) die Form an

$$\ln \frac{p}{p'} = \frac{t}{R} \left[ \frac{\sigma_0 - \lambda_0 + (C_1 - C_2) T_0}{T_0 T} - \frac{C_1 - C_2}{2} \frac{t}{T^2} + \frac{C_1 - C_2}{3} \frac{t^2}{T^3} \right] \dots (12)$$

Nun ist aber

$$\sigma_0 - \lambda_0 + (C_1 - C_2) T_0 = \rho,$$

worin  $\rho$  die Differenz von molekularer Sublimationswärme und Verdampfungswärme bei  $T_0$ , also nach S. 81 die Schmelzwärme bei der Schmelztemperatur des Lösungsmittels bedeutet; somit wird (12)

$$\ln \frac{p}{p'} = \frac{t}{R} \left[ \frac{\rho}{T_0 T} - \frac{C_1 - C_2}{2} \frac{t}{T^2} + \frac{C_1 - C_2}{3} \frac{t^2}{T^3} \right] \dots \dots (13)$$

und die osmotische Arbeit bei der Temperatur  $T$  des Gefrierpunktes der Lösung

$$\Pi = RT \ln \frac{p}{p'} = t \left[ \frac{\rho}{T_0} - \frac{C_1 - C_2}{2} \frac{t}{T} + \frac{C_1 - C_2}{3} \frac{t^2}{T^2} \right] \dots (14)$$

Wünschen wir die osmotischen Arbeiten, die wir nach (14) für die mit den Konzentrationen wechselnden Gefriertemperaturen erhalten, sämtlich auf die gleiche Temperatur, etwa den Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels  $T_0$ , zu beziehen, so können wir dies leicht mit Hilfe der Gleichung (4) ausführen, deren Integral

$$\ln \frac{p}{p'} = \frac{q}{RT} + \text{konst.} \dots (15)$$

liefert; denn da es sich nur um eine Korrektion handelt, so können wir  $q$  mit hinreichender Genauigkeit als konstant ansehen. Für  $T_0$  wird (15)

$$\left( \ln \frac{p}{p'} \right)_{T_0} = \frac{q}{RT_0} + \text{konst.} \dots (16)$$

(13) — (15) + (16) gibt

$$\left( \ln \frac{p}{p'} \right)_{T_0} = \frac{t}{R} \left[ \frac{\rho - q}{T_0 T} - \frac{C_1 - C_2}{2} \frac{t}{T^2} + \frac{C_1 - C_2}{3} \frac{t^2}{T^3} \right]$$

und die osmotische Arbeit für die Temperatur  $T_0$  folgt

$$\Pi_0 = RT_0 \left( \ln \frac{p}{p'} \right)_{T_0} = t \left[ \frac{\rho - q}{T} - \frac{C_1 - C_2}{2} T_0 \frac{t}{T^2} + \frac{C_1 - C_2}{3} T_0 \frac{t^2}{T^3} \right] (17)$$

Diese Formel erhielt Dieterici (Wied. Ann. 52. 263 [1894]), der ebenfalls an einer Anzahl Beispiele nachwies, daß die nach Gleichung (2) und (17) berechneten osmotischen Arbeiten sehr gut miteinander stimmen; zur gleichen Formel gelangte auch unabhängig Th. Ewan (Zeitschr. physik. Chem. 14. 409 [1894]), der außerdem noch bei der Integration von Gleichung (4) die Veränderlichkeit von  $q$  mit der Temperatur berücksichtigte und so zu einem in praxi allerdings wohl fast stets belanglosen Korrektionsgliede gelangte, das die spezifischen Wärmen von Lösungsmittel und Lösung enthält. Wir wollen uns von der Brauchbarkeit der Gleichung (17) an dem Beispiel einiger Chlorkaliumlösungen überzeugen, deren Dampfspannungen (Dieterici, Wied. Ann. 42. 513 [1891]; 50. 47 [1893]) und deren Gefrierpunkte (Roloff, Zeitschr. physik. Chem. 18. 572 [1895]) sehr genau gemessen worden sind. Es bedeuten in der folgenden Tabelle  $m$  die Anzahl  $g$  auf 100 g Lösungsmittel; ferner  $t$  die Gefrierpunktserniedrigungen,  $q$  die Verdünnungswärmen,  $p'$  die Dampfspannungen der Lösungen bei  $0^\circ$ ;  $p$ , die Dampfspannung des reinen Wassers bei der gleichen Temperatur, beträgt 4,620 mm.

$m$	$t$	$q$	$p'$	$\Pi_0$	
				ber. <sub>1</sub>	ber. <sub>2</sub>
0	0	0	4,620	—	—
3,72	1,667	— 1,63	4,546	8,80	8,72
7,45	3,284	— 5,96	4,472	27,55	27,62
14,90	6,53	— 19,5	4,326	35,18	35,60
22,35	9,69	— 34,3	4,190	52,64	52,96

Unter ber.<sub>1</sub> sind in der vorletzten Kolonne die nach Gleichung (17) berechneten Werte angeführt, wobei gesetzt ist

$$T_0 = 273, \quad \rho = 18 \cdot 80,3 = 1445, \quad C_2 - C_1 = 18 \cdot 0,475 = 8,55;$$

unter ber.<sub>2</sub> befinden sich die nach Gleichung (2) berechneten Werte, wobei  $R$  nach S. 56 zu 1,985 angenommen ist. Wir erhalten so beide Male die osmotischen Arbeiten in gewöhnlichen Kalorien ausgedrückt; die Uebereinstimmung ist sehr befriedigend.

**Ideale konzentrierte Lösungen.** Es liegt nahe, die Werte der Aenderung der gesamten Energie mit denen der freien Energie, oder,



mit anderen Worten, die Wärmeentwicklung mit der osmotischen Arbeit konzentrierter Lösungen zu vergleichen.

Transportieren wir 1 Mol Wasser aus einer Lösung I zu einer Lösung II, so beträgt die Wärmeentwicklung

$$\left(\frac{\partial Q(n)}{\partial n}\right)_{n=n_2} - \left(\frac{\partial Q(n)}{\partial n}\right)_{n=n_1} \dots \dots \dots (1)$$

wenn in I  $n_1$ , in II  $n_2$  Mol Wasser auf 1 Mol des gelösten Stoffes kommen.

Die osmotische Arbeit beträgt nach Gleichung (2) S. 168

$$II = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \dots \dots \dots (2)$$

wenn  $p_1$  und  $p_2$  die Dampfdrucke beider Lösungen bedeuten.

Der Vergleich lehrt, daß es konzentrierte Lösungen gibt, bei denen beide Größen voneinander sehr wenig verschieden sind, und da wir sofort sehen werden, daß solche Lösungen in vieler Hinsicht ein auffallend einfaches Verhalten zeigen, so kann man sie passend als „ideale konzentrierte Lösungen“ bezeichnen<sup>1)</sup>.

Beispielsweise betrachten wir als Lösung I und II Schwefelsäuregemische, die auf 1 Mol  $H_2SO_4$  29,2 bzw. 4,76 Mole  $H_2O$  enthalten. Für diese beiden Lösungen berechnet sich mit Hilfe der Gleichung S. 119

$$Q(n) = \frac{17860 n}{n + 1,8}, \quad \frac{\partial Q(n)}{\partial n} = \frac{32150}{(n + 1,8)^2}$$

für den Ausdruck (1)

$$747,0 - 33,5 = 713,5 \text{ cal.},$$

während sich aus (2) für

$$II = 1,985 \cdot 273 \ln \frac{4,284}{1,206} = 688,5 \text{ cal.}$$

ergibt, indem man nach Dieterici<sup>2)</sup>  $p_1 = 4,284$ ,  $p_2 = 1,206$  mm bei  $0^\circ$  ( $T = 273$ ) setzt; beide Werte sind wohl innerhalb der Beobachtungsfehler identisch.

$n$	$p$	$1252 \log \frac{p_1}{p_2}$	$\frac{\partial Q(n)}{\partial n}$	$\left(\frac{\partial Q(n)}{\partial n}\right)_{n=n_2} - \left(\frac{\partial Q(n)}{\partial n}\right)_{n=n_1}$
$\infty$	4,620		0	
		10,1		3,96
91,6	4,535	31,0	3,96	
		31,0		29,5
29,2	4,284	85,2	33,48	
		85,2		85,1
14,66	3,664	117,6	118,6	
		117,6		116,9
9,93	2,952	307,1	235,5	
		307,1		308,5
5,89	1,679	180,6	544,0	
		180,6		202,0
4,76	1,206	1080	746,0	
		1080		1082,0
2,40	0,164		1828,0	

<sup>1)</sup> W. NERNST, Wied. Ann. 53. 57 (1894).

<sup>2)</sup> Wied. Ann. 50. 47 (1893).

In vorhergehender Tabelle ist die gleiche Rechnung für eine Anzahl Schwefelsäurelösungen durchgeführt.

In der dritten Kolumne befindet sich die osmotische Arbeit, in der letzten die entsprechende Wärmeentwicklung, beide Größen bezogen auf die beiden Lösungen, zwischen denen sie verzeichnet sind. Der Vergleich dieser beiden Kolumnen lehrt, daß wir uns annähernd bereits mit der Lösung  $n = 91,6$  im Bereiche idealer konzentrierter Lösungen befinden; die Uebereinstimmung der Zahlen im Intervall von 91,6 bis 2,40 ist sehr auffällig, die Abweichungen sind so regellos, daß sie möglicherweise größtenteils auf Beobachtungsfehlern beruhen<sup>1)</sup>.

Bei einer sorgfältigen Wiederholung der Messungen *Thomsons* nach verfeinerten Methoden fand *G. Rümelin* (*Zeitschr. physik. Chem.* 58. 449 [1907]), daß die *Thomson'sche* Formel für  $Q(n)$  im Gebiete  $n > 10$  ungenau wird; es gilt daselbst

$$\frac{\partial Q(n)}{\partial n} = -\frac{558}{n} + \frac{28120}{n^2}.$$

*Rümelin* gelangt somit zu folgender Tabelle:

$n$	$\frac{\partial Q(n)}{\partial n}$	Diff.	$RT \ln \frac{p_1}{p_2}$
3,35	1279,0	—	—
10,10	222,0	1057,0	1002,0
16,38	71,2	150,8	143,8
20,94	33,8	37,4	35,7
31,8	10,9	22,9	25,5

Diese von mir veranlaßte erneute Prüfung der Frage, inwieweit Schwefelsäuregemische das Verhalten idealer konzentrierter Lösungen zeigen, ändert also nichts Wesentliches, außer daß das Gebiet dieses Verhaltens sich nur bis etwa  $n = 30$  bis 40 erstreckt.

Obwohl also das Verhalten der Schwefelsäure durch meine Berechnung und durch die Arbeit meines Schülers *Rümelin* als vollkommen geklärt anzusehen ist, so hat *J. N. Brönsted* sich zu wiederholten Kritiken veranlaßt gesehen, die von mir wohl als in jeder Hinsicht überflüssig und mißverständlich zurückgewiesen wurden (vgl. darüber z. B. *Brönsted*, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 20. 151; *Nernst* *ibid.* 20. 153 [1914]). Wenn der gleiche Autor (*ibid.* 20. 278; vgl. auch *Eucken* *ibid.* 20. 279) behauptet, daß die Beziehung (vgl. auch l. c. S. 152)

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial n}\right)_{n=n_1} - \left(\frac{\partial Q}{\partial n}\right)_{n=n_2} = A_1 - A_2 \dots \dots \dots (I)$$

durch die folgende

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial n^2} = \frac{\partial A}{\partial n} \dots \dots \dots (II)$$

ersetzt werden muß, so ist nunmehr unsere Meinungsdivergenz auf eine so einfache Formel gebracht, daß selbst jeder Anfänger sich davon überzeugen kann, daß *Brönsted* die so einfache Theorie der konzentrierten Lösungen, die mit zur Aufstellung meines Wärmesatzes führte, immer noch nicht begriffen hat. Denn, worauf es mir allein ankam, war ja eben der Nachweis, daß für ein endliches Intervall, wie es Gleichung (I) ausdrückt, nicht nur für einen singulären Punkt, was Gleichung (II) zunächst aussagt, die Gleichheit von Aenderung der gesamten

<sup>1)</sup> Die neuen Zahlen von *Dieterici* stimmen erheblich besser als die älteren Spannkraftmessungen *Regnault's*, die ich in meiner oben erwähnten Arbeit zur Berechnung benutzte.

und Aenderung der freien Energie zutrifft; gilt aber (II) für ein endliches Intervall, so geht sie durch Integration in (I) über. Die Kritik Brönstedts an meiner Darstellung der Theorie der idealen Lösungen in den früheren Auflagen dieses Werkes konnte mich also nicht veranlassen, irgend etwas zu ändern.

In der S. 134 zitierten Monographie hat J. R. K a t z (S. 132) unter Benutzung der kalorimetrischen Messungen T h o m s e n s und eigener Dampfspannungsmessungen für Orthophosphorsäure folgende Tabelle gegeben:

$n$	$\left(\frac{\partial Q}{\partial n}\right)_{n=n_1}$	$-\left(\frac{\partial Q}{\partial n}\right)_{n=n_2}$	$RT \ln \frac{p_1}{p_2}$
0,032		55	53
0,157		30	25
0,312		16	15
0,484		10	10
0,702		8	7
1,087			

Also auch hier existiert ein Gebiet der idealen konzentrierten Lösungen.

Aehnlich also wie bei idealen verdünnten Lösungen mit Hilfe des osmotischen Druckes sich die Erscheinungen der Dampfspannungserniedrigung und demgemäß auch diejenigen der Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung berechnen lassen, so ist dasselbe für die idealen konzentrierten Lösungen mit Hilfe der Verdünnungswärme ermöglicht. In beiden idealen Grenzfällen liegen die Verhältnisse deshalb so einfach, weil bei der Vermischung idealer verdünnter Lösungen in der Fundamentalformel (e) S. 25

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

$U$  neben  $A$  zu vernachlässigen, bei der Vermischung idealer konzentrierter Lösungen hingegen  $A$  und  $U$  gleichzusetzen sind (vgl. auch S. 42).

Da nun offenbar die beiden identischen Beziehungen

$$\frac{dA}{dT} = 0 \text{ und } A = U$$

nicht nur für einen singulären Punkt, sondern über ein längeres Temperaturintervall Gültigkeit haben, so muß auch

$$\frac{dU}{dT} = 0$$

sein, d. h. die bei der Vermischung zweier idealer konzentrierter Lösungen entwickelte Wärme ist von der Temperatur unabhängig.

Das prinzipiell Wichtige der vorstehenden Betrachtungen liegt meines Erachtens darin, daß hier nach der S. 42 durchgeführten thermodynamischen Systematik der Fall 1, der im Grunde der denkbar einfachste ist, realisiert erscheint; gewisse konzentrierte Gemische verhalten sich also tatsächlich noch übersichtlicher als Gase oder ideale verdünnte Lösungen. Indem ich nach anderen Fällen suchte, in denen ein gleich einfaches Verhalten statthätte, wurde ich zur Aufstellung des neuen Wärmesatzes geführt.

Nach den bisherigen, allerdings noch wenig zahlreichen Erfahrungen scheinen die Lösungen mit beträchtlicher Verdünnungs-

wärme das Verhalten idealer konzentrierter Lösungen zu besitzen. — Ganz analoge Rechnungen, wie wir sie oben für die isotherme Destillation der einen Komponente ( $\text{H}_2\text{O}$ ) durchgeführt haben, lassen sich natürlich auch für die zweite ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) anstellen.

Je größer die Verdünnungswärme ist, um so stärker wird nach obigem der Dampfdruck des Wassers mit der Konzentration abnehmen, was sich in der Tat durch viele Beispiele belegen läßt; wenn hier die Anziehungskräfte bei dem Vorgang der Vermischung auch nicht die allein ausschlaggebenden sind, so spielt die von ihnen geleistete Arbeit neben der kinetischen Energie doch bereits eine bedeutende Rolle.

**Feste Lösungen.** Bereits S. 124 haben wir gesehen, daß im festen Aggregatzustande befindliche Gemische, die kein bloßes mechanisches Gemenge bilden, sondern durch gegenseitige molekulare Durchdringung der Komponenten entstanden sind, den flüssigen in vieler Hinsicht vergleichbar sind. Es drängt sich die Vermutung auf, daß das Verhalten fester, ähnlich wie das flüssiger Gemische besonders einfach in dem Falle sein wird, wo von den Komponenten eine im großen Ueberschusse vorhanden ist, wo wir also eine „verdünnte feste Lösung“ vor uns haben.

Die Erfahrung scheint diese Erwartungen wenigstens teilweise zu erfüllen; es hat v a n't H o f f<sup>1)</sup> nachzuweisen gesucht, daß man von einem osmotischen Drucke in fester Lösung befindlicher Substanzen sprechen darf, welcher dem der flüssigen Lösung analog ist und sogar den gleichen Gesetzen gehorcht.

Eine Aussicht freilich auf eine direkte Messung mittels halbdurchlässiger Wände bietet sich nicht, weil ihre Realisierbarkeit für ein starres System so gut wie unmöglich sein dürfte; wohl aber ist zu hoffen, auf indirekten Wegen zu einer Messung jener merkwürdigen Druckgrößen zu gelangen. Schon die Fähigkeit gewisser in festen Systemen gelöster Stoffe, sich durch Diffusion zu verbreiten, spricht deutlich für eine ihnen innewohnende Expansivkraft, die als eine dem osmotischen Drucke vergleichbare anzusehen ist.

Auf das Diffusionsvermögen fester Körper lassen nämlich mehrere Tatsachen schließen; in Platin oder Palladium gelöster Wasserstoff verbreitet sich allmählich durch das ganze Metall, wie schon längere Zeit bekannt ist; einen sehr deutlichen Fall beobachteten Bellati und Lussana<sup>2)</sup>, die in mannigfach abgeänderter Versuchsanordnung zum gleichen Resultat gelangten, daß naszierender Wasserstoff Eisen bei gewöhnlicher Temperatur verhältnismäßig leicht zu durchdringen imstande sei. Ein Barometer wurde z. B. oben durch eine aufgesetzte Eisenplatte verschlossen und durch Aufkitten eines Glasringes ein Voltmeter hergestellt, dessen Boden und gleichzeitig Kathode die Eisenplatte bildete; alsbald fiel das Quecksilber im Barometer, indem der auf der oberen Seite der Eisenplatte elektrolytisch entwickelte Wasserstoff in die Barometer-

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 5. 322 (1890).

<sup>2)</sup> Atti R. Ist. Veneto (7) 1. 1173 (1890); referiert Zeitschr. physik. Chem. 7. 229 (1891).

leere diffundierte. Es dringt Kohlenstoff in heißes Eisen ein und vermag Porzellantiegel zu durchwandern; ferner beobachtete Roberts Austen<sup>1)</sup>, daß Gold bei 251°, also 75° unter dem Schmelzpunkt des Bleies, deutlich in letzteres Metall diffundierte und daß auch bei Zimmertemperatur innerhalb einiger Jahre eine nachweisbare Diffusion erfolgte.

Auch spricht die Beobachtung, daß viele feste Stoffe elektrolytisch leiten, für die Möglichkeit der Diffusion fester Stoffe, weil, wie wir später sehen werden, Ionentransport und Diffusionsvermögen im engsten Zusammenhange stehen. Es ist jedoch zu bemerken, daß in anderen Fällen auch nicht die geringsten Anzeichen von Diffusion im festen Aggregatzustande auftreten. So kennt man in der Petrographie das Auftreten scharf abgegrenzter Partien in einem homogenen Kristall, die eine andere Färbung zeigen als die unmittelbar benachbarten Teile; in Jahrmillionen hat hier also kein irgendwie merklicher Ausgleich durch Diffusion stattgefunden, obwohl der färbende Bestandteil offenbar als in fester Lösung befindlich angesehen werden muß. Nimmt man hier die Existenz eines osmotischen Druckes an, so müßten die gelösten Moleküle bei ihrer Verschiebung im Lösungsmittel ganz ungeheure Reibungswiderstände erfahren, oder, was wahrscheinlicher ist, durch den chemischen Valenzen analoge Anziehungskräfte an ihre Ruhelage gebunden sein.

Wenn man eine flüssige Lösung zum Gefrieren bringt, so scheidet sich bekanntlich in der Regel das Lösungsmittel in reinem Zustande aus; für diesen Fall gelten die Raoult-van't Hoff'schen Formeln. In einigen Fällen beobachtet man aber erheblich kleinere Gefrierpunktniedrigungen, als sich aus dem Molekulargehalt an gelöster Substanz nach den erwähnten Formeln berechnet; in der Regel erklärt sich dies aus einer Polymerisation (z. B. Bildung von Doppelmolekülen) der gelösten Substanz. Aber es gibt Fälle, in denen eine solche Erklärung höchst unwahrscheinlich oder gar unzulässig ist, und hier hat sich im Sinne der von van't Hoff (l. c.) zuerst geäußerten Vermutung herausgestellt, daß nicht das reine Lösungsmittel, sondern ein Gemisch von festem Lösungsmittel und gelöster Substanz auskristallisiert.

Daß unter solchen Umständen eine zu kleine Gefrierpunktniedrigung resultieren muß, ist leicht einzusehen. Nach den Betrachtungen von S. 127 muß der Gefrierpunkt jedes Gemisches bei immer weiter fortgesetztem Ausfrieren sinken, und nur wenn der ausgefrorene Bestandteil die gleiche Zusammensetzung besitzt wie der zurückbleibende flüssige, erstarrt die ganze Flüssigkeit bei konstant bleibender Temperatur. Enthält also das ausgefrorene Gemisch mehr an gelöster Substanz als die zurückbleibende Lösung, so wird letztere durch das Ausfrieren verdünnt, d. h. in diesem Falle muß der Gefrierpunkt mit zunehmender Konzentration an gelöster Substanz sogar ansteigen; enthält das ausgefrorene Gemisch weniger an gelöster Substanz als die zurückbleibende Lösung, so muß der Gefrierpunkt mit zunehmender Konzentration zwar sinken, jedoch offen-

<sup>1)</sup> Proc. Royal Soc. London 67. 101 (1900).

bar weniger rasch, als wenn reines Lösungsmittel ausfriert, d. h. die Gefrierpunktserniedrigungen erscheinen verkleinert.

Wenden wir auf die ausgeschiedene feste Lösung nach van't Hoff die Gesetze des osmotischen Druckes an, so muß die Dampfspannung des festen Lösungsmittels durch Aufnahme gelöster Substanz verkleinert werden. Wird nun durch Zusatz gelöster Substanz die Dampfspannung des flüssigen und des festen Lösungsmittels gleich stark erniedrigt, so muß der Gefrierpunkt offenbar un geändert bleiben, weil dieser Punkt ja eben durch die Gleichheit der Dampfspannung des Lösungsmittels in beiden Aggregatzuständen charakterisiert ist. Der Gefrierpunkt muß steigen, wenn die Dampfspannung des festen Lösungsmittels durch die Aufnahme gelöster Substanz stärker erniedrigt wird als diejenige des flüssigen Lösungsmittels, und sinken im entgegengesetzten Falle. — Leicht übersichtlich werden die hier obwaltenden Verhältnisse, wenn man sich in Fig. 15, S. 148 den Dampfdruck der festen Lösung einträgt, der eine unterhalb derjenigen des reinen festen Lösungsmittels und ihr parallel laufende Kurve darstellt.

Es hat sich, wie erwähnt, in der Tat herausgestellt, daß einige abnorm kleine Gefrierpunktserniedrigungen durch ein Mitauskristallisieren gelöster Substanz verursacht sind. So friert nach van Bijlert<sup>1)</sup> aus Lösungen von Thiophen in Benzol eine feste Lösung aus, deren Gehalt nach Beckmann<sup>2)</sup> ziemlich unabhängig von der Konzentration das 0,42fache desjenigen der flüssigen Lösung beträgt; es besteht also für die Verteilung des Thiophens zwischen dem flüssigen und dem festen Lösungsmittel ein ziemlich konstantes Teilungsverhältnis. Bei Lösungen von Antimon in Zinn und von  $\beta$ -Naphthol in Naphthalin, in welchen Fällen sogar Zusatz des zu lösenden Stoffes den Gefrierpunkt erhöht, fand van Bijlert im Sinne der obigen Betrachtungen, daß die auskristallisierende feste Lösung einen größeren Prozentgehalt an gelöster Substanz besitzt als die zurückbleibende flüssige. Ferner fanden Beckmann und Stock<sup>3)</sup>, daß Jod, welches in Benzol abnorm niedrige Gefrierpunktserniedrigungen liefert, sich ebenfalls zwischen festem und flüssigem Lösungsmittel verteilt, und zwar, wie Thiophen, mit einem ziemlich konstanten Teilungsverhältnis. Sehr eingehende Untersuchungen über das Mitauskristallisieren gelöster Substanz verdankt man ferner Ferratini und Garelli<sup>4)</sup>, die sich besonders mit zyklisch gebauten organischen Stoffen beschäftigten, und ferner Brunni<sup>5)</sup> und seinen Schülern.

Das bisherige Beobachtungsmaterial spricht nicht dafür, daß der osmotische Druck verdünnter fester Lösungen nach den Gasgesetzen berechenbar ist (vgl. auch Buch II, Kap. 3, Abschnitt „Molekulargewicht fester Stoffe“).

Es ist zu Vorstehendem zu bemerken, daß Küster (Zeitschr. physik. Chem. 17. 367 [1895]) den, wie es scheint, wohl begründeten Standpunkt vertritt, daß zwischen festen Lösungen und isomorphen Gemischen (S. 115) wohl zu unter-

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 8. 343 (1891).

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 22. 609 (1897).

<sup>3)</sup> Ibid. 17. 107 (1895).

<sup>4)</sup> Ibid. 13. 7 (1894), mitgeteilt von Ciamician; vgl. ferner Garelli, Gazz. chim. 23. 354; 24. 229 (1894).

<sup>5)</sup> Veröffentlicht in den letzten Jahrgängen der Gazz. chim.

scheiden sei. Nur in den ersteren wäre hiernach eine Diffusion der gelösten Substanzen möglich, während in den letzteren die Moleküle der beigemengten Substanz an dem Aufbau des Kristalls beteiligt und daher an feste Gleichgewichtslagen durch die Kräfte, welche die Orientierung der Kristallmoleküle bedingen, gebunden seien. — Ferner ist beachtenswert eine von Bodländer geäußerte Vermutung, wonach bei der Bildung fester Lösungen, wie z. B. bei der Ausscheidung von mit Jod versetzten Benzolkristallen, Adsorptionserscheinungen eine maßgebende Rolle spielen können (vgl. hierzu, wie zur Theorie der festen Lösungen überhaupt, Bodländer, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Beilage-Band 12, S. 25, 1898).

## Zweites Buch.

# Atom und Molekül.

### I. Kapitel.

## Atomtheorie.

**Verbindungs- und Atomgewicht.** Die Frage, ob eine chemisch wohldefinierte Substanz ein Element oder eine Verbindung verschiedener Elemente repräsentiert, und wieviel im letzten Falle von jedem Elemente in der Gewichtseinheit der Verbindung enthalten ist, bietet ein Problem rein experimenteller Natur, welches sich im gegebenen Falle ohne Zuziehung theoretischer Spekulationen mittels des Rüstzeuges der chemisch-analytischen Methoden mit mehr oder weniger großer Sicherheit und Genauigkeit beantworten läßt. Die Elementaranalyse einer Verbindung gehört ja zu den häufigsten Operationen des Laboratoriums, und ein Eingehen auf die rein chemischen Methoden der Forschung liegt außerhalb des Rahmens dieses Werkes.

Ganz anders liegt die Frage in betreff des Zahlenverhältnisses der Atome, die das Molekül der Verbindung bilden. Um hierauf eine Antwort zu geben, bedarf man neben der Kenntnis der durch das Experiment unmittelbar zu erlangenden Verbindungsgewichte noch derjenigen der relativen Gewichte der Atome, welche zur betreffenden Verbindung zusammengetreten sind, und diese Kenntnis läßt sich ohne neue theoretische Einblicke nicht erhalten. Aus den S. 39 dargelegten Prinzipien der Atomtheorie folgt zwar, daß die Atom- und Verbindungsgewichte in einfachen rationalen Zahlenverhältnissen stehen; aber die Größe dieser Zahlenverhältnisse blieb zunächst unbestimmt. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die theoretischen Betrachtungen zu einem sicheren Resultate geführt haben, steigt nun natürlich außerordentlich, sobald man auf ganz verschiedenen Wegen zu dem gleichen Ergebnis kommt. Bei der Frage nach den relativen Atomgewichten der Elemente ist das nun in solchem Maße der Fall gewesen, daß über ihre Richtigkeit heute bereits nicht mehr diskutiert wird; um so lehrreicher ist die Betrachtung der verschiedenen Pfade, auf denen man, allerdings nicht ohne vielfach auf Irrwege geraten zu sein, schließlich zu dem gewünschten Endziele gelangte.

Wenn man eine empirisch gefundene Tatsache durch eine Hypothese



erklären will, wie wir hier zur Veranschaulichung des Gesetzes der konstanten und multiplen Proportionen die atomistische Hypothese zu Hilfe nehmen, so darf als leitendes Prinzip der rationellen Naturforschung nicht dasjenige übersehen werden, welches unter den möglichen Erklärungsweisen die einfachste zu wählen fordert. Von diesem darf man erst dann abgehen, wenn weitere Erfahrungstatsachen uns zwingen, zu komplizierteren Auffassungen zu greifen. So verfuhr denn auch Dalton (1808), als er die erste Atomgewichtstabelle<sup>1)</sup> aufstellte; bei denjenigen Verbindungen, die nur aus zwei Elementen bestehen, ist offenbar die Annahme am einfachsten, daß die gleiche Anzahl von Atomen zur Verbindung sich vereinigt, daß also z. B. bei der Bildung des Kohlenoxyds gleich viel Sauerstoff- wie Kohlenstoffatome, bei der Bildung des Wassers gleich viel Sauerstoff- wie Wasserstoffatome usw. zusammengetreten sind. Auf diese Weise suchte Dalton sich die Kenntnis der relativen Atomgewichte der wichtigsten Elemente zu verschaffen, und in derselben Weise weitergehend dann auch die Zahl der Atome in aus mehr als zwei Elementen bestehenden Verbindungen festzusetzen, um so ein in sich abgeschlossenes System der Atomgewichte zu erlangen.

Allein dasselbe war keineswegs frei von Willkür aufgestellt; denn mit gleichem Rechte, wie das Kohlenoxyd als aus gleicher Anzahl Atome Kohlenstoff und Sauerstoff, die Kohlensäure hingegen als aus der doppelten Anzahl Atome Sauerstoff wie Kohlenstoff bestehend angesehen wurde, hätte Dalton auch die Kohlensäure als aus ebensoviel Atomen Kohlenstoff wie Sauerstoff und dementsprechend das Kohlenoxyd aus der doppelten Anzahl Atome Kohlenstoff wie Sauerstoff sich entstanden denken und demgemäß die Wahl der Atomgewichte treffen können; daß gerade in diesem Falle seine Wahl eine glückliche war, muß als lediglich zufällig angesehen werden; beim Wasser traf er bekanntlich nicht das Richtige. Es bedurfte der Zuziehung neuer Erfahrungstatsachen und einer Deutung derselben auf Grund eines weiteren Ausbaues der Atomhypothese, um zu einer von Willkür freien Aufstellung der Atomgewichte zu gelangen.

Zur historischen Beurteilung der Fruchtbarkeit atomistischer Anschauungen ist der vor einiger Zeit erbrachte Nachweis von hohem Interesse, daß Dalton nicht zur Erklärung des Gesetzes der konstanten und multiplen Proportionen die Atomtheorie nachträglich hinzugezogen hat, wie man früher annahm, sondern umgekehrt durch molekulartheoretische Betrachtungen zur Entdeckung des Fundamentalsatzes der Chemie geführt worden ist. Vgl. hierzu Roscoe und Harden, Daltons Atomtheorie, übersetzt von G. W. A. Kahlbaum, Leipzig 1898.

**Regel von Avogadro.** Eine solche Erfahrungstatsache wurde in dem Gay-Lussac'schen Gesetze gefunden, wonach die Volumina der Gase, die sich miteinander verbinden, in einem einfachen rationalen Verhältnis stehen, und auch das Volum der entstandenen Verbindung, wenn selbst gasförmig, ein einfaches rationales Zahlenverhältnis zu denen der Bestandteile aufweist. Die theoretische Deutung im Sinne der atomisti-

<sup>1)</sup> Ostwalds Klassiker. Nr. 3. Leipzig 1889.

schen Hypothese erfuhr dies Gesetz durch die von Avogadro<sup>1)</sup> (1811) aufgestellte Hypothese, nach der die verschiedenen einfachen wie zusammengesetzten Gase in der Raumeinheit die gleiche Anzahl Moleküle enthalten (S. 48). Nachdem so durch die Messung der Dampfdichte ein Mittel gewonnen war, um die relativen Molekulargewichte der Stoffe zu ermitteln, bot es keine Schwierigkeit, mit Hinzuziehung des Prinzips der Einfachheit zu einer eindeutigen Bestimmung der Atomgewichte wenigstens derjenigen Elemente zu gelangen, von denen gasförmige Verbindungen in nicht zu geringer Anzahl bekannt waren. Wenn wirklich die Moleküle einer Verbindung im allgemeinen durch Zusammentritt nicht allzu vieler Atome jedes einzelnen Elementes entstanden sind, so kann man mit Sicherheit annehmen, daß unter einer größeren Zahl von Verbindungen eines Elementes, deren Molekulargewicht man aus der Dampfdichte kennen gelernt hat, doch auch solche vorkommen, die in ihrem Molekül nur ein Atom des betreffenden Elementes enthalten. So gelangte man zu dem Schlusse, daß die kleinste Menge eines Elementes, welche in dem Molekül einer Verbindung angetroffen wird, seinem Atomgewicht entspricht.

Aber auch wenn man nur wenige Verbindungen eines Elementes auf die Dampfdichte untersucht und beispielsweise findet, daß im Mol<sup>2)</sup> einer solchen Verbindung die Menge  $1a$ , im Mol einer zweiten die Menge  $3a$ , im Mol einer dritten die Menge  $4a$  vorhanden ist, so wird man nicht im Zweifel sein,  $a$  als das Atomgewicht dieses Elementes anzusprechen. In praxi werden demgemäß, zumal da an weiteren Prüfsteinen kein Mangel herrscht, die Dampfdichtebestimmungen einiger weniger Verbindungen des fraglichen Elementes genügen, um das Atomgewicht als diejenige Gewichtsmenge zu ermitteln, welche, mit ganzen und zwar möglichst kleinen Zahlen multipliziert, die in einem Mol der untersuchten Verbindungen enthaltene Gewichtsmenge des betreffenden Elementes liefert. Streng genommen erhält man auf diesem Wege ja freilich nur eine obere Grenze für das Atomgewicht des Elementes, allein die Sicherheit dafür, daß man in dem so gefundenen nicht ein Multiplum, sondern den gesuchten Wert selber besitzt, wächst natürlich außerordentlich mit der Zahl der untersuchten Verbindungen. So ergab sich, daß in einem Mol der zahlreichen gasförmigen Chlorverbindungen entweder mindestens 35,4 g Chlor, oder ein ganzes Vielfaches davon enthalten war, und ähnlich bei vielen anderen Elementen.

Nach Feststellung des relativen Atomgewichts lieferte die Gasdichtebestimmung eines Elementes die Anzahl der in seinem Moleküle enthaltenen Atome; das Ergebnis, daß keineswegs immer, vielmehr nur bei relativ wenigen der untersuchten Elemente, das Molekül aus nur einem Atom besteht, d. h. Atomgewicht und Molekulargewicht identisch wird, konnte

<sup>1)</sup> Ostwalds Klassiker. Nr. 8. Leipzig 1889.

<sup>2)</sup> Ein Mol ist nach S. 49 diejenige Menge, die enthalten ist in 22 412 Liter des betreffenden Stoffes im Gaszustande, reduziert mit Hilfe der Gasgesetze auf 0° und Atmosphärendruck, nötigenfalls, um äußerste Genauigkeit zu erzielen, auch reduziert auf den idealen Gaszustand.

nur vorübergehende Bedenken erregen; der weitere Ausbau der Valenzlehre lieferte ja alsbald das Resultat, daß gleichartige Atome durch chemische Kräfte ebenso fest aneinander gekettet werden können, wie verschiedenartige.

**Gesetz von Dulong und Petit.** Eine zweite Erfahrungstatsache, ist die von Dulong und Petit (1818) entdeckte Beziehung zwischen dem Atomgewichte und der spezifischen Wärme im festen Aggregatzustande befindlicher Elemente. Bezeichnet man das Produkt von Atomgewicht und spezifischer Wärme als *Atomwärme*, worunter man also diejenige in cal. ausgedrückte Wärmemenge zu verstehen hat, welche man einem g-Atom eines Elementes zuführen muß, um seine Temperatur um  $1^{\circ}$  zu erhöhen, so lautet das Gesetz einfach: Die *Atomwärme* von im festen Aggregatzustande befindlichen Elementen ist annähernd gleich groß, und zwar beträgt sie gegen 6,4. Das Gesetz ist keineswegs streng, denn es entfernt sich besonders bei Elementen von kleinerem Atomgewicht als 35 die Atomwärme beträchtlich von jenem Mittelwerte. Bei den auffallendsten Ausnahmen, Bor [2,6], Kohlenstoff [2 bis 2,8, je nach der Modifikation], Silicium [ca. 4] hat schon H. F. Weber (1875) gezeigt, daß bei diesen Elementen die spezifische Wärme mit der Temperatur stark zunimmt und sich dem vom Dulong-Petitschen Gesetze geforderten Werte nähert<sup>1)</sup>. Ein ziemlich starkes Ansteigen der Atomwärme mit der Temperatur zeigt nach den Messungen von Nilson und Pettersson (1880) auch das Beryllium, welches gleichfalls eine Ausnahme vom Dulong-Petitschen Gesetze macht [Atomwärme = 3,71].

Hiernach hatte man in der spezifischen Wärme eines neuen Elementes ein einfaches und bei Berücksichtigung gewisser Vorsichtsmaßregeln auch hinreichend sicheres Mittel zur Bestimmung seines Atomgewichts; zu beachten war allerdings, daß die spezifische Wärme bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen ist, um sich davon zu überzeugen, ob sie nicht etwa mit der Temperatur zu sehr variiert, daß ferner die Bestimmungen nicht dem Schmelzpunkte zu nahe ausgeführt werden und daß schließlich das Atomgewicht des betreffenden Elementes nicht zu klein sein darf. So lieferte eine Untersuchung<sup>2)</sup> des von Winkler entdeckten Germaniums die Atomwärme ca. 5,6, was zugunsten der Richtigkeit des für dies Element angenommenen Atomgewichts (72,5) spricht.

Es war nun sehr bemerkenswert und für die Atomgewichtsbestimmungen von Bedeutung, daß die Konstanz der Atomwärme auch für die im starren Aggregatzustande befindlichen Verbindungen bestehen bleibt; es gelang nämlich den Bemühungen von F. Neumann (1831), von Regnault (1840) und besonders von Kopp<sup>3)</sup> die Aufstellung einer weitgehenden Gesetzmäßigkeit. Es

1) Moisson u. Gautier haben für Bor dies Resultat bestätigt; vgl. darüber Ann. chim. phys. (7) 7. 568 (1896).

2) Nilson u. Pettersson, Zeitschr. physik. Chem. 1. 34 (1887).

3) Lieb. Ann. Suppl. 3. 1 u. 289 (1864).

ist hiernach die spezifische Wärme fester Stoffe eine ausgesprochen additive Eigenschaft (S. 110); die Molekularwärme einer festen Verbindung (Produkt aus spezifischer Wärme und Molekulargewicht) ist gleich der Summe der Atomwärmen der in ihr enthaltenen Elemente. Die Atomwärmen haben folgende Werte für

$$C = 1,8, \quad H = 2,3, \quad B = 2,7, \quad Be = 3,7, \quad Si = 3,8, \quad O = 4,0, \quad P = 5,4, \\ S = 5,4, \quad Ge = 5,5$$

und für die übrigen Elemente übereinstimmend etwa 6,4.

Die spezifische Wärme des festen Wassers (Eises) beträgt z. B. 0,474, die Molekularwärme  $18 \times 0,474 = 8,5$ , während sich aus der Zusammensetzung des Wassers, der Formel  $H_2O$  entsprechend,

$$2 \times 2,3 + 4 = 8,6$$

berechnet. Die spezifische Wärme von  $CaCO_3$  beträgt 0,203, die Molekularwärme demgemäß 20,4, während sie sich nach Kopp's Gesetz zu  $6,4 + 1,8 + 3 \times 4 = 20,2$  ergibt; berechnet man aus diesem Werte rückwärts wieder die spezifische Wärme durch Division mit dem Molekulargewichte, so erhält man 0,201 anstatt 0,203, und ähnlich gut ist die Uebereinstimmung in den Hunderten von untersuchten Fällen, wenn auch die Beobachtungsfehler überschreitende Abweichungen nicht fehlen.

Man fand also, daß die aus den spezifischen Wärmen der Verbindungen berechneten Atomwärmen mit denen der Elemente, die man im festen Zustande untersuchen konnte, übereinstimmen. Man konnte demgemäß mit großer Sicherheit schließen, daß z. B. Chlor im festen Zustande

die spezifische Wärme  $\frac{6,4}{35,5} = 0,180$  besitzen, also dem Dulong-Petit'schen Gesetze gehorchen würde, und so ermöglicht sich allgemein die Bestimmung von Atomwärmen aus den spezifischen Wärmen von festen Verbindungen.

Für Atomgewichtsbestimmungen hat das Kopp'sche Gesetz insofern Wichtigkeit, als man mit seiner Hilfe die Atomwärme von Elementen aus der spezifischen Wärme ihrer im festen Aggregatzustande befindlichen Verbindungen ableiten kann.

Es wird nützlich sein, an einem Beispiel die Benutzung des Kopp'schen Gesetzes zur Atomgewichtsbestimmung zu erläutern. Man habe die Zusammensetzung des Sublimats ermittelt und gefunden, daß auf ein g-Atom Chlor (35 g) 100 g Quecksilber kommen. Die spezifische Wärme dieser Verbindung beträgt nach Regnault 0,069. Wir berechnen nun die Molekularwärme der Verbindung für die verschiedenen denkbaren Formelgewichte:

Formelgewicht	Molekularwärme
$HgCl = 100 + 35$	$135 \times 0,069 = 9,3$ anstatt 12,8
$HgCl_2 = 200 + 70$	$270 \times 0,069 = 18,6$ „ 19,2
$HgCl_3 = 300 + 105$	$405 \times 0,069 = 28,0$ „ 25,6

Nur für das Formelgewicht  $\text{HgCl}_2$ , d. h. nur unter der Annahme, daß im Molekül des Sublimats auf ein Atom Quecksilber zwei Atome Chlor kommen, daß also das Atomgewicht des Quecksilbers 200 beträgt, stimmt die gefundene mit der berechneten Molekularwärme hinreichend überein. — Auf das Molekulargewicht übrigens erlaubt eine derartige Rechnung gar keinen Schluß zu ziehen; denn wenn das Molekül des Sublimats die Größe  $(\text{HgCl}_2)_n$  besitzt, so wird sowohl der beobachtete wie der berechnete Wert auf das  $n$ -fache erhöht und die Uebereinstimmung bleibt für jeden beliebigen Wert von  $n$  bestehen.

Die theoretische Erklärung der Regel von Dulong und Petit hat die Forschung lange beschäftigt und insbesondere stieß die Deutung der scheinbaren Ausnahmen (Kohlenstoff usw.) auf große Schwierigkeiten. Die Messungen des Verfassers und seiner Mitarbeiter lehrten aber, daß bei hinreichend tiefen Temperaturen alle festen Elemente sich ähnlich wie Kohlenstoff verhalten, und ferner sind in neuerer Zeit Fortschritte theoretischer Art zu verzeichnen, die uns gegenwärtig in den Stand setzen, nicht nur das Gültigkeitsbereich der Regel im voraus zu berechnen, sondern auch unter gewissen einfachen Verhältnissen die Möglichkeit gewähren, recht genaue Bestimmungen des Atomgewichts auf die Bestimmung der spezifischen Wärme fester Stoffe zu begründen. Auf diese wichtigen Fragen werden wir im nächstfolgenden Kapitel eingehend zu sprechen kommen.

Die spezifische Wärme flüssiger Stoffe ist offenbar erheblich komplizierteren Charakters, wenigstens haben sich hier einfache Verhältnisse bisher nicht ergeben. — Auf die spezifische Wärme der Gase, welche in gewissen Fällen von hoher Bedeutung für Atomgewichtsbestimmungen werden kann, werden wir im folgenden Kapitel zurückkommen.

**Isomorphie.** Die von E. Mitscherlich (1820) entdeckten Beziehungen zwischen Atomgewicht und Isomorphie bieten einen neuen unabhängigen Weg zur Bestimmung des ersteren, der zwar als einziger unzureichend gewesen wäre, aber als akzessorisches Moment von größter Wichtigkeit war und auch wiederholt mit praktischem Erfolge betreten wurde.

Als wichtigste Kennzeichen der Isomorphie pflegt man folgende zu nennen:

1. der Bedeutung dieser Bezeichnung entsprechend in erster Linie die Gleichheit der Kristallform, die sich in völliger Uebereinstimmung der Symmetrieeigenschaften und annähernder Uebereinstimmung der geometrischen Konstanten äußern muß;
2. Fähigkeit, Mischkristalle in (wenigstens innerhalb gewisser Grenzen) beliebigen Mengenverhältnissen zu bilden;
3. Fähigkeit gegenseitiger Ueberwachsung, d. h. Kristalle der einen Substanz vermögen in der übersättigten Lösung der anderen weiterzuwachsen.

In neuerer Zeit hat Ostwald (Zeitschr. physik. Chem. 22. 330 [1897]) die Fähigkeit einer kristallisierten Substanz, die Uebersättigung einer zweiten aufzuheben und so als Keim für ihre Kristallisation zu dienen, als Kennzeichen der Iso-

morphie vorgeschlagen. Es scheint dies sehr beachtenswerte Kriterium eine Kombination von 2 und 3 zu sein, doch ist es nur mit Vorsicht anzuwenden, da die Kristallisation in übersättigter Lösung zuweilen auch durch artfremde Körper eingeleitet werden kann. (Vgl. Groth, Einleitung in die chemische Kristallographie, Leipzig 1904, S. 57.)

Es ist eine große Anzahl analoger isomorpher Verbindungen bekannt, in welchen verschiedene Elemente sich im Verhältnis ihrer Atomgewichte gegenseitig vertauscht haben, und es ist bisher noch kein unzweifelhaftes Beispiel aufgefunden worden, wo eine solche Vertretung in mit den angenommenen Atomgewichten unverträglich Weise erfolgt ist. — Umgekehrt aber darf man keineswegs schließen, daß, wenn beim Ersatz eines Elementes durch ein anderes die Kristallform der Verbindung sich geändert hat, dann etwa notwendig der Ersatz nicht im Verhältnis ihrer Atomgewichte stattgefunden hätte.

Die folgende Tabelle enthält die isomorphen Reihen der Elemente, wie sie von Arzzuni<sup>1)</sup> und Groth (s. o.) aufgestellt sind. Die zu einer Reihe gehörigen Elemente (bzw. Radikale) vermögen sich also in ihren analogen Verbindungen häufig im Verhältnis ihrer Atomgewichte isomorph (ohne Aenderung der Kristallform und ohne bedeutende Aenderung der geometrischen Konstanten) zu vertreten; bei den durch ein Semikolon getrennten Elementen beschränkt sich die Isomorphie auf eine verhältnismäßig geringere Anzahl analoger Verbindungen. — Regulär kristallisierende Verbindungen eignen sich begreiflicherweise selbst bei Uebereinstimmung des Habitus wenig zum Nachweis der Isomorphie.

### Isomorphe Reihen.

I. (einwertige Elemente): K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>, Tl; Li, Na; Cu, Ag, Au.

Beispiel:

Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	rhombsch	$a : b : c = 0,5539 : 1 : 0,7319$
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	„	„ = 0,5643 : 1 : 0,7310
Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	„	„ = 0,5723 : 1 : 0,7522
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	„	„ = 0,5727 : 1 : 0,7464
Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	„	„ = 0,5805 : 1 : 0,7400
KHSO <sub>4</sub>	„	„ = 0,5806 : 1 : 0,7489
NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>	„	„ = 0,6126 : 1 : 0,7436
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	„	„ = 0,5713 : 1 : 1,2382
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	„	„ = 0,5914 : 1 : 1,2492

II. (zweiwertig): Be; Zn, Cd, Mg, Mn, Fe, Co, Ni; Ru, Os, Pd, Pt; Cu; Ca.

Beispiel: CoPtCl<sub>6</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, FePtCl<sub>6</sub> · 6 H<sub>2</sub>O usw.

III. (zweiwertig): Ca, Sr, Ba, Pb.

Beispiel: CaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, PbCO<sub>3</sub>.

<sup>1)</sup> Beziehungen zwischen Kristallform und chemischer Zusammensetzung. Braunschweig 1893. In Bd. I von Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie.

- IV. (zweiwertig): Cu, Hg, Pb; Sn.  
 V. (dreiwertig): Y, La, Ce, Pr, Nd, Er.  
 VI. (dreiwertig): B; Al, Ti, Cr, Mn, Fe; Ga, In, Tl, V, Co; Rh, Ir.  
 Beispiel:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .  
 VII. (vierwertig): Si, Ti, Ge, Zr, Th; Sn, Pb, Pd, Pt; Te, Os.  
 Beispiel:  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{K}_2\text{PdCl}_6$ .  
 VIII. (drei und fünfwertig): P, As, Sb, Bi; V.  
 Beispiel:  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .  
 IX. (fünfwertig): Nb, Ta.  
 X. (sechswertig): S, Cr, Se; Mo, Wo, Mn.  
 XI. (siebente Reihe des periodischen Systems) F; Cl, Br, I; Mn.  
 Nicht unterzubringen sind die Elemente:  
 C, N, O.

Im allgemeinen können sich Elemente (oder Radikale) um so leichter isomorph vertreten, je komplizierter die Verbindung zusammengesetzt ist, offenbar deswegen, weil dann, wie schon K o p p (1863) bemerkt hat, der ungleichartige Einfluß dieser Elemente auf die Kristallform gegen den überwiegenden Einfluß der anderen Bestandteile in den Hintergrund tritt. So sind die gewöhnlichen Natron- und Kalisalze im allgemeinen nicht isomorph, wohl aber in so komplizierten Verbindungen wie den Alaunen  $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ .

Entdeckt wurde die Isomorphie von M i t s c h e r l i c h an den vier tetragonal kristallisierenden Salzen  $\text{H}_2\text{KPO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{KAsO}_4$ ,  $\text{H}_2(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2(\text{NH}_4)\text{AsO}_4$ , außerdem am Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Eisenglanz ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Einige der bekanntesten Reihen isomorpher Körper sind: die Alaune;  $\text{CaCO}_3$  als Aragonit,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{PbCO}_3$  (rhombisch);  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$  (desgl.);  $\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$  (rhombisch-hemiedrisch). Eine ausführliche Zusammenstellung hat H. T o p s o ě<sup>1)</sup> geliefert. Erwähnt sei noch, daß auch Elemente und Radikale (wie z. B. K und  $\text{NH}_4$ ) oder auch Gruppen von Elementen verschiedener Valenz, aber gleicher Valenzsumme (z. B. SiNa und AlCa in Albit und Anorthit) sich gegenseitig isomorph vertreten können.

Zweifellos hat man es hier mit einer sehr beachtenswerten Gesetzmäßigkeit zu tun; bei ihrer näheren Betrachtung und insbesondere bei einer vorsichtigen Durchmusterung der auf diesem Gebiete gemachten zahlreichen Beobachtungen<sup>2)</sup> entstehen jedoch alsbald gewisse Bedenken.

Die Bedingung einer „annähernden Uebereinstimmung“ der geometrischen Konstanten läßt sofort die Frage entstehen, wo die Grenze zwischen Gleichheit und Unterschied der Kristallform zu ziehen sei, besonders da jeder auch entfernteren chemischen Verwandtschaft eine ge-

<sup>1)</sup> Tidskrift f. Fysik og Chemi. 8. 5, 193, 321 (1869) und 9. 225 (1870). Vgl. besonders aber die oben erwähnte Monographie von Arzruni.

<sup>2)</sup> Vgl. insbesondere die schon S. 126 zitierten Arbeiten von Retgers. Ein Resümee dieser recht umfangreichen Arbeiten findet sich im Jahrbuch für Mineral. 1891, I 132, sowie im Chem. Zentralbl. 1891—92.

wisse Beziehung der Kristallformen entspricht (siehe hierzu auch w. u. „Morphotropie“); wenn man, da diese Abgrenzung nicht möglich ist, in der Fähigkeit, Mischkristalle zu bilden, das entscheidende Kriterium für das Statthaben von Isomorphie sucht, so stößt man sofort auf die gleiche Schwierigkeit, weil, wie wir bereits S. 124 sahen, auch in der gegenseitigen Mischbarkeit fester Stoffe sich alle denkbaren Abstufungen vorfinden. Was schließlich das dritte Merkmal der Isomorphie anlangt, nämlich die Fähigkeit der Ueberwachsung, so liegen Beobachtungen vor, daß auch Substanzen, die nicht die geringste chemische oder kristallographische Analogie aufweisen, jene Erscheinung zeigen, der *Retgers*<sup>1)</sup> aus diesem Grunde jeglichen Wert für die Beurteilung von Isomorphiefällen abspricht.

Da auch in Zukunft kein Kriterium gefunden werden dürfte, das die Frage, ob Isomorphie vorliegt oder nicht, in allen Fällen mit einem unzweideutigen Ja oder Nein wird beantworten lassen, so ist zunächst daran festzuhalten, daß nur die Untersuchung des Grades der Isomorphie, nicht die Erörterung der vagen und häufig müßigen Frage, ob im gegebenen Falle Isomorphie vorliegt oder nicht, Gegenstand zielbewußter Forschung sein kann. Nun fragt es sich, welche Eigenschaften für den „Grad der Isomorphie“ den Maßstab zu bilden geeignet sind.

Von den Eigenschaften der Kristalle ist nun ihre Form zwar eine wichtige und in die Augen fallende; aber es liegt kein Grund vor, ihr eine maßgebende Bedeutung gegenüber der Elastizität, den optischen Konstanten usw. einzuräumen. Deutlicher als in der Kristallform äußert sich die chemische Analogie zweier Kristalle in ihrer Mischbarkeit, und es erscheint daher vollkommen berechtigt, wenn *Retgers* bei seinen Untersuchungen mit großer Entschiedenheit den Satz betont, daß zwar die Beobachtung einer größeren oder geringeren Aehnlichkeit der Form reiner Salze von Interesse, daß aber der Schwerpunkt der Untersuchung auf ihre gegenseitige Mischbarkeit zu legen sei. Als Stufenfolge der Mischbarkeit können wir mit *Retgers* etwa folgende aufstellen:

1. Mischbarkeit in allen Verhältnissen, übrigens ein ziemlich seltener Fall. Die physikalischen Eigenschaften (u. a. auch die Kristallform) gleichen sich in der Mischungsreihe stetig und allmählich aus und sind ausgesprochen additiv.

2. Beschränkte Mischbarkeit ohne Doppelsalzbildung; die physikalischen Eigenschaften der Mischkristalle sind ausgesprochen additiv, d. h. aus denen der beiden reinen Substanzen zu berechnen.

3. Beschränkte Mischbarkeit ohne Doppelsalzbildung; die physikalischen Eigenschaften der Mischkristalle sind zwar ebenfalls additiv, allein man muß bei der Berechnung der Eigenschaften der Mischungsreihe auf der einen Seite der Lücke dem auf der anderen Seite befindlichen Endgliede andere Eigenschaften zuschreiben, als ihm in Wirklichkeit zukommen, z. B. auch andere Kristallform. Bisweilen gibt es eine labile Form jenes Endgliedes, die im freien Zustande sich so verhält, als ob durch ihre Beimengung der Mischkristall entstanden wäre, deren Eigenschaften

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 5. 460 (1890).



sich also durch Extrapolation über die Lücke finden lassen (sogenannte Isodi- oder Isopolymorphie).

4. Beschränkte Mischbarkeit mit Doppelsalzbildung, die bereits auf einen erheblicheren chemischen Kontrast hindeutet; die Eigenschaften des Doppelsalzes sind mehr oder weniger anders, als sich aus denen seiner Endglieder berechnet. Die letzte Stufe ist:

5. Keine merkliche Mischbarkeit mit oder ohne Doppelsalzbildung.

So sind in der Mischungsreihe Ammonium- und Kaliumsulfat die spezifischen Volumina der in jedem Verhältnis darstellbaren Mischkristalle aus denen der Endglieder ziemlich genau zu berechnen, wie wir oben sahen; das Verhalten dieses Salzpaars entspricht also dem unter 1. angegebenen. Eisen- und Magnesiumsulfat, die eine isodimorphe Mischung bilden, sind ebenso zweifellos 3. einzuordnen. In der Tat gelang es *Maignac*, aus übersättigter Lösung in der Kälte Kristalle von  $\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$  zu erhalten, die sich beim Herausnehmen sofort umwandelten, aber bei schneller Messung Winkel ergaben, die mit denen des  $\text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$  sehr nahe übereinstimmten.

Man sieht leicht, daß man eine scharfe Grenze allenfalls zwischen 1. und 2. ziehen kann; die Frage nämlich, ob die Mischungsreihe eine Lücke bietet oder nicht, ist wohl stets experimentell unzweideutig zu beantworten, wenn man nur für die beiden zu mischenden Kristalle ein gemeinschaftliches Lösungsmittel besitzt oder ihren gemeinschaftlichen Schmelzfluß auf Kristallisation untersuchen kann. Man könnte daher versucht sein, Mischbarkeit in allen Verhältnissen als das ausschlaggebende Kriterium der Isomorphie hinzustellen; dies aber würde nicht nur heißen, die Isomorphie zu einer ganz singulären Erscheinung stempeln, sondern auch aus dem Grunde unzweckmäßig sein, weil man durch Temperaturveränderungen häufig Kristalle von beschränkter Mischbarkeit in allen Verhältnissen mischbar machen kann, ebenso wie auch manche Flüssigkeiten, wie Wasser und Phenol, bei manchen Temperaturen beschränkt, bei anderen in jedem Verhältnis sich gegenseitig lösen.

Zweifellos ist das Studium der Mischung der einseitigen Betrachtung von Kristallform vorzuziehen, wie viele von *Retgers* beobachtete Fälle beweisen. „Wenn uns z. B. ein Prisma von  $\text{KNO}_3$ , ein Rhomboeder von  $\text{NaNO}_3$ , eine Tafel von  $\text{KClO}_3$  und ein Würfel von  $\text{NaClO}_3$  vorgelegt werden, als vier Substanzen, deren Zusammensetzung unbekannt ist, würde niemand auf den Gedanken kommen, daß hier chemisch analoge Körper vorliegen. Daß dies aber der Fall ist, wird sofort unzweideutig durch das Zusammenkristallisieren bewiesen.“ — Auf der anderen Seite mahnen gewisse Fälle zur Vorsicht, weil die Fähigkeit, Mischkristalle zu bilden, doch nicht ausschließlich eine Eigenschaft chemisch analoger Körper ist; so kommt dem Salmiak die nach unseren bisherigen Erfahrungen freilich ziemlich vereinzelt stehende Eigenschaft zu, chemisch ganz heterogene Stoffe bis zu einem gewissen Grade in sich aufzunehmen<sup>1)</sup>; festes Benzol vermag mit Jod gemischt auszukristallisieren (S. 176) usw. —

<sup>1)</sup> *Lehmann*, Zeitschr. f. Kristall. 8. 438 (1883); *Retgers*, Zeitschr. physik. Chem. 8. 385 (1892).

Die vorstehenden Ausführungen sind kaum verändert den früheren Auflagen dieses Buches übernommen; sie hatten wesentlich den Zweck, die Bedeutung der Isomorphielehre für die Ermittlung von Atomgewichten, besonders auch in historischer Beziehung, zu erläutern. Ich glaube in dieser Hinsicht meine älteren Ausführungen in jeder Hinsicht aufrecht zu erhalten dürfen.

Gegenwärtig stehen wir der Frage der Kristallstruktur sowohl in theoretischer wie besonders auch in experimenteller Hinsicht auf einem wesentlich fortgeschritteneren Standpunkte gegenüber; theoretisch, weil kein Zweifel mehr obzuwalten scheint, daß wir im Aufbau der Kristalle lediglich Aeüßerungen der gleichen chemischen Valenz, wie in den chemischen Verbindungen (auch solchen gleichartiger Atome, wie  $H_2$  es ist), zu erblicken haben, experimentell, weil die Lagerung der Atome im Kristall durch das *Laue*sche Verfahren unmittelbar gemessen werden kann. Hierauf kann im einzelnen erst im nächstfolgenden Kapitel eingegangen werden; die Isomorphie, wenigstens soweit sie zur Ermittlung relativer Atomgewichte hat benutzt werden können, ist also nunmehr lediglich auf die Aeüßerung analog gelagerter Valenzen der Atome, die sich daher isomorph zu ersetzen befähigt sind, zurückzuführen und damit ist ihr Wesen in einfachster und anschaulichster Weise erklärt, übrigens wohl genau, wie ich es in den früheren Auflagen dieses Buches vermutet hatte, indem ich die Isomorphie (vgl. z. B. siebente Auflage S. 178) als einen Ausdruck der chemischen Analogie hinstellte.

**Das periodische System der Elemente** <sup>1)</sup>. Zu den oben erwähnten Tatsachen, die uns bereits mit großem Vertrauen zu der gegenwärtig angenommenen Atomgewichtstabelle zu erfüllen geeignet sind, kommt als weitere mächtige Stütze das sogenannte „natürliche“ oder „periodische System“ der Elemente hinzu, welches gewisse schon längst vermutete Beziehungen zwischen dem Atomgewichte und den Eigenschaften der Stoffe zu einem wohlabgerundeten Bilde vereinigt und in vielen Punkten erweitert.

Bereits 1829 machte *Doebereiner* darauf aufmerksam, daß sich Triaden von Elementen angeben lassen, die in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten große Analogie und dabei in ihren Atomgewichten gewisse Regelmäßigkeiten aufweisen. So repräsentieren

		Diff.
Lithium	. . . . . = 6,94	16,06
Natrium	. . . . . = 23,00	16,10
Kalium	. . . . . = 39,10	
Calcium	. . . . . = 40,07	47,58
Strontium	. . . . . = 87,63	49,74
Baryum	. . . . . = 137,37	

<sup>1)</sup> Bei Abfassung dieses Abschnittes wurde *Lothar Meyer*, „Grundzüge der theoretischen Chemie“, Leipzig 1890, benutzt.

		Diff.
Schwefel . . . . .	= 32,06	47,14
Selen . . . . .	= 79,2	48,3
Tellur . . . . .	= 127,5	
Chlor . . . . .	= 35,46	44,46
Brom . . . . .	= 79,92	47,00
Jod . . . . .	= 126,92	

Reihen je dreier einander ähnlicher Elemente, deren Atomgewichte ziemlich konstante Differenzen aufweisen; anderseits findet man in

Eisen . . . . .	= 55,84
Kobalt . . . . .	= 58,97
Nickel . . . . .	= 58,68
Ruthenium . . . . .	= 101,7
Rhodium . . . . .	= 102,9
Palladium . . . . .	= 106,7
Osmium . . . . .	= 190,9
Iridium . . . . .	= 193,1
Platin . . . . .	= 195,2

Triaden analoger Elemente von nur wenig verschiedenen Atomgewichten.

An Versuchen, in die vorliegenden Gesetzmäßigkeiten tiefer einzudringen, hat es in der Folge nicht gefehlt; allein eine umfassende Verallgemeinerung und konsequente Ausnützung derselben bis zu einer einheitlichen Klassifikation der Elemente findet sich erst in den Arbeiten von Mendelejeff und von Lothar Meyer (1869), die auf nur wenig verschiedene Weise zu dem gleichen Endergebnis gelangten, daß die Eigenschaften der chemischen Elemente periodische Funktionen ihres Atomgewichtes sind. Aus umstehender Anordnung wird dies im einzelnen ersichtlich:

In der mit 0 überschriebenen Kolumne befinden sich die aus der atmosphärischen Luft isolierten neuen Elemente (sogenannte Edelgase); dieselben waren natürlich Meyer und Mendelejeff unbekannt und sind erst neuerdings von Ramsay dem natürlichen System eingeordnet worden. Wir wollen weiter unten auf diese Kolumne zurückkommen; in den nachfolgenden (älteren) Betrachtungen sehen wir von dieser Kolumne zunächst ab.

In den beiden ersten Perioden (Horizontalreihen) finden sich nur je sieben Elemente, von denen die beiden untereinanderstehenden sehr ähnlich sind. Bei den folgenden vier Reihen besitzen zwar auch die direkt untereinander befindlichen Elemente einige Aehnlichkeit; aber ins Auge fallend wird dieselbe erst, wenn man beim Vergleiche eine überspringt,



also z. B. das K mit dem Rb, das Cu mit dem Ag, das Zn mit dem Cd, das Br mit dem J usw. in Parallele stellt. Die siebente und achte Reihe ist recht lückenhaft; vielleicht, daß an Ce sich die noch wenig untersuchten Erdmetalle anschließen werden. Die Elemente der neunten Reihe nähern sich, soweit sie bekannt sind, gut den entsprechenden der sechsten an.

Eine eigentümliche Stellung nehmen die Elemente der achten Kolumne ein, welche von den Gruppen des Eisens, des Palladiums und des Platins ausgefüllt ist; die Atomgewichte je dreier Elemente stehen sich untereinander näher als die der vorhergehenden Horizontalreihen, und dasselbe läßt sich von ihren Eigenschaften sagen; die drei Triaden spielen also gleichsam die Rolle, die sonst je einem Elemente zukommt, aber gleichzeitig die Rolle von Elementen, die in das übrige Schema nicht recht hineinpassen wollen.

Sehr deutlich gelangt, wie besonders Mendelejeff hervorhob, bei obiger Anordnung der Elemente die Beziehung zwischen dem chemischen Werte (gegenüber dem Sauerstoff) und dem Atomgewichte zum Ausdruck, wie man sofort sieht, wenn man in obige Tabelle anstatt der Elemente ihre Oxyde einführt:

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

Allein der Betrachtung dieser Regelmäßigkeit muß doch die Warnung folgen, sich nicht von ihr zu sehr blenden zu lassen; denn, wie bekannt, bilden sehr viele Elemente mehrere Oxyde, aus denen das passende (allerdings fast stets das chemisch am meisten charakteristische) herausgesucht und in obige Tabelle übertragen ist, und andererseits sind einige Elemente in die Tabelle überhaupt gar nicht aufgenommen.

Die von Ramsay entdeckten Elemente Helium, Argon usw. verhalten sich in chemischer Hinsicht bekanntlich völlig passiv; Ramsay ordnet sie daher in eine neue, vor der Vertikalkolumne I befindliche Kolumne ein, welche also die nullwertigen Elemente enthält. Die Atomgewichte dieser Elemente fügen sich dieser Auffassung vollständig ein, wie ein Blick auf die Tabelle S. 190 lehrt. In der Tat bilden die neuen Elemente einen vermittelnden Uebergang zwischen den stark negativen und stark positiven einwertigen Elementen, indem sie bei ihrer chemischen Indifferenz völlig neutral sind; folgende von Ramsay gegebene Zusammenstellung illustriert diese Verhältnisse auf den ersten Blick:

H	He	Li	Be
1	4	7	9
F	Ne	Na	Mg
19	20	23	24
Cl	A	K	Ca
35	40	39	40
Br	Kr	Rb	Sr
80	82	85	88
J	X	Cs	Ba
127	128	133	137

Wenn man bedenkt, daß der Wasserstoff seinem physikalischen Verhalten nach durchaus metalloiden Charakters ist und auch chemisch in manchen Verbindungen, wie den Kohlenwasserstoffen, den Halogenen viel näher steht als den einwertigen Metallen — in den Hydriden, wie LiH, tritt er nach Moers, Zeitschr. f. Elektrochem. 1920 sogar direkt als negatives Anion auf —, so erscheint seine Stellung an der Spitze der einwertigen Metalloide nicht ungerechtfertigt. Offenbar ist in der obigen Gruppierung wenigstens eine Anzahl Elemente in der befriedigendsten Weise aneinandergereiht. Vgl. darüber Ramsay, Ber. deutsch. chem. Ges. 13. 311 (1898) und Modern chemistry, London 1900, S. 50.

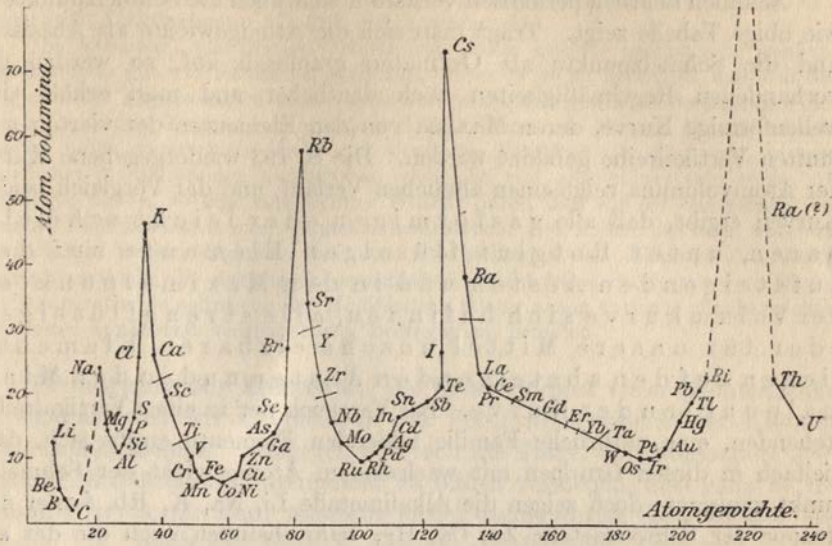
Erwähnt sei noch, daß schon Newlands 1864 die Elemente nach dem Atomgewicht systematisch zu ordnen gesucht hat; zur weiteren Geschichte des periodischen Gesetzes vgl. K. Seubert, Zeitschr. anorg. Chem. 9. 334 (1895). — Ueber die Bedeutung des periodischen Systems für den Unterricht vgl. Lothar Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 26. 1230 (1893); nach meinen Erfahrungen kann derselbe nicht hoch genug geschätzt werden.

**Regelmäßigkeit der Atomgewichtszahlen.** Sehr bemerkenswert war es seit jeher, daß die Atomgewichtszahlen einer relativ großen Anzahl von Elementen, und zwar besonders von kleinerem Atomgewicht, sich in auffälliger Weise ganzen Zahlen nähern und zwar erheblich mehr, wenn man, wie jetzt üblich, O = 16,00, als wenn man H = 1,000 setzt; eine auf Grund hiervon von Prout (1815) geäußerte Hypothese, daß dieselben genau ganzzahlige Vielfache des Atomgewichts des Wasserstoffs seien, ist zwar sicherlich falsch, aber doch bleibt als Tatsache bestehen, daß viele Elemente sich jener Hypothese mit einer Annäherung unterordnen, die unmöglich zufällig sein kann.

Den hier vorhandenen unverkennbaren Regelmäßigkeiten nachzuspüren, hat Rydberg (1886) unternommen und in einer (Zeitschr. anorg. Chem. 14. 66 [1897]) veröffentlichten Studie eine ganze Reihe auffallender Gesetzmäßigkeiten aufgedeckt. Wir werden darauf bei der Besprechung der neueren Formulierung des periodischen Systems zu sprechen kommen.

**Physikalische Eigenschaften der Elemente.** Auch einige physikalische Eigenschaften stehen in einer mehr oder weniger deutlichen Beziehung zu den Atomgewichten. Besonders klar liegen die Beziehungen zum Atomvolumen, d. h. dem Volumen in Kubikzentimetern, welches von einem g-Atom eines Elementes im festen Aggregatzustande eingenommen wird (L. Meyer, 1870), wie in umstehender Kurvenzeichnung sehr auffällig hervortritt (Fig. 17).

Fig. 17.



**Schmelzpunkte der Elemente in absoluter Zählung (von  $-273^{\circ}$  an).**

n. g. bedeutet: nicht geschmolzen; s. h.: sehr hoch; s. n.: sehr niedrig; üb.: über; u.: unter; h. a.: höher als; n. a.: niedriger als; ferner beim Phosphor r.: rot; f.: farblos.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
	H 14									
He n. a. 6	Li 459	Be 1573 (?)	B 2673	C > 3873	N 62,5	O 55	F 50			
Ne s. n.	Na 370,6	Mg 924	Al 931	Si 1693	P r. 903 f. 317	S 392,3	Cl 171,6			
A 85	K 335,5	Ca 1082	Sc ?	Ti 2273 (?)	V 2073	Cr 1793	Mn 1483	Fe 1803	Co 1763	Ni 1725
	Cu 1357	Zn 692,5	Ga 303	Ge 1231	As 1123 (?)	Se 490	Br 266			
Kr 104	Rb 311	Sr n. a. Ca	Y 1763	Zr 1973 (?)	Nb 1973 (?)	Mo 2660	—	Ru 2723 (?)	Rh 2233	Pd 1818
	Ag 1234	Cd 594	In 428	Sn 505	Sb 903	Te 723	J 386,6			
Xe 133	Cs 299	Ba 1123	La 1083	Ce 973	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	Ta 3073	W 3303	—	Os 2973	Ir 2623	Pt 2033
	Au 1336	Hg 233,4	Tl 574	Pb 600,5	Bi 543	—	—	—	—	—
	—	Ra 973	—	Th 2073 (?)	—	U > 2123	—	—	—	—

Aehnlich deutlich periodisch verhalten sich auch die Schmelzpunkte<sup>1)</sup>, wie obige Tabelle zeigt. Trägt man sich die Atomgewichte als Abszissen und die Schmelzpunkte als Ordinaten graphisch auf, so werden die vorhandenen Regelmäßigkeiten noch deutlicher und man erhält eine wellenförmige Kurve, deren Maxima von den Elementen der vierten und fünften Vertikalreihe gebildet werden. Die S. 193 wiedergegebene Kurve der Atomvolumina zeigt einen ähnlichen Verlauf, und der Vergleich beider Kurven ergibt, daß alle gasförmigen oder leicht schmelzbaren, unter Rotglut flüssigen Elemente auf den aufsteigenden Aesten und in den Maximalpunkten der Volumkurve sich befinden; alle strengflüssigen oder für unsere Mittel unschmelzbaren Elemente liegen auf den absteigenden Aesten und in den Minimalpunkten der Kurve. Bei Vergleich der in einer Vertikalreihe stehenden, eine natürliche Familie bildenden Elemente ergibt sich, daß vielfach in diesen Gruppen mit wachsendem Atomgewicht der Schmelzpunkt zunimmt; doch zeigen die Alkalimetalle Li, Na, K, Rb, ferner die Gruppe der Schwermetalle Zn, Cd, Hg, wahrscheinlich auch die der alkalischen Erdmetalle Be, Mg, Ca, Sr, Ba das entgegengesetzte Verhalten.

Auch die Kompressibilität der festen Elemente ist eine deutlich periodische Funktion des Atomgewichts, wie Th. W. Richards<sup>2)</sup> durch eingehende Messungen erwiesen hat; im allgemeinen ist die Kompressibilität um so größer, je größer das Atomvolumen ist, so daß bei der graphischen Darstellung (l. c. S. 197) eine der Fig. 17 sehr ähnliche Kurve resultiert.

Borchers hat (Äquivalentvolum und Atomgewicht, Knapp, Halle a. S., 1905) gezeigt, daß einige Regelmäßigkeiten deutlicher werden, wenn man anstatt des Atomvolumens das Volum eines Grammäquivalents einführt.

Von weiteren physikalischen Eigenschaften, die mehr oder weniger deutlich periodischen Charakters sind, seien erwähnt Kristallform (vgl. hierzu die S. 174 aufgeführten isomorphen Reihen, die deutliche Beziehungen zu den Vertikalcolumnen des periodischen Systems besitzen; ferner G. Linck, Zeitschr. physik. Chem. 19. 193, 1896, Ortloff, *ibid.* 201), Dehnbarkeit, Wärmeausdehnungskoeffizient (Grüneisen, *Ann. d. Phys.* [4] 33. 59), Leitfähigkeit der Metalle für Wärme und Elektrizität, Bildungswärme der Oxyde und Chloride, magnetische und diamagnetische Eigenschaften, Refraktionsäquivalent der Elemente (vgl. über diese Eigenschaften Lothar Meyer, *Moderne Theorien der Chemie*, 1883, S. 144 ff.); ferner Härte der freien Elemente (Rydberg, *Zeitschr. physik. Chem.* 33. 353, 1900), Volumänderung beim Schmelzen (M. Töpler, *Wied. Ann.* 53. 343, 1894), innere Reibung der Salze in wässriger Lösung (Jul. Wagner, *Zeitschr. physik. Chem.* 5. 49, 1880), Farbe der Ionen (Carey Lea, *Sill. Am. Journ.* [3] 49. 357, 1895), Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen (Bredig, *Zeitschr. physik. Chem.* 13. 242, 1894) usw. Sehr ausgeprägt ist die Periodizität der Schwingungszahlen der

<sup>1)</sup> Vgl. darüber die Zusammenstellung von Guertler und Pirani, *Zeitschr. f. Metallkunde* 11. S. 1 (1919).

<sup>2)</sup> *Zeitschr. physik. Chem.* 61. 183 (1908).



Atome von im festen Aggregatzustande befindlichen Elementen, wie W. Biltz (Zeitschr. f. Elektrochemie 17. 670, 1911) gezeigt hat.

Die Versuche, quantitative Gesetze auf diesem Gebiete ausfindig zu machen, sind bisher so gut wie resultatlos geblieben. Aber es ist zu bedenken, daß sich der Vergleich der Eigenschaften bisher stets auf willkürlich gewählte Bedingungen des Drucks und der Temperatur bezog, und daß schon aus diesem Grunde exakte Gesetze nicht zu erwarten sind; und wenn die Fähigkeit der Elemente, in verschiedenen Modifikationen aufzutreten, vielleicht viel allgemeiner sein sollte, als wir heute wissen, so läge eine weitere Willkür darin, daß wir die uns zufällig bekannten Modifikationen zum Vergleich heranziehen. So finden wir denn auch die deutlichsten Regelmäßigkeiten bei den Atomvolumina der Elemente im festen Aggregatzustande, die sich, da das spezifische Gewicht fester Stoffe mit dem Druck, der Temperatur, ja selbst mit der Modifikation relativ wenig variiert, offenbar sicherlich unter annähernd vergleichbaren Bedingungen befinden.

**Isomorphie der Elemente.** Die Kristallformen vieler Elemente sind unbekannt, weil wir sie nicht in der Form wohlausgebildeter Kristalle untersuchen können. Hingegen läßt sich die Frage, ob insbesondere zwei Metalle Mischkristalle miteinander zu bilden vermögen, also nach S. 186 einander isomorph sind, meistens sicher beantworten (betreffs der Methoden vgl. Buch IV, Kap. 2, Abschn. „Thermische Analyse“).

Die hierüber bekannten Tatsachen hat Tammann<sup>1)</sup> zusammengestellt und diskutiert. Dabei hat sich ergeben, daß im allgemeinen die Elemente einer natürlichen Gruppe des periodischen Systems, dann aber auch solche Elemente, die nicht weit voneinander entfernt sind, häufig lückenlose Reihen von Mischkristallen miteinander bilden. Doch liefern auch bisweilen fernerstehende Elemente Mischkristalle, besonders wenn sie chemisch einander nahe stehen und hochliegende Schmelzpunkte besitzen.

**Bedeutung des periodischen Systems für die Atomgewichtstabelle.** Besonders wichtig war das periodische System für die Feststellung der Atomgewichte. Denn wenn auch die vorliegenden Gesetzmäßigkeiten im einzelnen noch vielfach einer ausnahmslosen Gültigkeit entbehrten, so stellten sie in ihrer Gesamtheit doch einen neuen schlagenden Beweis für die glückliche Wahl der ihnen zugrundeliegenden Atomgewichte dar und bildeten bei der Erforschung neuer oder wenig bekannter Elemente einen wichtigen Fingerzeig. Einerseits konnte man aus den Analogien, welche ein wenig bekanntes Element zu anderen besser erforschten zeigte, häufig mit großer Sicherheit den Platz, welchen dasselbe im natürlichen Systeme einnimmt, und somit sein Atomgewicht ermitteln. So schwankte man beim Beryllium längere Zeit, ob sein Atomgewicht  $9,08 = 2 \times 4,54$  oder  $13,62 = 3 \times 4,54$  zu setzen sei; nur der erstere Wert ordnete dies Element zwanglos in das periodische System ein, und in der Tat wurde er, nachdem Nilson und Pettersson die Dampfdichte des Chlorberylliums bestimmt und so die Formel  $\text{BeCl}_2$  höchst wahrscheinlich gemacht hatten, als der einzig mögliche anerkannt. Andererseits forderten gewisse unzweifelhafte Lücken, von denen einige

<sup>1)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 53. 446 (1907).

durch die nach Aufstellung des periodischen Systems erfolgte Entdeckung des Skandiums, Galliums und Germaniums bereits ganz im Sinne des periodischen Gesetzes ausgefüllt worden sind, zum weiteren Suchen nach neuen Elementen auf; daß man das ungefähre chemische Verhalten noch zu entdeckender Elemente, sowie einige ihrer physikalischen Eigenschaften durch eine Art von Interpolation im voraus bestimmen konnte, wie es von Mendelejeff bei den soeben angeführten Elementen mit Glück geschehen ist, muß als ein zweiter praktischer Erfolg der Erkenntnis von Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Grundstoffe und ihren Eigenschaften angesehen werden. Eng damit hängt zusammen, daß das periodische System dem Chemiker ein mnemotechnisches Hilfsmittel von der allergrößten Bedeutung für die Beherrschung des ungeheuren Tatsachenmaterials bietet.

Weiter unten werden wir sehen, daß die Bestimmung der „Ordnungszahl“ (Kernladung) eindeutig und sicher die Einreihung in das periodische System liefert.

**Konstitution der Atome.** Nachdem wir in den vorhergehenden Abschnitten gesehen haben, wie das relative Gewicht der Atome einer vielseitigen und sicheren Bestimmung zugänglich gemacht worden ist, entsteht die Frage nach der Beschaffenheit der Atome.

Die einfachste Annahme, daß sie nämlich lediglich sehr kleine kugelförmige Massenpunkte seien, ließ sich zwar in vielen Betrachtungen der kinetischen Theorie der Materie (vgl. folgendes Kapitel) durchführen, aber andere Erscheinungen, insbesondere die Aeußerung der chemischen Valenz und die Spektren der Elemente, ließen schon früh einen wesentlich komplizierteren Aufbau vermuten. Zahlreiche Beobachtungen deuteten auf die Tendenz der Atome, den Ionenzustand anzunehmen, d. h. positiv oder negativ geladen aufzutreten und schließlich lehrten die Erscheinungen der Radioaktivität den Atomzerfall kennen, als endgültigen Beweis des komplizierten Aufbaus der Atome.

Alle diese ganz verschiedenartigen Phänomene ließen sich durch die Auffassung (Rutherford 1911) deuten, daß die Atome aus einem äußerst kleinen positiv geladenen Kerne bestehen, der fast ausschließlich die Masse des Atoms (Atomgewicht) repräsentiert, und daß um diesen Kern eine Anzahl negativer Elektronen (die nur wenig Masse besitzen) kreisen. Beim elektrisch neutralen Atom wird die positive Ladung des Kernes gerade durch die Summe der negativen Ladungen der kreisenden Elektronen kompensiert; durch Aufnahme weiterer Elektronen bekommt das Atom negative Ladung, durch Abgabe derselben erhält es im Gegenteil einen Ueberschuß an positiver Elektrizität, d. h. so entstehen aus dem gewöhnlichen elektrisch neutralen Atom negative oder positive Ionen.

Die negativen Elektronen sind unter sich gleichartig, wie die Atome eines gewöhnlichen Elements, d. h. sie sind gleich schwer (ihre Masse wurde zu  $\frac{1}{1850}$  derjenigen des Wasserstoffatoms bestimmt) und ihre elektrische Ladung ist stets die gleiche; die Existenz dieser negativen Elektronen war übrigens schon lange nachgewiesen (vgl. Kap. X dieses Buches).

Daß diese Auffassung der Konstitution der Atome als gesichert gelten kann, verdankt man im wesentlichen außer den Arbeiten von Rutherford denen von Bohr; auf die experimentelle Begründung dieser Auffassung wollen wir hier im einzelnen nicht eingehen, wir werden sie aber sehr häufig benutzen und von ihrer logischen Kraft uns überzeugen.

Die weitere Spezialisierung dieser Anschauungen werden wir im nachfolgenden Abschnitt kennen lernen, ferner auch bei der Besprechung der Quantentheorie und der Radioaktivität; immerhin wird es nützlich sein, wenn auch zunächst ohne nähere Begründung, jetzt schon folgende Erläuterungen zu geben.

Der Kern des Wasserstoffatoms, des leichtesten der Elemente, hat eine positive Ladung, die ebenso groß ist wie die eines negativen Elektrons; derselbe kann daher durchaus als das Gegenstück zum negativen Elektron angesehen werden, man bezeichnet es daher passend als das „positive Elektron“. Lediglich die sehr viel größere Masse (vgl. oben) unterscheidet das positive Elektron vom negativen, aber doch nur quantitativ, ein Wesensunterschied ist nicht zu konstatieren. Warum freilich die Masse des positiven Elektrons so viel größer ist, dafür haben wir keine Erklärung; zurzeit können wir darin, aber auch nur darin, den Unterschied zwischen positiver und negativer Elektrizität überhaupt erblicken.

Die positiven Elektronen vermögen sich untereinander und mit negativen Elektronen zu einem neuen Kern zu polymerisieren; vier positive und zwei negative Elektronen bilden z. B. den doppelt positiv geladenen Kern des Heliumatoms, dessen Masse also nahe viermal so groß ist als die des Wasserstoffatoms. Derartige Polymerisationen sind mit gewaltigen Energieänderungen verknüpft, die nach der S. 44 mitgeteilten Gleichung

$$\Delta m = \frac{E}{c^2}$$

Massenänderungen, allerdings, wie es scheint, von relativ nicht sehr hohem Grade, bedingen. So erklärt sich der Umstand, daß die Masse des Kernes der Elemente zwar nicht ein genaues Multiplum derjenigen des Wasserstoffkernes + der (immer sehr kleinen) Summe der Massen der aufgenommenen negativen Elektronen ist, daß aber immerhin bei vielen Elementen (vgl. S. 192) ganzzahlige Verhältnisse auftreten. Größere Abweichungen von der Ganzzahligkeit dürften auf Isotopie (vgl. weiter unten) zurückzuführen sein.

Die Zahl der positiven Kernladungen bedingt nicht nur, was selbstverständlich ist, die Zahl der negativen Elektronen, die im gewöhnlichen nicht ionisierten, d. h. elektrisch neutralen Atom vorhanden sind, indem sie den Kern umkreisen, sondern, was höchst merkwürdig erscheint, eindeutig auch die Art und Weise, wie die kreisenden Elektronen angeordnet sind und mit welcher Geschwindigkeit sie ihre Umlaufzeit vollenden. Höchstwahrscheinlich sind es die Bedingungen der Quantentheorie, welche hier bestimmend wirken, wenn wir zurzeit auch nur in den allereinfachsten Fällen diese Bedingungen anzugeben in der Lage sind.

Wenn die Kerne also auch sämtlich aus positiven und negativen Elektronen aufgebaut gedacht werden können, so spielt der Heliumkern als sekundärer Baustein doch eine ganz besondere Rolle, wie unter anderem auch aus den Erscheinungen der Radioaktivität (Zerfall des Kernes in einfachere Bausteine) mit Sicherheit folgt.

Die Anordnung der negativen Elektronen bedingt fast alle physikalischen und chemischen Eigenschaften der Atome; der Bau des Kernes bedingt (im wesentlichen) das Atomgewicht des Elementes und seine Masse überhaupt (also auch die Gravitationswirkungen). Ferner hat das radioaktive Verhalten der Elemente seinen Sitz im Kern. Mit anderen Worten, die große Mehrzahl der physikalischen und die Gesamtheit der chemischen Probleme wird gelöst sein, sobald es gelungen sein wird, die Gesetze aufzudecken, nach denen die Kernladung die Anordnung der kreisenden negativen Elektronen und ihre Austauschfähigkeit bei chemischen Vorgängen bestimmt. Bisher ist diese Aufgabe nur beim Wasserstoffatom (vgl. folgenden Abschnitt) gelöst.

Bei gleicher Kernladung kann aber die Zusammensetzung und somit auch die Masse des Kernes verschieden sein; so erscheint also die Möglichkeit von Elementen von gleichen chemischen Eigenschaften, aber verschiedenem Atomgewicht gegeben („isotope Elemente“). Die Erfahrung hat nun wirklich in neuester Zeit uns eine ganze Anzahl von Isotopen kennen gelehrt (vgl. Kapitel Radioaktivität).

Die Anordnung der Elemente im periodischen System ist offenbar durch die Kernladung gegeben, das Atomgewicht selber spielt nach vorstehendem eine mehr sekundäre Rolle. Nur weil, man könnte fast sagen zufälligerweise, mit der Kernladung im allgemeinen, nicht immer, die Masse des Atoms ansteigt, ergab sich die im periodischen System der Elemente gegebene und vorher besprochene Anordnung der Elemente, die also rationell als eine Anordnung nach wachsenden Kernladungen aufzufassen ist. Die völlige Aufklärung aller vorhandenen Gesetzmäßigkeiten und ihrer Ausnahmen, die wir oben S. 188 bis 195 kennen gelernt haben, wird natürlich erst erfolgen können, wenn die Lagerung der negativen Elektronen um den Kern und ihre Energieverhältnisse aufgeklärt sein werden; immerhin wird die Periodizität des chemischen Verhaltens auch jetzt schon wenigstens in großen Zügen verständlich (vgl. weiter unten).

Die vorstehend kurz zusammengefaßten Sätze sind durch ihre Einfachheit zum Teil an sich überzeugend; der Beweis, daß sie, wenigstens der Hauptsache nach, viele Geheimnisse des Atombaus entschleiern haben und sicherlich von außerordentlich hoher Wahrscheinlichkeit sind, kann erst im weiteren Verlauf unserer Darstellung durch die Anwendungen erbracht werden, die auf vielen Gebieten verschiedentlicher Art uns entgegenzutreten werden.

Historisch sei noch bemerkt, daß außer Rutherford und Bohr besonders van den Broek, Soddy und Fajans in hohem Maße auf diesem Gebiete sich verdient gemacht haben<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Wegen zahlreicher Einzelheiten und näherer Literaturangaben vgl. die vortreffliche Zusammenstellung von K. Fajans, Radioaktivität und neueste Ent-

**Das Wasserstoffatom.** Die im vorstehenden Abschnitt dargelegten Ueberlegungen sollen nunmehr ihre spezielle Anwendung und scharfe numerische Prüfung in dem einfachsten Falle, der denkbar ist, finden, nämlich im Falle des aus einem positiven und einem negativen Elektron aufgebauten Systems, des Wasserstoffatoms.

Das Elektron umkreise den Kern im Abstände  $a$  und mit der Geschwindigkeit  $v$ . Da man den Durchmesser des Kerns auf verschiedenen Wegen hat abschätzen können und ihn von der Größenordnung  $10^{-13}$  cm gefunden hat, da ferner auch der Durchmesser des negativen Elektrons äußerst klein, jedenfalls klein im Verhältnis zum Abstand  $a$ , den wir alsbald von der Größenordnung  $10^{-8}$  cm finden werden, sich ergeben hat, so besteht also das Wasserstoffatom aus zwei im Verhältnis zu ihrer Ausdehnung weit entfernten Massenpunkten. Da ferner die Masse des Kernes sehr groß im Verhältnis zur Masse des negativen Elektrons ist, so dürfen wir ohne merkliche Vernachlässigung den Schwerpunkt des Systems in den Kern verlegen<sup>1)</sup>.

Die Prinzipien der Mechanik liefern uns sofort als Bedingung Zentrifugalkraft = Zentripetalkraft:

$$\frac{\mu v^2}{a} = \frac{e^2}{a^2} \quad \dots \quad (1)$$

( $\mu$  Masse des negativen Elektrons,  $e$  seine Ladung, die der des Kernes gleich und entgegengesetzt ist), oder

$$\mu v^2 = \frac{e^2}{a} \quad \dots \quad (2)$$

Für jeden Abstand  $a$  läßt sich also eine Umlaufgeschwindigkeit  $v$  ( $v = \frac{v}{2\pi a}$ ) angeben, die der Gleichung (1) genügt.

Das Wesen der Quantentheorie, die wir in der Anwendung auf die spezifische Wärme im Kap. III dieses Buches eingehend besprechen werden, läßt sich dahin aussprechen, daß bei atomistischen Verhältnissen die Zahl der nach der allgemeinen Mechanik möglichen Bedingungen eingeschränkt wird. Das der Quantentheorie unterworfenen Energiequantum liefert uns die Betrachtung der Gleichung (2). Wenn ein negatives Elektron aus der Unendlichkeit in den Abstand  $a$  zum Wasserstoffkern gebracht wird, so leisten die elektrostatischen Kräfte dabei die Arbeit

$$\int_a^{\infty} \frac{e^2}{r^2} dr = \frac{e^2}{a};$$

das durch die Gleichung (2) beschriebene Modell des H-Atoms enthält

wicklung der Lehre von den chemischen Elementen. Sammlung Vieweg. Braunschweig 1919.

<sup>1)</sup> Die große Genauigkeit der Ausmessung der Spektrallinien zwingt allerdings dazu, in gewissen Fällen von dieser Vernachlässigung abzusehen (vgl. auch das Kap. 14 dieses Buches).

die Hälfte dieser Energie  $\left( = \frac{\mu v^2}{2} \right)$  als lebendige Kraft, die andere Hälfte demgemäß als potentielle Energie. Die klassische Mechanik (Prinzip der gleichen Energieverteilung), die für die kinetische Theorie der Materie als allein maßgebend galt, würde (vgl. folgendes Kapitel, Abschnitt: Theorie der Freiheitsgrade)

$$\frac{\mu v^2}{2} = \frac{e^2}{2a} = \frac{RT}{2N}$$

verlangen, ein, wenigstens bei tiefen Temperaturen, ganz unbrauchbares Resultat. Dafür liefert die Quantentheorie

$$\frac{\mu v^2}{2} = \frac{e^2}{2a} = \frac{h\nu}{2} = \frac{h\nu}{4\pi a} \dots \dots \dots (3)$$

( $h =$  Planck'sche Konstante). Aus diesen Gleichungen folgt

$$v = \frac{2\pi e^2}{h}, \quad a = \frac{h^2}{4\pi^2 \mu e^2} \dots \dots \dots (4)$$

Damit ist aus den möglichen Bahnen eine herausgegriffen und zwar die stabilste und deshalb diejenige, die bei tiefen Temperaturen dem Gleichgewicht entspricht. Man kann also das durch die Gleichungen (4) völlig eindeutig beschriebene Modell des H-Atoms als das normale Wasserstoffatom bezeichnen.

Nun liefert die Quantentheorie noch eine weitere Reihe von Möglichkeiten; anstatt  $h$  kann in die Gleichungen (3) auch  $n h$  eingeführt werden, worin

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

zu setzen ist, d. h. die Reihe der ganzen Zahlen durchläuft.

Somit erhalten wir außer der Normalform noch eine unbegrenzte Zahl anderer Formen, die durch die Gleichungen

$$v_n = \frac{2\pi e^2}{nh}, \quad a_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 \mu e^2} \dots \dots \dots (4a)$$

eindeutig festgelegt sind. Der Frage, welche dieser Formen bei einer bestimmten Temperatur existenzfähig sind, stand die ältere Thermodynamik machtlos gegenüber; erst der neue Wärmesatz (S. 30) läßt berechnen, in welchen Mengenverhältnissen diese verschiedenen Formen koexistieren, die wir als verschiedene Modifikationen des H-Atoms bezeichnen können; denn, wie wir im vierten Buche kennen lernen werden, würden diese verschiedenen Modifikationen, wenn sie sich nicht sehr rasch ineinander umlagerten und wenn man sie daher voneinander trennen könnte, wie man Ozon und gewöhnlichen Sauerstoff trennen kann, chemisch und physikalisch ganz verschieden verhalten und zwar muß die chemische Aktivität ungeheuer zunehmen, wenn  $n$  größer wie 1 wird. Zur allgemeinen Orientierung sei bemerkt, daß bei gewöhnlichen und selbst bei den höchsten der Messung zugänglichen Temperaturen die Zahl der im Gleichgewicht koexistierenden H-Atome, bei denen  $n > 1$ , sehr klein ist.

Das beschriebene Modell läßt sich nun sehr einfach und äußerst genau

experimentell prüfen, wenn man mit B o h r, dem man auch den Ansatz (4) bzw. (4 a) verdankt, auch auf die Spektrallinien die Quantentheorie anwendet. Und zwar macht hier B o h r folgenden einleuchtenden Ansatz. Wenn ein Elektron vom  $n$ ten in den  $m$ ten Ring fällt, so wird, wenn  $n > m$ , dabei Energie frei; diese freiwerdende Energie beträgt  $E_n - E_m$ , wenn  $E_m$  und  $E_n$  den Energieinhalt der beiden betrachteten H-Modifikationen bedeuten. Nun beträgt aber, wenn  $E_\infty$  den Energieinhalt des dissoziierten Systems bedeutet (Energie des freien positiven und negativen Elektrons), der Energieinhalt beim Abstände  $a$

$$E_a = E_\infty - \frac{e^2}{2a}$$

( $\frac{e^2}{a}$  = potentielle Energie, von der die Hälfte sich in kinetische Energie umsetzt), und es wird somit

$$E_n - E_m = \frac{e^2}{2} \left( \frac{1}{a_m} - \frac{1}{a_n} \right) = \frac{2 \pi^2 \mu e^4}{h^2} \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (5)$$

Dieser Energieverlust erfolgt nun nach B o h r ebenfalls quantenmäßig in Gestalt einer Lichtwelle von der Schwingungszahl  $\nu$ , d. h. es wird

$$E_n - E_m = h \nu \quad (6)$$

oder nach (5)

$$\nu = \frac{2 \pi^2 \mu e^4}{h^3} \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (7)$$

Alle obigen Formeln beziehen sich strenggenommen auf den absoluten Nullpunkt, weil die Energie der Wärmebewegung vernachlässigt ist, übrigens wohl auch vernachlässigt werden muß, weil wir meiner Meinung nach darüber noch keine sicheren theoretischen Vorstellungen besitzen, wie sich die Wärmebewegungen mit den Quantenbedingungen „auseinandersetzen“. Es scheint daher auch kaum sicher, inwieweit sich Gleichung (7) bei der Wärmestrahlung (Emission der Spektrallinien durch sehr hoch erhitze H-Atome) bewähren würde. Uebrigens läßt sich auch experimentell die Frage nicht in dieser Weise angreifen. Der gewöhnliche Wasserstoff ist zweiatomig, wir müßten ihn also zunächst so hoch erwärmen, daß er sich in die Atome spaltet, und das Spektrum dieser Atome messen, was kaum möglich ist.

Es gibt aber eine andere Art der Anregung der H-Atome, die bei tiefen Temperaturen erfolgen kann (viele Tausende Grad können hier noch als „Nullpunktstemperatur“ gelten, weil die Energie der Wärmebewegung klein ist gegen die Energiemengen, die in Quanten auftreten oder, präziser ausgedrückt, weil  $\frac{RT}{N}$  hier noch klein ist gegen  $h \nu$ ), nämlich die Anregung durch elektrisch beschleunigte Elektronen oder Ionen. Dieselben zertrümmern nicht nur das Wasserstoffmolekül, sondern spalten auch die Wasserstoffatome in die beiden Elektronen; bei ihrer Wiedervereinigung, die in den verschiedensten Abstufungen erfolgen kann, sind dann die durch Formel (7) gegebenen Linien zu erwarten.

Dies trifft nun in der Tat vollkommen zu; wie nämlich schon 1885 Balmer<sup>1)</sup> entdeckte, kann man die Wellenlängen  $\lambda$  jener Linien nach der einfachen Formel

$$\lambda^{-1} = A (1 - \frac{1}{n^2}) \text{ oder } \lambda = \frac{1}{A} \cdot \frac{n^2}{n^2 - 4} \dots (8)$$

mit sehr großer Genauigkeit berechnen; für  $n$  sind sukzessive die ganzen Zahlen 3, 4, 5 usw. einzuführen.

Setzt man in dieser Formel den Wert der Konstanten  $\frac{1}{A} = 3647,20$ , so berechnet man für die danebenstehenden Werte von  $n$  die folgenden Wellenlängen:

Wasserspektrum.

Linie	$n$	berechnet	beobachtet	Differenz
H $\alpha$	3	6564,06	6564,97	0,0
H $\beta$	4	4862,93	4862,93	0,0
H $\gamma$	5	4341,90	4342,00	+ 0,1
H $\delta$	6	4103,10	4103,11	0,0
H $\epsilon$	7	3971,40	3971,40	0,0
H $\zeta$	8	3890,30	3890,30	0,0
H $\eta$	9	3836,70	3836,80	+ 0,1
H $\theta$	10	3799,20	3799,20	0,0
H $\iota$	11	3771,90	3771,90	0,0
H $\kappa$	12	3751,40	3751,30	- 0,1
H $\lambda$	13	3735,60	3735,30	- 0,3
H $\mu$	14	3723,20	3722,80	- 0,4
H $\nu$	15	3713,20	3712,90	- 0,3

Die unter „beobachtet“ verzeichneten Wellenlängen sind (in zehnmillionstel Millimeter ausgedrückt) den Messungen von Ames<sup>2)</sup> entnommen; die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ist von „astronomischer Genauigkeit“.

Nun läßt sich die Formel (7), indem wir die bekannte Beziehung

$$c = \lambda \nu$$

benutzen, auch schreiben

$$\lambda^{-1} = \frac{2 \pi^2 \mu c^4}{c h^3} \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \dots (9)$$

andrerseits läßt sich Formel (8) umformen in

$$\lambda^{-1} = \frac{4 \cdot 10^8}{3647,20} \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) cm \dots (10)$$

worin  $m = 2$ , und  $n = 3, 4, \dots$  zu setzen ist. Die Gleichung (10) genügt also der theoretischen Gleichung (9), wenn wir annehmen, daß die Balmerreihe in der Weise zustande kommt, daß das negative Elektron von einem der größeren Kreise auf den zweiten Kreis fällt.

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 25. 81 (1885).

<sup>2)</sup> Phil. Mag. [5] 30. (1890); vgl. auch Cornu, Journ. de phys. [2] 5. 341 (1886).



Somit bewährt sich B o h r s Ansatz vortrefflich; aber darüber hinaus ergibt sich eine weitere, noch tiefer gehende Forderung der Theorie, daß nämlich auch die beiden Proportionalitätsfaktoren in Gleichung (9) und (10) einander gleich sein müssen; wir finden also

$$\frac{2\pi^2\mu e^4}{ch^3} = \frac{4 \cdot 10^8}{3647,20}.$$

Der rechts stehende empirische Ausdruck besitzt den numerischen Wert 109 673; neuere Messungen von P a s c h e n (1916) ergeben dafür die fast identische Zahl 109 678, ein Beweis für die große Genauigkeit derartiger Messungen.

Der links stehende Ausdruck läßt sich, da die Größen  $\mu$ ,  $e$ ,  $h$  nur mit beschränkter Genauigkeit bekannt sind und außerdem zum Teil in relativ hohen Potenzen vorkommen, natürlich nur mit mäßiger Genauigkeit berechnen; im Kap. 14 dieses Buches, in dem wir uns mit den absoluten Größen der atomistischen und molekularen Dimensionen beschäftigen werden, werden wir auf diese Berechnung zurückkommen. Hier sei historisch nur bemerkt, daß B o h r<sup>1)</sup> obigen Ausdruck aus den besten damals zu Gebote stehenden Daten zu 108 700 berechnete; P. S. E p s t e i n<sup>2)</sup> findet in einer vortrefflichen Uebersicht über die Anwendung der Quantenlehre auf die Serienspektren mit Benutzung neuerer Zahlen 110 100. Somit ist auch in dieser Hinsicht eine gute, höchst bedeutsame Uebereinstimmung zu konstatieren.

Fügen wir noch hinzu, daß auch die Linienserien, die den Ansätzen

$$m = 1, \quad n = 2, 3, \dots$$

(ultraviolette Serie von L y m a n) und

$$m = 3, \quad n = 4, 5, \dots$$

(ultrarote Serie nach R i t z und P a s c h e n) entsprechen, beobachtet wurden, so erkennen wir die gewaltige Leistungsfähigkeit der theoretischen Formel (9), die also die erstere Serie dahin deutet, daß das Elektron die betreffenden Linien hervorruft, indem es von einem äußeren Ringe auf den ersten, die letztere dahin, daß das Elektron von einem äußeren Ringe auf den dritten fällt.

Von besonderem Interesse ist schließlich die Berechnung der Radien des Schwingungskreises des Elektrons; Formel (4 a) liefert hierfür<sup>3)</sup> unter Benutzung der Kap. 14 anzugebenden Zahlen die Werte

$$a_1 = 0,556, \quad a_2 = 2,22, \quad a_3 = 5,00, \quad a_4 = 8,9, \quad a_5 = 13,9, \\ a_{15} = 125 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

Bei einigermaßen dichtem Gase können aus Platzmangel Bahnen von höherer Ordnungszahl sich nicht, oder im Sinne der kinetischen Theorie, nur äußerst selten ausbilden; selbst bei den im Geißlerrohr an-

<sup>1)</sup> Phil. Mag., Sept. 1913, S. 437.

<sup>2)</sup> P l a n c k - Heft der Naturwissenschaften (Berlin bei Springer) vom 26. April 1918, S. 238.

<sup>3)</sup> Nach E. R i e c k e, Physik. Zeitschr. 16, 222 (1915), woselbst sich eine sehr klare Darstellung der B o h r s c h e n Theorie findet.

gewandten Verdünnungen lassen sich nur die ersten 13 Linien (bis  $n = 15$ ) messen, während einzelne Fixsternatmosphären, in denen offenbar die Dichte noch viel geringer ist, bis zu 29 Linien der Balmerreihe liefern. Um bei Messungen dies zu erzielen, müßte man offenbar äußerst weitgehend evakuierte, dabei aber räumlich ungeheuer ausgedehnte Geißleröhren verwenden, letzteres, damit die Intensitäten der Linien hinreichend groß werden.

**Weitere Theorie der Spektre.** Seit langem wurde vermutet, daß der innere Bau der Atome am deutlichsten sich in den Spektren offenbart; da natürlich eine eingehendere Behandlung der Spektralerscheinungen außerhalb des Rahmens dieses Werkes fällt, so können hier nur einige leitende Gesichtspunkte erörtert werden.

Abgesehen von den sogenannten **Lumineszenzerscheinungen**, worunter man nach dem Vorschlage von E. Wiedemann<sup>1)</sup> die Fähigkeit gewisser Körper versteht, infolge äußerer Umstände, wie Belichtung (Photolumineszenz), elektrischer Entladung (Elektrolumineszenz der Gase), chemischer Prozesse (Chemilumineszenz), Kristallisierens (Kristallolumineszenz), schwachen Erwärmens (Thermolumineszenz), schon bei niederen Temperaturen leuchtend zu werden, verdankt die normale, d. h. die durch die Wärmebewegung der Moleküle erzeugte Lichtentwicklung, ihre Entstehung der hohen Temperatur des das Licht entsendenden Stoffes. Nach den Strahlungsgesetzen (vgl. S. 34) liefern alle festen und flüssigen Körper (in hinreichend dicken Schichten) mit zunehmender Temperatur ein an Strahlen kürzerer Wellenlängen immer reicher werdendes Licht, und zwar werden sie alle bei ca. 500° dunkelrotglühend, dann hellrotglühend und schließlich weißglühend; betrachtet man das allmähliche Erglühen mit einem Spektroskop, so erscheint zuerst relativ intensiv das rote Ende des Spektrums, um sich mit zunehmender Temperatur immer mehr nach dem violetten Ende hin auszudehnen. Alle festen und flüssigen Körper liefern also ein **kontinuierliches Spektrum**; einzelne seltene Erden jedoch weisen, in hinreichend dünnen Schichten erhitzt, ein von einzelnen hellen Linien durchzogenes **kontinuierliches Spektrum** auf.

Charakteristisch verschieden verhalten sich die glühenden Gase, welche nur oder wenigstens vorwiegend **Strahlen von ganz bestimmten Wellenlängen** aussenden und daher ein aus einzelnen getrennten Lichtbändern gebildetes Spektrum liefern, welches man je nach Anzahl und Breite der einzelnen Lichtbänder als **Bandenspektrum** oder als **einfaches Linienspektrum** bezeichnet. Auf der Tatsache, daß unter gegebenen Bedingungen des Druckes und der Temperatur jedem Gase ein ganz bestimmtes und in hohem Maße charakteristisches Emissionsspektrum zukommt, beruht die **Emissionsspektralanalyse**<sup>2)</sup>, deren Einführung in die Wissenschaft (1860) das unsterbliche

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 34. 449 (1888).

<sup>2)</sup> Vgl. über Spektralanalyse die Uebersicht von Kayser im Handbuch der Physik von Winkelmann, Leipzig 1906, 2. Aufl., VI, S. 654—746. Von neueren Werken sei ferner auf Baly-Wachsmuth, Spektroskopie, Berlin 1908, hingewiesen.

Verdienst von B u n s e n und K i r c h h o f f ist, und deren erste Frucht die Entdeckung einer Anzahl neuer Elemente war. Zur spektralanalytischen Untersuchung ist es demgemäß erforderlich, die betreffende Substanz in den Zustand eines glühenden Gases zu bringen; bei leicht flüchtigen Stoffen, wie den Salzen der Alkalien, genügt die Flamme eines Bunsenbrenners; bei schwerer flüchtigen bedient man sich je nach Umständen des Knallgasgebläses, des elektrischen Funkens oder des elektrischen Kohlenbogens. Auf der auswählenden Emission der glühenden Gase beruht bekanntlich die bei so vielen optischen Versuchen erforderliche Erzeugung monochromatischen Lichtes. Uebrigens sei betont, daß s c h a r f e Linienspektren den Gasen nur bei großer Verdünnung eigentümlich zu sein scheinen; mit zunehmendem Druck verbreitern sich die Linien, ja es können dann Gase sogenannte kontinuierliche Spektren geben; nach F r a n k l a n d (1868) ist z. B. das Spektrum von Wasserstoffgas, welches bei einem Druck von 20 Atmosphären in Sauerstoff verbrennt, ein kontinuierliches.

Daß jede Molekülgattung, ob isoliertes Atom oder chemische Verbindung, ihr eigentümliches Spektrum besitzt, kann nicht bezweifelt, aber die Frage, welcher Molekülgattung (freies Atom, Ion, kompliziertes Molekül) ein beobachtetes Spektrum entspricht, nur selten mit Sicherheit beantwortet werden. Die Schwierigkeiten, auf welche man hier stößt, bestehen hauptsächlich darin, daß über den Molekularzustand eines glühenden Gases Sicheres schwer zu ermitteln ist, daß derselbe bei hohen Temperaturen, wo die Reaktionsfähigkeit der Stoffe wahrscheinlich sehr gesteigert, sicherlich aber total verändert ist, häufig sehr kompliziert sein wird, und daß wir demgemäß bei Vergasung einer Verbindung oder selbst eines Elementes höchstwahrscheinlich ein Spektrum beobachten, welches aus der Uebereinanderlagerung von zu verschiedenen Molekülgattungen gehörigen sich zusammensetzt; ja möglicherweise sind gewisse Spektren überhaupt gar nicht durch die Anwesenheit bestimmter Molekülgattungen, sondern vielmehr durch den Ablauf eines chemischen Prozesses bedingt. Besonders dürften die Dissoziationserscheinungen und auch die Bildung von neuen, nur bei sehr hohen Temperaturen beständigen Stoffen eine wichtige Rolle spielen<sup>1)</sup>; insbesondere werden gewiß durch Reaktion der verflüchtigten Substanz mit den Flammgasen oder der atmosphärischen Luft neue Molekülgattungen in vielleicht nur äußerst geringer Menge, aber in bei der großen Empfindlichkeit des Spektroskops gerade für Linienspektren hinreichendem Maße entstehen, um deutlich erkennbare Linien zu liefern. — Es gilt als sicher, daß einzelne Atome vorwiegend Linienspektren, Atomkomplexe aber immer Bandenspektren liefern. Der Umstand, daß z. B. Radium ein wohldefiniertes Linienspektrum lieferte, trug viel dazu bei, es als ein neues Element anzusprechen.

Historisch sei bemerkt, daß neben B a l m e r besonders sich R y d-

<sup>1)</sup> Beispielsweise enthält Wasserdampf von etwa 3000° die Molekülgattungen  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_3$  und wahrscheinlich auch  $H$  und  $O$  in wenn auch geringen Mengen; vgl. darüber Buch IV, Kap. 3, 4, 5.

berg, Kayser und Runge, Ritz um die Aufdeckung empirischer Regelmäßigkeiten von Linienspektren verdient gemacht haben; in ein ganz anderes Stadium aber ist diese Frage durch die im vorigen Abschnitt besprochene Theorie von Bohr getreten, deren Anwendung auf das Wasserstoffatom wir bereits kennen gelernt haben.

In genau der gleichen Weise läßt sich der Fall des einfach positiv geladenen Heliumatoms behandeln; hier rotiert ebenfalls ein einziges Elektron um den hier doppelt (Ordnungszahl = 2) geladenen Kern. Es ergibt sich leicht bei Berücksichtigung der doppelten Ladung analog Gleichung (7) S. 201

$$\nu = \frac{8\pi^2 \mu e^4}{h^3} \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

und in der Tat sind hier, wie beim Wasserstoff, verschiedene der nach dieser Formel mögliche Serien gefunden worden (wegen des Einflusses der Masse des Kernes vgl. Kap. 14 dieses Buches). — Ganz allgemein ist die Behandlung des Falles, daß ein einzelnes Elektron um einen beliebig stark geladenen Kern oder auch um einen von Elektronen dicht umgebenen Kern, der nach außen sehr nahe wie eine Zentralladung wirkt, rotiert, in ganz analoger Weise zu führen. Die Spektren derartiger Gebilde bezeichnet man als „wasserstoffähnlich“.

Theoretisch bisher kaum einwandfrei ist die Behandlung von Fällen, in denen mehrere Elektronen gleichzeitig rotieren und an der Lichtemission sich beteiligen, weil für diesen Fall die Quantentheorie noch nicht genügend ausgebildet ist; es sei daher hier nicht weiter auf die in dieser Hinsicht vorliegenden rechnerischen Versuche eingegangen, die mir unserem jetzigen Wissen voranzueilen scheinen. Wohl aber ist es gelungen, an der Hand der Bohrschen Theorie einige allgemeine Regelmäßigkeiten aufzufinden oder zu deuten.

Offenbar wird man auch in komplizierteren Fällen zu einem aus zwei Termen bestehenden Ausdruck gelangen, wie wir ihn in Gleichung (7) S. 201 gefunden haben. Jedem Bohrkreis entspricht ein bestimmter Term, deren Differenz die Schwingungszahl liefert; ebenso wie die Bohrkreise können offenbar auch die entsprechenden Terme beliebig kombiniert werden und man erhält so neue Serien von Differenzen, denen neue Spektralserien entsprechen (Kombinationsprinzip von Ritz<sup>1)</sup>).

Empirische Formeln, die besonders geeignet sind, einer gleichen Serie entsprechende Linien ausfindig zu machen, verdankt man Kayser und Runge (vgl. darüber Winkelmanns Handbuch der Physik oder eine der früheren Auflagen meiner „Theoretischen Chemie“).

Auf Grund der Bohrschen Theorie läßt sich abschätzen, daß die Linien der gewöhnlichen Spektroskopie, die hauptsächlich im sichtbaren und ultravioletten Gebiet liegen, von den Elektronen des äußersten Elektronenkreises herrühren müssen. Das chemische Verhalten der Elemente zwingt zu der Annahme, daß bei homologen Elementen (Elementen der

<sup>1)</sup> Physik. Zeitschr. 9. 521 (1908).

gleichen Vertikalkolumne des periodischen Systems) die äußeren Elektronenkreise ähnlich aufgebaut sind; es folgt also unmittelbar, daß homologe Elemente ähnlich gebaute Spektren aufweisen müssen, wie es in der Tat die Untersuchungen von Rydberg und später von Kayser und Runge ergeben haben.

Verliert ein Atom ein Elektron, tritt es also als einfach positiv geladenes Ion auf, so wird der Bau des äußeren Elektronenkreises analog demjenigen seines linken Nachbarn im periodischen System; entsprechend nimmt der Bau des Spektrums bei einfacher Ionisierung die Form der in der linken Vertikalkolumne befindlichen Elemente an (Verschiebungssatz von W. Kossel und A. Sommerfeld<sup>1)</sup>). Die Alkalimetalle z. B. geben im Lichtbogen oder auch gewöhnlichen Flammen das Spektrum des ungeladenen Atoms (charakterisiert durch Doublettserien); im Funkenspektrum, in dem wegen des hohen Spannungsgefälles das Atom ionisiert wird, tritt ein den Edelgasen ähnliches Einfachspektrum auf. Die Triplettserien der Erdalkalien verwandeln sich im Funkenspektrum in die den Alkalimetallen eigentümlichen Doublettserien usw.

Besonders bedeutungsvoll für das periodische System erwiesen sich die Resultate, die man mit Hilfe der Röntgenspektroskopie (Spektroskopie äußerst kurzer Wellenlängen) in den letzten Jahren gewonnen hat. Wie wir im nächstfolgenden Kapitel sehen werden, kann man Kristalle als räumliche Atomgitter ansehen und so wegen der außerordentlichen Kleinheit ihrer Gitterkonstante Röntgenstrahlung, der etwa tausend- bis zehntausendmal höhere Schwingungszahlen zukommen, als dem sichtbaren Lichte, spektral zerlegen; diese Strahlung, die durch sehr schnell bewegte Elektronen angeregt wird, rührt von den dem Kern unmittelbar benachbarten Elektronenkreisen her. Nun wird diese Strahlung unmittelbar durch die Kernladung, wie Bohrs Theorie sofort erkennen läßt, in ihrer Wellenlänge bedingt, wir haben sogar den einfachen Fall einer wasserstoffähnlichen Strahlung. Die Theorie ist allerdings, wie schon mehrfach betont, noch nicht so weit, um den genauen Mechanismus dieser Strahlung angeben zu können; empirisch fand aber H. G. Moseley (1913), daß bei Elementen von nicht zu kleinem Atomgewicht die Quadratwurzel aus der Schwingungszahl einander korrespondierender Linien linear mit der Kernladungszahl ansteigt. Umgekehrt liefert uns so die Röntgenspektroskopie ein Mittel, um die Kernladung der Elemente mit voller Sicherheit zu bestimmen. Es sei noch hinzugefügt, was die Zuverlässigkeit dieser Methode bestätigt, daß andere Methoden zur Ermittlung der Kernzahl, die übrigens nicht von so allgemeiner Anwendbarkeit sind, übereinstimmende Resultate gegeben haben.

Wegen näherer Einzelheiten des oben nur kurz skizzierten, aber so überaus wichtigen und interessanten Gebietes sei besonders auf das vortreffliche Werk von A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien* (bei Vieweg, Braunschweig 1919) hingewiesen; daselbst findet sich auch die Sommerfeldsche Theorie der Fein-

<sup>1)</sup> Verhandl. Deutsch. physik. Ges. 21. 240 (1919).

struktur der Spektrallinien, die auf einer unmittelbaren Anwendung der Relativitätstheorie (Zunahme der Masse der Elektronen mit ihrer lebendigen Kraft nach Formel S. 44) unter Annahme elliptischer Bahnen beruht, wie ferner die Theorie des Zeeman- und Starkeffekts. Ferner sei noch besonders auf die zusammenfassende Darstellung E p s t e i n s (S. 203) hingewiesen.

**Periodisches System und Ordnungszahl.** In den vorhergehenden Abschnitten ist bereits klar geworden, daß nicht das Atomgewicht, sondern die Kernladung („Ordnungszahl“) für das chemische Verhalten der Elemente maßgebend ist und daß daher letztere Zahl die Reihenfolge der Elemente und Periodizität ihrer Eigenschaften bestimmt.

Auf S. 209 findet sich das System der Elemente<sup>1)</sup>, wie es sich nunmehr und wahrscheinlich im wesentlichen endgültig ergibt. Wie bei dem älteren System der Elemente ist die Reihe der Elemente in einzelne Serien zerlegt, die passend untereinander gesetzt wurden, so daß homologe Elemente in der gleichen Vertikalkolumne versammelt sind. Die Betrachtung dieser neuen Anordnung wird für jeden, der das ältere System der Elemente näher studiert hat, besonders anziehend sein und mancherlei Uebersetzungen bieten.

Zunächst ist festzustellen, daß die neue Anordnung sich, im Gegensatz zur früheren, lückenlos durchführen läßt. Ordnete man die Elemente streng nach dem Atomgewicht, so müßten z. B. Argon und Kalium, Tellur und Jod vertauscht werden, was mit dem chemischen Verhalten dieser Elemente natürlich unverträglich ist. Nunmehr wird klar, daß man sich über diese Unstimmigkeiten früher mit Recht hinweggesetzt hatte; andererseits existieren für die neue Anordnung derartige Unstimmigkeiten überhaupt nicht mehr.

Ferner ist festzustellen, daß man im wesentlichen auch mit der älteren Anordnung das Richtige getroffen hatte; während man aber früher die seltenen Erden (außer Sc, Y, La) überhaupt nicht hatte unterbringen können, lieferte die Bestimmung der Ordnungszahlen das vollkommen sichere Resultat, daß dieselben zwischen Cer und Tantal einzureihen sind, allerdings in einer Weise, die ein Durchbrechen der Hauptregelmäßigkeit des periodischen Systems bedeutet, wonach in den Vertikalkolumnen analoge Elemente sich befinden. In der S. 209 gegebenen Anordnung kommt dies in der Weise zum Ausdruck, daß die Gruppe der seltenen Erden durch eine Einrahmung als eine für sich bestehende Serie sehr analoger Elemente äußerlich gekennzeichnet wird.

Bei weitem das wichtigste Ergebnis der Theorie der Kernladungen ist aber darin zu erblicken, daß nunmehr die Zahl der möglichen Elemente (oder, wenn wir die Isotopie berücksichtigen wollen, der möglichen Elementgruppen oder „Plejaden“) scharf und experimentell bestimmbar festgelegt wird. Natürlich ist es möglich und wahrscheinlich, daß Uran mit der Kernladung 92 noch nicht das letzte aller Elemente ist; die Elemente mit der Kernladung 1—92 sind aber bis auf ganz wenige Lücken bekannt, deren Ausfüllung im Laufe der Zeit wohl noch zu erwarten ist. Fest steht

<sup>1)</sup> Nach F a j a n s (vgl. S. 198).

Das periodische System der Elemente auf Grund der Ordnungszahlen.

Periode	Reihe	Gruppe VIII		Gruppe I		Gruppe II		Gruppe III		Gruppe IV		Gruppe V		Gruppe VI		Gruppe VII					
		0	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b			
I	1	2 He	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar			
		4,03	6,94	9,1	11,0	12,00	14,01	16,00	19,0												
II	2	20,2	23,00	24,32	27,1	28,3	31,04	32,06	35,46	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As			
		39,88	39,10	40,07	45,1	48,1	51,0	52,0	54,93												
III	3	36 Kr	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 —	34 Se	35 Br	36 Kr	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo			
		82,92	85,45	87,63	88,7	90,6	93,5	96,0	99,0												
IV	4	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 J	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb		
		101,7	102,9	106,7	107,88	112,4	114,8	118,7	120,2	127,5	125,92										
V	7	54 X	55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 —	62 Sm	63 Eu	54 X	55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 —	62 Sm	
		130,2	132,81	137,37	139,0	140,25	140,9	144,3	150,4	152,0											
VI	10	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Tu II	73 Ta	74 W	75 —	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	
		157,3	159,2	162,5	163,5	167,7	168,5	175,5	175,0	181,5	184,0	185 —									
VI	9	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 —	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	
		190,9	193,1	195,2	197,2	200,6	204,0	207,20	208,0	210,0											
VI	10	86 Em	87 —	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 —	94 —	95 —	86 Em	87 —	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 —	94 —	95 —
		(222,0)		226,0	(227)	232,15	(230)	238,2	238,2	238,2											

Neben den Bezeichnungen der Elemente sind die Ordnungszahlen, darunter die Atomgewichte angegeben. — Zwischen Uran (92) und Thallium (81) weist fast jede Stelle des Systems mehrere, meistens radioaktive Elemente auf. In die obige Tabelle wurde das Symbol und Atomgewicht nur des langlebigen bzw. verbreitetsten Gliedes jeder Plejade eingesetzt. — Die eingeklammerten Atomgewichte von Po und Em sind rechnerisch ermittelt, die von Ac und Pa sind hypothetisch.

jedenfalls, daß auf der Erde fast alle denkbaren chemischen Elemente mit positiv geladenem Kern vorhanden sind und höchst wahrscheinlich ist die Zusammensetzung der Materie im ganzen Weltenraum im Prinzip identisch mit derjenigen, aus welcher die Erde besteht. Dies ist gewiß ein Resultat von großer allgemeiner Bedeutung.

Insbesondere hat sich auch herausgestellt, daß die seltenen Erden bis auf zwei fehlende Glieder, also mit großer Vollständigkeit, von den Chemikern entdeckt worden sind.

Das positive Elektron, in der Tabelle mit  $\oplus$  bezeichnet (Kern des H-Atoms), und das negative Elektron, in der Tabelle mit  $\ominus$  bezeichnet, sind als die Bausteine der übrigen Elemente obenan gestellt; ihre Kombination, die in einer durch Bohr völlig aufgeklärten Weise erfolgt, liefert uns das H-Atom. Das negative Elektron besitzt, wie schon oft betont, ein sehr kleines Atomgewicht.

Die Anordnung der negativen Elektronen bei den anderen Elementen kennen wir, wie wiederholt betont, noch nicht, wir vermögen daher auch nicht die Regelmäßigkeiten des periodischen Systems theoretisch abzuleiten. Umgekehrt aber kann man aus diesen Regelmäßigkeiten mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit Schlüsse auf die Anordnung der negativen Elektronen ziehen. Dies ist bereits von Bohr<sup>1)</sup> geschehen, der einem von den Elektronen gebildeten Achterring eine besondere Stabilität zuschrieb und mit der Zahl der acht Vertikalkolumnen des periodischen Systems in Zusammenhang brachte. Weitere sehr beachtenswerte Betrachtungen in dieser Richtung stellte F. Kirchhoff<sup>2)</sup> an, dessen Ringanordnungen zahlreiche chemische Eigenschaften der Elemente zu erklären vermögen. Offenbar handelt es sich hier um ein äußerst wichtiges Problem.

## II. Kapitel.

### Die kinetische Theorie der Moleküle.

**Allgemeines.** Nachdem wir im vorangehenden Kapitel uns mit den Eigenschaften der Atome beschäftigt haben, die wir als die Bausteine ansehen, durch deren Zusammenfügung das Molekül entsteht, wollen wir in diesem und den nachfolgenden Kapiteln uns eine Vorstellung von den Gruppierungen zu verschaffen suchen, die aus jenen Bausteinen sich bilden.

Zwei unter sich sehr verschiedene Wege führten zu bestimmten Vorstellungen über die Natur der Moleküle. Einerseits suchte man aus rein mechanischen Prinzipien manche Eigenschaften der Moleküle und dadurch gleichzeitig auch die der aus ihnen gebildeten Substanz abzuleiten. Es war dies Verfahren ursprünglich rein deduktiver Natur; aber beim weiteren Ausbau dieser Methode, als es galt, die Eigenschaften des Stoffes mit

<sup>1)</sup> Phil. Mag. von Sept. 1913, S. 497.

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 93, 623 (1919).



denen der Moleküle in immer engeren Zusammenhang zu bringen, mußte man auch hier, wie überall in der Naturwissenschaft, induktiv zu Werke gehen. Den größten Erfolg dieser Bemühungen haben wir wohl darin zu erblicken, daß sie uns das Wesen der Wärme durch einfache mechanische Vorstellungen verständlich machen.

Andererseits führte die Beschäftigung mit den zahllosen Kohlenstoffverbindungen zu eingehenden Betrachtungen über die Anordnung der Atome im Moleküle; bald gewannen die anfangs unbestimmten Vermutungen greifbare Gestalt und unterstützten die Arbeit des Experimentators so wirkungsvoll, daß jede Furcht, man ergehe sich in allzu kühnen Hypothesen, angesichts der unleugbaren Erfolge, zu denen sie führten, gegenstandslos werden mußte; so entstand die Strukturchemie und ihre konsequente Fortsetzung, die Stereochemie.

Wir werden uns in diesem Kapitel mit der mehr physikalischen Seite der Molekulartheorie beschäftigen, wobei jedoch angesichts des knappen Raumes nur das für unsere Zwecke Wichtigste zur Sprache gelangen soll. Historisch sei hier noch bemerkt, daß bereits 1740 Daniel Bernoulli im Wesen die heute allgemein angenommene kinetische Vorstellung über die Beschaffenheit der Gase sich gebildet hatte, daß aber erst 1845 J. J. Waterston der Londoner Royal Society eine Abhandlung vorlegte, die eine sehr glückliche und erfolgreiche Ausbildung der kinetischen Gastheorie enthielt. Leider blieb die Abhandlung damals ungedruckt, und erst in neuerer Zeit veranlaßte Lord Rayleigh, der sie im Archive auffand, ihre Veröffentlichung<sup>1)</sup>. So kam es denn, daß 1856 Kroenig und 1857 Clausius im wesentlichen die gleichen Ansichten unabhängig entwickelten. Nachdem so die Grundgedanken klar erfaßt waren, beteiligten sich Clausius, Maxwell, Boltzmann, O. E. Meyer, van der Waals u. a. erfolgreich am weiteren Ausbau der Theorie.

Wegen Literatur vergleiche O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, Breslau 1877, 2. Aufl. 1895, in welchem Werk auf leicht verständliche Darstellung und Prüfung an der Erfahrung Gewicht gelegt wird; ferner in erster Linie Boltzmann, Gastheorie I u. II, Leipzig 1895 und 1898, woselbst der Schwerpunkt auf exakter Durcharbeitung und Begründung der Fundamentalhypothesen ruht; ferner das leider unvollständig gebliebene vortreffliche Werk von Clausius, Mechanische Wärmetheorie III, Braunschweig 1889—1891. Eine kurze Darstellung hat Byk (1910 bei Teubner) gegeben.

**Kinetische Theorie der Gase.** Diese Theorie, welche den ersten erfolgreichen Versuch darstellt, um aus durch Einfachheit und Anschaulichkeit ausgezeichneten Voraussetzungen über das Wesen der Moleküle eine Anzahl stofflicher Eigenschaften der Materie zu erklären, geht von den Annahmen aus, daß die Moleküle eines Gases eine zwar außerordentlich kleine, aber immerhin eine gewisse endliche Ausdehnung besitzen, so daß der von den Molekülen selber (oder ihrer Wirkungssphäre) eingenommene Raum klein gegen das vom Gase als Ganzem erfüllte Volumen ist. Die Moleküle befinden sich demgemäß in einem im Vergleich zu ihrer

<sup>1)</sup> Phil. Trans. 183. 1 (1892).

Ausdehnung sehr großen Abstand voneinander und üben daher im allgemeinen aufeinander keine merklichen Kräfte aus; nur wenn sie einander sehr nahe kommen, treten abstoßende Kräfte auf, welche alsbald zu einer gegenseitigen Entfernung führen, oder, mit anderen Worten, die Moleküle verhalten sich beim Zusammenstoß wie ideal elastische Körper.

Betrachten wir die Bahn eines beliebig herausgegriffenen Moleküls; dasselbe wird sich, weil es nicht dem Einflusse irgendwelcher Kräfte unterworfen ist, mit einer gewissen, gleichförmigen Geschwindigkeit bewegen, bis es mit einem anderen Molekül kollidiert. Bei dem Abprall von diesem wird es im allgemeinen mit einer an Richtung und Größe veränderten gleichförmigen Geschwindigkeit davonfliegen, bis wieder ein Zusammenstoß erfolgt usf. Die Bahn des betrachteten Moleküls wird also zickzackförmig sein, deren einzelne geradlinige Bestandteile mit wechselnden, d. h. um einen gewissen Mittelwert schwankenden Geschwindigkeiten durchlaufen werden. Ebenso wird die Ausdehnung dieser frei, d. h. ohne Zusammenstoß mit einem anderen Molekül, durchlaufenen Strecken, der sogenannten „freien Weglängen“, einem fortwährenden Wechsel unterliegen, jedoch unter konstant erhaltenen äußeren Umständen ebenfalls um einen gewissen Mittelwert, „die mittlere freie Weglänge“, schwanken.

Die mittlere kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung eines einzelnen Moleküls beträgt  $\frac{m}{2} u^2$ , wenn wir mit  $m$  seine Maße und mit  $u^2$  sein mittleres Geschwindigkeitsquadrat bezeichnen; außer der Energie der fortschreitenden Bewegung aber wird das Molekül noch eine gewisse innere Energie besitzen, welche durch die lebendige Kraft der Rotationsbewegung des Moleküls, sowie durch diejenige der Schwingungen gegeben ist, welche die das Molekül bildenden Atome in ihm vollführen, welche letztere einen weiteren Betrag an potentieller Energie bedingt. Auch von der inneren Energie eines Moleküls haben wir anzunehmen, daß sie keinen konstanten Betrag besitzt, sondern im Laufe der Zeit um einen gewissen Mittelwert variiert.

Der Druck, unter welchem ein abgeschlossenes Gasvolumen steht und welchen dieses umgekehrt auf die Wände des einschließenden Gefäßes ausübt, läßt sich aus den Grundannahmen ohne weiteres verstehen und berechnen. Er wird hervorgebracht durch die Stöße der an die Gefäßwand anprallenden und von ihr zurückgeworfenen Gasmoleküle, und es ist sofort evident, daß er unter sonst gleichen Umständen der Zahl dieser Stöße, letztere aber wiederum der Menge der in der Volumeinheit befindlichen Moleküle oder der Dichte des Gases proportional sein wird. Dies besagt aber nichts anderes, als daß der von einer eingeschlossenen Gasmasse ausgeübte Druck dem von ihr eingenommenen Raume umgekehrt proportional sein muß, womit das Boyle-Mariottesche Gesetz (S. 47) erklärt ist.

Zur quantitativen Berechnung des Druckes denken wir uns in einem Würfel, dessen Inhalt der Volumeinheit und dessen Seitenflächen dem-

gemäß je der Flächeneinheit gleich sind, eine beliebige Menge eines einheitlichen Gases eingeschlossen. Die Masse eines einzelnen Moleküls sei  $m$ , ihre Anzahl  $N$ ; dann bedeutet

$$m N = \rho$$

die Dichtigkeit des Gases.

Das mittlere Geschwindigkeitsquadrat der Moleküle  $u^2$  wird, wie sofort zu übersehen, für den ausgeübten Druck maßgebend sein. Ein Molekül, welches senkrecht gegen eine der Würfelflächen anstößt, wird von dieser mit der gleichen, aber der Richtung nach entgegengesetzten Geschwindigkeit reflektiert und erhält somit die entgegengesetzte Bewegungsgröße; letztere erfährt also seitens der Wand die Aenderung

$$2 m u.$$

Bezeichnet nun  $v$  die Anzahl Moleküle, welche in der Zeiteinheit an eine Würfelfläche anprallen, so berechnet sich der auf die Flächeneinheit ausgeübte Druck zu

$$p = 2 m u v.$$

Um  $v$  zu finden, denken wir uns die unregelmäßige Bewegung der Moleküle einen Augenblick geordnet; sie mögen während desselben alle die gleiche Richtung besitzen und zwar senkrecht zu einer der Seitenflächen unseres Würfels sich mit der mittleren Geschwindigkeit  $u$  bewegen; dann berechnet sich während dieses Augenblicks die Zahl der Moleküle, welche bei konstant erhaltenen äußeren Umständen an die Wand anprallen würde, einfach zu

$$N u$$

und man übersieht, daß während desselben die betreffende Seitenfläche allein den vom Gase ausgeübten Gesamtdruck zu ertragen hat. Dieser Gesamtdruck verteilt sich nun aber bei der tatsächlich stattfindenden Bewegung auf alle sechs Seitenflächen<sup>1)</sup>; es wird also in Wirklichkeit  $v$  nur

$$v = \frac{N u}{6}$$

und der gesuchte Druck somit

$$p = \frac{1}{3} N m u^2 = \frac{1}{3} \rho u^2$$

betragen.

Aus dieser Gleichung läßt sich die Geschwindigkeit der Moleküle  $u$  für jede Gasart berechnen. Betrachten wir z. B. bei  $0^\circ$  eine unter Atmosphärendruck in einem Kubikzentimeter abgeschlossene Wasserstoffmenge, so beträgt das Gewicht derselben 0,00008988 g und der auf ein Quadratcentimeter von ihr ausgeübte Druck 1033,3 g-Gewichte, oder

1033,3  $\times$  980,6 absolute Einheiten (980,6 = Erdbeschleunigung).

Wir finden also

$$u_0 = \sqrt{\frac{3 \times 1033,3 \times 980,6}{0,00008988}} = 183\,900 \frac{\text{cm}}{\text{sec.}}$$

<sup>1)</sup> Diese Schlußweise bedarf streng genommen einer näheren Begründung; vgl. darüber das S. 211 zitierte Werk von Boltzmann.

Die Wasserstoffmoleküle bewegen sich hiernach mit Geschwindigkeiten, die um den Mittelwert von 1,84 km pro Sekunde schwanken; für andere Gase finden wir, weil nach Avogadros Regel  $\rho$  dem Molekulargewichte  $M$  proportional ist,

$$u_0 = 183900 \sqrt{\frac{2,016 \text{ cm}}{M} \text{ sec.}} = \frac{261100}{\sqrt{M}}.$$

Vom Drucke ist  $u$  unabhängig; mit der Temperatur nimmt  $u$  zu, und zwar ist, da bei konstantem Volumen  $p$  der absoluten Temperatur proportional ist, auch  $\frac{m}{2} u^2$ , d. h. die mittlere kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung, der absoluten Temperatur proportional, und umgekehrt ist die mittlere kinetische Energie der Moleküle eines Gases ein Maß der Temperatur.

**Regel von Avogadro.** Vergleichen wir zwei verschiedene Gase bei gleichem Drucke und bei gleicher Temperatur, und bezeichnen wir mit  $N_1$ ,  $m_1$  und  $u_1$  die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit, ihre Maße und ihre mittlere Geschwindigkeit beim ersten, und mit  $N_2$ ,  $m_2$  und  $u_2$  die entsprechenden Größen beim zweiten Gase, so muß der gemeinschaftliche Druck  $p$  in beiden Gasen nach der soeben abgeleiteten Formel

$$p = \frac{1}{3} N_1 m_1 u_1^2 = \frac{1}{3} N_2 m_2 u_2^2 \quad \dots \quad (1)$$

betragen. Ferner lehrt die Erfahrung, daß beim Vermischen zweier Gase von gleichem Druck und von gleicher Temperatur weder Druck- noch Temperaturänderungen stattfinden; es wird also die Summe der lebendigen Kräfte beider Molekül-gattungen bei der Vermischung nicht geändert. Nun könnte man noch die an sich schon höchst unwahrscheinliche Annahme machen, daß bei der Vermischung die eine Molekül-gattung ebensoviel an lebendiger Kraft zunimmt, wieviel die andere verliert; aber auch diese Annahme wird durch die Erfahrung widerlegt, daß in einem Gemische jedes Gas (z. B. auf eine halbdurchlässige Wand) so drückt, als ob es allein vorhanden wäre, was natürlich nicht möglich wäre, wenn durch Zusatz eines anderen Gases die lebendige Kraft seiner Moleküle geändert worden wäre. Es muß also auch nach der Vermischung die mittlere lebendige Kraft beider Molekül-gattungen  $\frac{1}{2} m_1 u_1^2$  bzw.  $\frac{1}{2} m_2 u_2^2$  betragen. Da nun ferner die beiden Gase sich im Wärmegleichgewicht befinden, so müssen die mittleren lebendigen Kräfte beider Molekül-gattungen einander gleich sein, weil nur in diesem Falle nach den Stoßgesetzen elastischer Kugeln kein Austausch an lebendiger Kraft stattfindet, d. h. es muß sein

$$\frac{1}{2} m_1 u_1^2 = \frac{1}{2} m_2 u_2^2 \quad \dots \quad (2)$$

Aus (1) und (2) folgt

$$N_1 = N_2 \quad \dots \quad (3)$$

Bei gleicher Temperatur und bei gleichem Druck ist die in der Raumeinheit enthaltene Anzahl der Moleküle verschiedener Gase gleich groß; oder die Molekulargewichte der Gase verhalten sich wie ihre Dichtigkeiten. Hiermit ist Avogadros Regel auch vom Standpunkte der kinetischen Theorie bewiesen, ein gerade für die theoretische Chemie, deren Schlüsse ja zum großen Teil auf dieser Regel basieren, fundamentales Ergebnis der kinetischen Anschauungen.

**Spezifische Wärme.** Wie oben ausgeführt, ist der Wärmeinhalt eines Mols eines Gases vom Molekulargewichte  $M$  durch die Energie der fortschreitenden Bewegung der Moleküle  $\left[ = \frac{M}{2} u^2 \right]$  und diejenige der inneren Bewegungen in den Molekülen gegeben. Bezeichnen wir mit  $E$  die Zunahme der letzteren pro Grad Temperaturerhöhung, so wird die Molekularwärme bei konstantem Volum  $C_v$  (vgl. S. 52)

$$C_v = \frac{1}{2} M \frac{u^2}{T} + E$$

und die Molekularwärme bei konstantem Druck

$$C_p = \frac{1}{2} M \frac{u^2}{T} + E + \frac{1}{3} M \frac{u^2}{T},$$

worin  $\frac{1}{3} M \frac{u^2}{T} = \frac{p v}{T}$  den Betrag der geleisteten äußeren Arbeit ausmacht. Das Verhältnis beider spezifischen Wärmen ergibt sich zu

$$\frac{C_p}{C_v} = k = \frac{\frac{5}{6} M \frac{u^2}{T} + E}{\frac{1}{2} M \frac{u^2}{T} + E}.$$

Es muß  $k$  immer kleiner als  $\frac{5}{3} = 1,667$  sein, da  $E$  seiner Bedeutung nach notwendig eine positive Größe ist, und nur in dem Falle, daß  $E$  sehr klein wird, erreicht  $k$  obigen Grenzwert. Wenn umgekehrt  $E$  sehr groß wird, konvergiert  $k$  gegen 1. Die Erfahrung<sup>1)</sup> bestätigt diese Vorhersagen der Theorie, wie folgende Tabelle lehrt:

Gas	$k$	Temperatur
Quecksilber . . . . .	1,666	beliebig
Sauerstoff . . . . .	1,400	18°
Stickstoff . . . . .	1,402	18°
Chlor . . . . .	1,32	18°
Kohlensäure . . . . .	1,31	0°
Wasserdampf . . . . .	1,33	50°
Ammoniak . . . . .	1,30	18°
Aethyläther . . . . .	1,06	16°

<sup>1)</sup> Vgl. die kritische Zusammenstellung bei Keutel, Diss., Berlin 1910.

Bei einatomigen Gasen haben sich (wie es übrigens auch die kinetische Theorie verlangt)  $k$  und somit, da

$$k = \frac{C_p}{C_v}, \quad C_p - C_v = 1,985,$$

auch  $C_p$  und  $C_v$  selber als von der Temperatur unabhängig herausgestellt. In allen anderen Fällen wächst bei chemisch einheitlichen Gasen  $C_p$  und daher auch  $C_v$  mit der Temperatur oder, mit anderen Worten, es nimmt  $k$  mit steigender Temperatur ab.

Beim Quecksilberdampf, bei dem  $k$  von Kundt und Warburg<sup>1)</sup> nach der Staubfigurenmethode (S. 58) gemessen worden ist, erreicht das Verhältnis der spezifischen Wärmen den oberen Grenzwert; nun ist aber gerade Quecksilberdampf ein einatomiges Gas, und es war a priori zu erwarten, daß hier die innere kinetische Energie nur einen gegen die fortschreitende verschwindenden Betrag erreichen kann und daß demgemäß a fortiori ihre Zunahme pro Grad  $E$  zu vernachlässigen ist; die glänzende Bestätigung, welche diese Erwartung durch das Experiment fand, gehört zu den schönsten Erfolgen der kinetischen Gas-theorie.

Bei den anderen untersuchten Gasen ist  $k$  stets kleiner als 1,667, und zwar sinkt es im allgemeinen um so mehr unter diesen oberen Grenzwert, d. h. die innere Energie nimmt im Vergleich zur fortschreitenden immer mehr zu, je mehr Atome im Molekül vorhanden sind, was ebenfalls die Theorie leicht qualitativ daraus erklärt, daß ein um so größerer Bruchteil der zugeführten Wärme zur Vermehrung der kinetischen Energie der Atome im Molekül verbraucht wird, je komplizierter jenes zusammengesetzt ist. Beim Aethyläther ist bereits der Unterschied zwischen den beiden spezifischen Wärmen klein im Vergleich zu ihrer absoluten Größe geworden.

Man kann also nach dem Vorstehenden die Molekularwärme bei konstantem Volum von einatomigen Gasen, bei denen  $E = 0$ , in absolutem Maße berechnen aus  $C_v = \frac{M}{2} \frac{u^2}{T}$ , und zwar ergibt sie sich mit Berücksichtigung von  $u^2 = \frac{(261\ 100)^2 T}{273 \cdot M}$  zu

$$C_v = \frac{(261\ 100)^2}{2 \cdot 273} \text{ abs. Einh.} = \frac{(261\ 100)^2}{2 \cdot 273 \cdot 41,89 \cdot 10^6} = 2,981 \text{ cal.}$$

(vgl. S. 215), während die direkte Bestimmung von  $\frac{C_p}{C_v} = 1,666$  mit Berücksichtigung von  $C_p - C_v = 1,985$  (S. 56) für Quecksilberdampf  $C_v = 2,980$  ergibt. Die ausgezeichnete Uebereinstimmung dieser Zahlen ist natürlich nur ein anderer Ausdruck der oben erwähnten Bestätigung der Theorie. — Bekanntlich hat Lord Rayleigh auch für die neuentdeckten gasförmigen Elemente Helium, Argon usw. das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen nahe 1,667 gefunden, woraus nach Analogie mit dem Quecksilberdampf auf Einatomigkeit zu schließen ist; es ist dies mit der Einreihung dieser Elemente in das periodische System im Einklang (S. 191). — Die in diesem und dem folgenden Abschnitte mitgeteilten Sätze werden bei tieferen Temperaturen durch die Quantentheorie eingeschränkt; vgl. darüber Kap. 3 dieses Buches.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 157. 353 (1876).

**Theorie der Freiheitsgrade.** Bei einatomigen Gasen, bei denen wir annehmen, daß der Energieinhalt lediglich in der fortschreitenden Bewegung besteht, ergibt sich nach den Betrachtungen des vorstehenden Abschnitts

$$C_v = \frac{1}{2} M \frac{u^2}{T} = \frac{3}{2} R.$$

Nun kann die Bewegung eines Massenpunktes im Raume durch die drei Raumkoordinaten bestimmt werden, besitzt also drei Freiheitsgrade. Da alle Richtungen im Raume gleichwertig sind, so beträgt bei einer beliebigen Richtung im Mittel für jedes Atom der Energieinhalt  $\frac{R}{2} T$ ; es liefert also jeder Freiheitsgrad zur Molekularwärme den Beitrag  $\frac{R}{2}$ .

Es ist nun zunächst wohl keine andere Auffassung möglich, als daß dies Resultat allgemein gilt, daß mit anderen Worten auf jede Bewegungsmöglichkeit im Wärmegleichgewicht der gleiche Energiebetrag entfällt. Damit würde aber der mittlere Energieinhalt jedes beliebigen Moleküls berechenbar werden, wenn wir über sein mechanisches Verhalten orientiert wären.

Nehmen wir z. B. an, daß das Sauerstoffmolekül aus zwei *starr* miteinander verbundenen Atomen besteht, so würde eine Rotation um die Längsachse aus den gleichen Gründen nicht in Frage kommen, aus denen die einatomigen Moleküle keine Rotationsenergie besitzen; hingegen wird eine Rotation um zwei zueinander und zur Längsachse senkrechte Achsen möglich sein; es folgt somit

$$C_v = \frac{5}{2} R = 4,963, \quad C_p = \frac{7}{2} R = 6,95, \quad \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{5}{2} R + R}{\frac{5}{2} R} = 1,4000.$$

In der Tat findet man diese Werte nicht nur für  $O_2$ , sondern auch (nahe) für  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $HCl$  usw.

Bei dreiatomigen starren Molekülen, die wie jeder räumlich ausgedehnte Körper drei Rotationsmöglichkeiten besitzen, ergibt sich analog

$$C_v = \frac{6}{2} R = 5,955, \quad C_p = 7,94, \quad \frac{C_p}{C_v} = 1,3333;$$

in der Tat zeigt Wasserdampf genau diese Werte, und wenn die anderen Gase sämtlich höhere Werte von  $C_v$  und  $C_p$ , also niedere von  $\frac{C_p}{C_v}$  aufweisen, so ist dies zwanglos so zu deuten, daß hier Schwingungsenergien sich addieren, wie es übrigens auch beim zweiatomigen Chlor (vgl. S. 215) anzunehmen ist.

Es kann also nicht in Abrede gestellt werden, daß das Experiment die Grundvorstellungen der Theorie auffällig bestätigt; auf der anderen Seite aber liegen Tatsachen vor, die mit der Theorie absolut nicht in Einklang zu bringen sind.

Die größte Schwäche der Theorie liegt offenbar darin, daß aus ihr

bei allen Gasen (die wir in hinreichend verdünntem Zustande uns denken wollen, um Arbeit gegen die Kohäsionskräfte auszuschließen),  $C_p$  und  $C_v$  sich als Vielfache von  $\frac{R}{2}$  ergeben, für eine stetige Veränderung mit der Temperatur also kein Raum gelassen wird. Nun lehren aber alle Messungen übereinstimmend, daß mit der Temperatur die spezifische Wärme aller zwei- und mehratomigen Gase stetig ansteigt.

Es kann wohl überraschen, wie sich diejenigen Forscher, die das Theorem der Freiheitsgrade (auch „equipartition of energy“ genannt) mit äußerstem Scharfsinn und unter Schöpfung einer neuen Methodik, der „statistischen Mechanik“, ausarbeiteten — es waren dies in erster Linie Maxwell, Boltzmann, W. Gibbs —, die Augen dagegen verschließen konnten, daß die Konsequenzen ihrer Theorie offenbar in vieler Hinsicht unrettbar versagen und daß daher die Theorie in ihren Fundamenten zu ändern sei. Erst im folgenden Kapitel werden wir auf die neueren theoretischen Erfolge in dieser Hinsicht zu sprechen kommen.

**Mittlere Weglänge.** In ähnlicher Weise hat die kinetische Theorie des gasförmigen Aggregatzustandes zu einer anschaulicheren Vorstellung über eine Anzahl anderer Eigenschaften der Gase geführt und insbesondere auf Diffusionsvermögen, innere Reibung und Wärmeleitungsvermögen neues Licht geworfen. Alle diese drei Eigenschaften erklären sich aus der hin- und herfahrenden Bewegung der Gasmoleküle, welche die aneinander grenzenden Schichten von Gasen verschiedener Zusammensetzung durcheinander mengt (gewöhnliche Diffusion), ausgleichend auf die verschiedene Geschwindigkeit nebeneinander bewegter Gasmassen einwirkt (innere Reibung) und den Austausch der lebendigen Kraft vermittelt (Wärmeleitung). Diese drei Eigenschaften erscheinen also nahe verwandt, und man kann die erste als Diffusion von Materie, die zweite als Diffusion von Bewegungsgröße und die dritte als Diffusion von lebendiger Kraft (Wärme) bezeichnen<sup>1)</sup>.

Jeder der drei genannten Vorgänge hängt innig mit der „mittleren Weglänge“  $L$  der Moleküle zusammen, deren Größe sich nach Clausius zu

$$L = \frac{\lambda^3}{\frac{4}{3} \pi s^2}$$

berechnet, wenn wir mit  $\lambda$  den mittleren Abstand der kugelförmig gedachten Moleküle, mit  $\lambda^3$  also den Würfel bezeichnen, der im Durchschnitt ein Molekül enthält, und unter  $s$  den Abstand der Mittelpunkte zweier Moleküle beim Zusammenstoß verstehen, also die kleinste Entfernung, bis auf die sie sich überhaupt einander nähern können. Die Weglänge ist also der Zahl der in der Volumeinheit befindlichen Moleküle, d. h. der Dichte des Gases umgekehrt proportional. Bei der Ableitung dieser Formel ist  $s$  klein gegen  $L$  vorausgesetzt und ferner den Molekülen die gleiche (mittlere) Geschwindigkeit ihrer fortschreitenden Bewegung zugeschrieben;

<sup>1)</sup> Vgl. Maxwell, Theorie der Wärme. Braunschweig 1876, S. 366.



läßt man letztere Annahme fallen, so findet man nach Maxwell unter Zugrundelegung seines Verteilungsgesetzes  $\sqrt{2}$  anstatt  $\frac{4}{3}$  (d. h. 1,41 anstatt 1,33) in obiger Formel.

Die erste Bestimmung einer mittleren Weglänge ist Maxwell (1860) gelungen, der für die innere Reibung  $\eta$  eines Gases die Gleichung

$$\eta = \frac{L \rho \frac{12}{13} u}{\pi}$$

ableitete ( $\rho$  Dichte,  $\frac{12}{13} u$  die aus dem Verteilungsgesetz berechnete mittlere Geschwindigkeit der Moleküle). Später wurde die mittlere Weglänge aus der Wärmeleitung (Maxwell, Clausius) und aus der Diffusion der Gase (Maxwell, Stefan) berechnet, und in allen Fällen ergab sich wenigstens annähernde Uebereinstimmung der auf diesen ganz verschiedenen Wegen gefundenen Zahlenwerte.

So berechnet O. E. Meyer<sup>1)</sup> bei 20° und 760 mm Druck für

	$L$
Wasserstoff . . . . .	0,000185 mm
Methan . . . . .	0,000085 „
Kohlenoxyd . . . . .	0,000098 „
Kohlensäure . . . . .	0,000068 „
Ammoniak . . . . .	0,000074 „

Das Maxwell'sche Verteilungsgesetz lautet: Unter  $N$  Molekülen einer Gasmasse beträgt die Zahl derjenigen, deren Geschwindigkeit zwischen  $v$  und  $v + dv$  liegt,

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{27}{8}} \frac{N v^2}{u^3} e^{-\frac{3 v^2}{2 u^2}} dv,$$

worin  $u$  die früher (S. 213) berechnete Molekulargeschwindigkeit ist; letztere bedeutet ihrer Herleitung nach diejenige Geschwindigkeit, die der mittleren lebendigen Kraft der Moleküle entspricht. Die Kompliziertheit dieses Gesetzes trägt die Hauptschuld, daß einer exakten Durchführung zahlreicher Rechnungen auf Grund kinetischer Anschauungen häufig unüberwindliche Schwierigkeiten sich entgegenstellen.

So ist denn auch die Theorie weder der Wärmeleitung noch der Diffusion als abgeschlossen anzusehen. Sicher scheint nur, daß nach der kinetischen Theorie für den Wärmeleitungskoeffizienten  $K$  eine Beziehung der Form besteht

$$K = \alpha \eta c_v,$$

worin  $\alpha$  einen Zahlenfaktor und  $c_v$  die spezifische Wärme des Gases bedeutet. Eine Prüfung dieser Beziehung findet man bei Schleiermacher (Wied. Ann. 36. 346 [1889]) und neuerdings bei A. Eucken (Physikal. Zeitschr. 14. 324 [1913]), der in Anlehnung an die theoretischen Rechnungen von Chapman (Phil. Trans. A. 211. 433 [1912]) auf Grund umfassender, von H. Vogel und E. Moser ausgeführter und bis zu sehr tiefen Temperaturen ausgedehnter Messungen den Wert des Zahlenfaktors  $\alpha$  zu 2,5 für Translationsenergie (die bei einatomigen Gasen allein in Frage kommt), zu 1,0 für Rotationsenergie und zu 1,0 bis 1,5 für Schwingungsenergie ermittelte.

Auf folgendes höchst bemerkenswerte, von Maxwell entdeckte Resultat

<sup>1)</sup> Kinetische Theorie der Gase. Breslau 1877, S. 142.

sei noch besonders hingewiesen. Da  $L$  der Dichtigkeit des Gases umgekehrt proportional ist, so sieht man, daß nach der Theorie der Koeffizient der inneren Reibung  $\eta$  und infolgedessen auch derjenige der Wärmeleitung  $K$  von der Dichte des Gases unabhängig sein soll. Diese Resultate hat die Erfahrung, so unwahrscheinlich es anfänglich schien, im vollsten Umfange bestätigt.

Für die Diffusion zweier Gase von gleichem Molekulargewicht und gleicher innerer Reibung  $\eta$  berechnet sich der Diffusionskoeffizient zu

$$D = \frac{\eta}{\rho}.$$

Er ergab sich z. B. für  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  zu 0,089, während er sich aus  $\eta = 0,000160$  und  $\rho = 0,00195$  zu 0,082 berechnet. — Die allgemeine theoretische Behandlung der Gasdiffusion stößt auf große Schwierigkeiten; vgl. darüber das S. 211 zitierte Werk von Boltzmann.

**Theorie der „ganz idealen“ Gase.** Wie wir im vorigen Abschnitte gesehen haben, ist die Wärmeübertragung, die ein Gas etwa zwischen zwei parallelen Platten von verschiedener Temperatur verursacht, von der Dichte des betreffenden Gases unabhängig. Offenbar muß dieser Satz aber ungültig werden, wenn die Dichte des Gases sehr klein wird; andernfalls käme man ja zu dem absurden Resultat, daß eine (von der Wärmestrahlung unabhängige) Wärmeleitung auch statthat, wenn gar kein Gas mehr zwischen den Platten sich befindet.

Tatsächlich ist ja auch das obige Resultat nur durch die Einführung des Begriffes der mittleren Weglänge erhalten worden, und dieser Begriff verliert bei sehr verdünnten Gasen seine Bedeutung. Unter diesen Umständen nämlich wird die Zahl der Zusammenstöße der Moleküle mit den beiden Platten, zwischen denen die Wärmeübertragung stattfindet, sehr groß im Verhältnis zur Zahl der Zusammenstöße zwischen den Molekülen selber, und man sieht sofort, daß in diesem Falle die Wärmeübertragung nicht etwa unabhängig von der Zahl der zwischen den Platten befindlichen Moleküle sein kann, ihr vielmehr direkt proportional werden muß.

Demgemäß wird der Verlauf der Wärmeleitung in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration des Gases folgender sein: Ist die Zahl der Moleküle klein und die freie Weglänge daher groß im Verhältnis zum Abstände der beiden Platten, so steigt die Wärmeleitung von Null an zunächst proportional mit der Dichte des Gases und beginnt erst langsamer zu steigen, wenn beide Längen kommensurabel werden; sobald die Zahl der Moleküle aber so groß geworden ist, daß die freie Weglänge klein wird im Vergleiche zum Abstände der beiden Platten, wird im Sinne der Betrachtungen im vorhergehenden Abschnitte die Wärmeleitung unabhängig von der Dichte des Gases.

Es ist sehr bemerkenswert, daß die Untersuchungen von Smoluchowski<sup>1)</sup> und neuerdings von Knudsen<sup>2)</sup> diese Vorstellungen vollständig bestätigt haben; nicht nur bei der Wärmeleitung, sondern auch bei der Effusion, dem sogenannten Radiometerdrucke, der inneren Reibung, dem Druckgleichgewicht verschieden temperierter Gasmassen treten neue eigenartige Verhältnisse auf, wenn man die Dichte des be-

<sup>1)</sup> Wiedemanns Annalen 64. 124 (1898).

<sup>2)</sup> Annalen der Physik [4] 28. 75 (1909) und die folgenden Jahrgänge.

treffenden Gases so klein macht, daß die freie Weglänge kommensurabel oder gar groß wird im Vergleich zu den Dimensionen der betreffenden Meßapparate. Und da die Verhältnisse hier in vieler Hinsicht einfacher und übersichtlicher werden, als wenn die Moleküle viel häufiger miteinander als mit den betreffenden Versuchsapparaten kollidieren, so scheint mir die Bezeichnung „ganz ideale Gase“ für in derartigen Versuchsbedingungen befindliche Gase gerechtfertigt.

Aus den Untersuchungen **Knudsen's** sei noch hervorgehoben, daß dieser Forscher zu einer direkten experimentellen Prüfung des **Maxwell'schen** Verteilungssatzes gelangte; daß er ferner nachwies, daß wenn ein Molekül an eine Wand anprallt, jede Richtung, in der es zurückfliegt, gleich wahrscheinlich ist; daß ferner bei einem Zusammenstoße nur ein teilweiser Austausch der Wärme stattfindet, wenn Gas und Wand verschiedene Temperatur besitzen („**Akkommodationskoeffizient**“); auch ergab sich die Konstruktion einiger interessanter Meßapparate. — In Zusammenhang hiermit sei auf die Versuche von **Dunoyer**<sup>1)</sup> hingewiesen, der durch Verdampfung erhitzter Körper in einem Hochvakuum einen Strahl von in gleicher Richtung fliegenden Molekülen erzeugte, der unter anderem auch Schatten wirft.

**Kinetische Theorie und Wärme.** Die vorstehend mitgeteilten Entwicklungen haben zu einer ungemein einfachen Vorstellung des Wesens der Wärme geführt. Der Wärmehalt eines Körpers, gleichgültig in welchem Aggregatzustande er sich befindet, wird im Sinne der kinetischen Anschauungen durch die Gesamtsumme der kinetischen Energie seiner Moleküle bedingt; die kinetische Energie setzt sich zusammen aus der **Bewegungsenergie** der Moleküle (oder richtiger ihres Schwerpunktes) und ihrer **inneren Energie**, welche aus der lebendigen Kraft etwaiger Rotationsbewegungen des gesamten Moleküls, sowie besonders aus derjenigen der Schwingungen besteht, die die Atome im Molekülverbände ausführen. Nicht nur bei Gasen, sondern bei allen Körpern nimmt die Wärmebewegung mit der absoluten Temperatur zu; beim absoluten Nullpunkt ( $-273^{\circ}$ ) würde jede Bewegung der Moleküle aufhören, die Materie verfiel hier dem Wärmetode.

Die ungeordnete Bewegung der Moleküle, welche den Wärmehalt eines Stoffes ausmacht, ist also prinzipiell nicht verschieden von der geordneten Bewegung eines Körpers, z. B. einer Bewegung, bei welcher alle Moleküle desselben in gleicher Richtung und mit gleicher Geschwindigkeit im Raum sich verschieben, und der Körper somit als Ganzes sich bewegt. Allein vom rein praktischen Standpunkte aus, nämlich wenn die Aufgabe an den Experimentator herantritt, die kinetische Energie von in geordneter oder in ungeordneter Bewegung befindlicher Materie zur Arbeitsleistung zu verwenden, finden wir einen sehr beachtenswerten Unterschied. Denken wir uns einem beliebigen Körper in zweierlei Formen kinetische Energie zugeführt, zunächst in Form geordneter Bewegung, wodurch derselbe als

<sup>1)</sup> Compt. rend. 152. 592 (1911).

Ganzes eine bestimmte fortschreitende oder Rotationsgeschwindigkeit erhält, zweitens in Form ungeordneter Bewegung (Wärme), wodurch die einzelnen Moleküle des Körpers nach Größe und Richtung wechselnde, fortschreitende und Rotationsgeschwindigkeit erlangen oder, mit anderen Worten, seine Temperatur um einen bestimmten, von seiner spezifischen Wärme abhängigen Betrag gesteigert wird. Es bietet keine Schwierigkeit, den ersten Betrag an Energie dem Körper zu nehmen und zu einer beliebigen Arbeitsleistung oder zur Erwärmung eines anderen Stoffes oder seiner selbst zu verwenden; allein es ist für die gegenwärtige menschliche Experimentierkunst eine unlösbare Aufgabe, die gesamte Energie der ungeordneten Bewegung zu beliebiger Arbeitsleistung zu verwenden, sie etwa vollständig in Energie fortschreitender Bewegung eines anderen Körpers zu verwandeln. Wohl wäre die Aufgabe leicht lösbar für ein Wesen, welches den Molekülen einzeln in gleicher Weise seine Bewegungsenergie entziehen könnte, wie wir es bei einem für unsere Operationen hinreichend großen Körper, nicht aber bei einem unseren Sinnen nicht wahrnehmbaren Moleküle imstande sind. Entziehen wir wieder durch Abkühlen mittels geeigneter Zwischenkörper dem ursprünglichen Körper die zugeführte Wärme, so gelingt es allerdings wenigstens teilweise, dieselbe in Energie der fortschreitenden Bewegung umzusetzen. Wir gelangen also auf diesem Wege mit Hilfe der kinetischen Betrachtungsweise zu einer anschaulichen Vorstellung über die gegenseitige Verwendbarkeit von Wärme und äußerer Arbeit, und wie der erste Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, nämlich die Unzerstörbarkeit der Energie und Aequivalenz von Wärme und Arbeit, unmittelbar aus der durch die kinetische Anschauungsweise gegebenen Auffassung der Wärme als kinetischer Energie sich ergibt, so führt uns der wesentliche Unterschied, welcher (nach dem gegenwärtigen Stande der Experimentierkunst wenigstens) bei der Verwertung kinetischer Energie geordneter (makroskopischer) und ungeordneter (molekularer) Bewegung zu machen ist, auf den Satz von der beschränkten Umwandlungsfähigkeit von Wärme in äußere Arbeit — den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. — Der neue Wärmesatz (vgl. S. 30) ist (analog der Quantentheorie) mit den Lehren der kinetischen Theorie nicht verträglich, wenigstens nicht mit der strikten Durchführung der Theorie der Freiheitsgrade (vgl. S. 217); auf die Einschränkungen, der letztere Theorie bei tieferen Temperaturen unterliegt, werden wir noch wiederholt zu sprechen kommen.

Die Ableitung des zweiten Hauptsatzes aus kinetischen Vorstellungen verdankt man Boltzmann (vgl. hierüber besonders sein S. 211 zitiertes Werk). Von außerordentlicher Wichtigkeit ist, daß man auf diesem Wege zu einer verhältnismäßig anschaulichen Form der S. 29 erwähnten Entropiefunktion geführt wird. Boltzmann wies nämlich nach, daß die Entropie eines Gases dem Logarithmus der Wahrscheinlichkeit seines Zustandes proportional ist. Offenbar strebt jedes isolierte System einem möglichst wahrscheinlichen Zustande zu, daher wird es bei spontan verlaufenden, irreversiblen Veränderungen von einem Zustand geringerer zu einem Zustand höherer Wahrscheinlichkeit gelangen. Nach dem Boltzmannschen Satz ist somit die auf S. 29 beschriebene Zunahme der Entropie bei irreversiblen Vorgängen ohne weiteres einleuchtend.

In neuerer Zeit gewann die kinetische Vorstellung der Wärme durch eingehendere Untersuchungen der sogenannten *Brown'schen Bewegung* eine erhebliche Stütze. Bereits im Jahre 1827 fand der englische Botaniker R. Brown (Edinb. Phil. Journ. 5. 358 [1828]; Phil. Mag. 4. 101 [1828]; 6. 161 [1829]), daß sehr kleine, in einer Flüssigkeit suspendierte Partikeln eigentümliche, vibrierende Bewegungen ausführen. Das Phänomen wurde späterhin von einer Reihe anderer Forscher beobachtet; insbesondere wies *Zsigmondy* nach, daß die *Brown'sche Bewegung* eine Eigentümlichkeit sämtlicher kolloidaler Lösungen (Kap. XII) ist; er beobachtete ferner bei besonders kleinen Teilchen (Durchmesser kleiner als ca.  $4 \mu$ ) außer der vibrierenden noch eine translatorische Bewegung, die um so größer ist, je kleiner das betreffende Teilchen ist. Die Ursache der Erscheinung war lange Zeit hindurch zweifelhaft, obgleich bereits von verschiedenen Forschern ihre Abhängigkeit von der Wärmebewegung der Moleküle vermutet wurde. Erst eine exakt durchgeführte kinetische Theorie, wie sie *Einstein* im Jahre 1905 aufstellte (Ann. d. Physik [4] 17. 549 [1905]; 19. 289 [1906]; in elementarer Darstellung Zeitschr. f. Elektroch. 14. 235 [1908], vgl. ferner die ausgezeichnete neuere Darstellung von *G. Jäger*, Theorie der *Brown'schen Bewegung*. Sitzungsber. Wiener Akad. II a, 128. Heft 8, 1919), ermöglichte es, der Erscheinung quantitativ näher zu treten und so eine endgültige Entscheidung wegen ihrer Ursachen zu treffen. Die Resultate der Theorie wurden nach verschiedenen Richtungen geprüft; unter anderem untersuchte *Svedberg* (Zeitschr. f. Elektroch. 12. 853 [1906]) die Abhängigkeit der Amplituden der suspendierten Partikeln von der Viskosität des Lösungsmittels, *Seddig* (Physik. Zeitschr. 9. 465 [1908]) den Einfluß der Temperatur auf die Größe der Amplituden; man fand unter Benützung der nach anderen Methoden gewonnenen Werte für die absolute Größe der Moleküle (Kap. XIII) eine befriedigende Uebereinstimmung mit der Erfahrung. Es kann somit als so gut wie erwiesen gelten, daß die *Brown'sche Bewegung* unmittelbar durch die Wärmebewegung der Moleküle bedingt ist. Im Sinne dieser Auffassung stellen wir uns vor, daß eine in der Flüssigkeit suspendierte Partikel von allen Seiten her durch die in heftiger Bewegung befindlichen Flüssigkeitsmoleküle Impulse erhält. Nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung wird im allgemeinen die Resultante der auf sie wirkenden Kräfte nicht verschwinden, und die Partikel gerät in Bewegung; je kleiner das Teilchen ist, desto weniger Molekeln treffen es gleichzeitig, desto geringer ist daher die Wahrscheinlichkeit, daß die darauf ausgeübten Impulse sich gegenseitig aufheben, desto lebhafter wird daher seine Bewegung sein.

So gewährt uns die *Brown'sche Bewegung* gewissermaßen ein vergrößertes Bild der Wärmebewegung; zwar vermögen wir nicht den Lauf einer einzelnen Flüssigkeitsmolekel zu verfolgen, doch gewinnen wir ein Bild der direkten gemeinsamen Wirkung einer zwar großen, aber durchaus endlichen Zahl dieser Moleküle.

Mit Hilfe der *Brown'schen Bewegung* scheint es nunmehr im Widerspruch zum zweiten Hauptsatz tatsächlich möglich, Wärme in Arbeit zu verwandeln; offenbar wird hier ja tatsächlich unsichtbare, ungeordnete Bewegung in sichtbare, geordnete verwandelt (vgl. hierzu besonders *M. v. Smoluchowski*, Sitzungsber., Akad. d. Wiss. Wien II a, 124. Heft 5, 1915, der allerdings die Mitwirkung kleiner intelligenter Wesen zu Hilfe gezogen wissen will). Von einer geordneten Bewegung kann indessen nur die Rede sein, solange man nur ein oder wenige suspendierte Teilchen ins Auge faßt; sobald man eine hinreichend große Zahl betrachtet, ist ihre Bewegung in Summa ebenso ungeordnet, wie die der Flüssigkeitsmoleküle selbst. Indessen ist es von Interesse, daß uns mit Hilfe der *Brown'schen Bewegung* die untere Grenze der Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes veranschaulicht wird: er verliert seine Bedeutung (bei hinreichend kurzen Zeiten) also bereits für einen Raum von einer Größe, der unseren Sinnen mit Hilfe optischer Instrumente noch durchaus wahrnehmbar ist.

Noch in anderer Weise ist es neuerdings gelungen, sichtbare Erscheinungen auf die ungeordnete Bewegung der Moleküle zurückzuführen. Auf Grund des *Maxwell'schen Verteilungsgesetzes* nämlich hat man sich vorzustellen, daß in einer Gasmasse das Gas an verschiedenen Stellen eine verschiedene Temperatur (Geschwindigkeit der Molekeln), verschiedene Dichte usw. besitzt, wenn man hin-

reichend kleine Räume ins Auge faßt. Für gewöhnlich wird man nicht imstande sein, diese Ungleichmäßigkeiten nachzuweisen, doch sind sie unter besonderen Umständen, nämlich in der Nähe des kritischen Punktes, ohne weiteres wahrzunehmen (v. S m o l u c h o w s k i, Ann. d. Phys. [4] 25. 205 [1908]). Z. B. werden sich in einem Gase, das unter seinem kritischen Druck steht und eine Temperatur besitzt, die nur wenig über seiner kritischen liegt, nach der obigen Ueberlegung kleine Räume bilden, in denen die Temperatur so weit unter dem Mittelwert liegt, daß hier der kritische Punkt erreicht wird; daher wird an den Stellen dieser lokalen, zufälligen Temperaturerniedrigung Verflüssigung eintreten. Diese teilweise Verflüssigung dicht oberhalb des kritischen Punktes, die sich durch Nebelbildung resp. Opaleszenz verrät, ist in der Tat bereits seit längerer Zeit von verschiedenen Forschern beobachtet worden. Auch umgekehrt zeigt sich beim Erwärmen unterhalb des kritischen Punktes vor dem Verschwinden des Meniskus eine Trübung der Flüssigkeit, indem bereits in der letzteren an einzelnen Punkten infolge der ungleichmäßigen Geschwindigkeitsverteilung der Molekeln die Bedingungen für das Auftreten von Gasteilchen vorhanden sind. Zahlreiche wichtige Forschungen auf diesem Gebiete verdankt man T h. S v e d b e r g (Existenz der Moleküle, Leipzig 1912).

Angesichts so a u g e n f ä l l i g e r Bestätigungen der Auffassung, die uns die kinetische Theorie über die Welt der Moleküle liefert, wird man zugestehen müssen, daß diese Theorie ihren hypothetischen Charakter verloren hat.

**Verhalten der Gase bei höherem Druck.** Wenn wir durch Anwendung starken Druckes die Gase bis auf Dichtigkeiten von der Größenordnung bringen, wie wir sie bei Flüssigkeiten antreffen, so versagen die Gasgesetze gänzlich, wie wir S. 62 sahen, und es tritt die wichtige Aufgabe an uns heran, von der hierdurch verursachten Modifikation der letzteren uns Rechenschaft zu geben. Dies ist nun mit außerordentlichem Erfolge von v a n d e r W a a l s<sup>1)</sup> versucht worden, dessen Theorie in überraschender Weise von einer Erklärung der Abweichungen, welche komprimierte Gase von dem Boyle-Mariotteschen Gesetze aufweisen, zu einem Einblick in die Natur des flüssigen Aggregatzustandes geführt hat.

Als leitende Gedanken dienen die Anschauungen der kinetischen Gastheorie. Bei Ableitung des von dem Bombardement der hin- und herfahrenden Moleküle auf die Gefäßwände ausgeübten Druckes wurde angenommen, daß einerseits den bewegten Molekülen der Gesamttraum des Gefäßes zur Verfügung steht, daß mit anderen Worten die Moleküle kein im Vergleiche zum Gesamttraum in Betracht kommendes Volum ausfüllen, und daß zweitens die Moleküle aufeinander keine merklichen Wechselwirkungen ausüben. Beide Voraussetzungen werden offenbar bei sehr großer Verdünnung des Gases gerechtfertigt sein, müssen aber andererseits um so ungenauer zutreffen, je mehr wir die Moleküle einander nähern. Es handelt sich nun darum, den Einfluß beider Faktoren in die Zustandsgleichung

$$p v = R T$$

einzuführen.

An der Annahme, daß die kinetische Energie der in fortschreitender Bewegung begriffenen Moleküle der absoluten Temperatur proportional

<sup>1)</sup> Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Deutsch von F. R o t h. Leipzig 1881; II. Aufl. Leipzig 1899.

und von der Natur des betreffenden Moleküls unabhängig sei, halten wir fest<sup>1)</sup>. Dann wird der Einfluß einer räumlichen Ausdehnung der Moleküle dahin wirken, daß diese infolge der damit verbundenen Einschränkung ihres Spielraums um so häufiger an die Wand stoßen werden; es muß der ausgeübte Druck also infolge dieses Umstandes größer werden, als sich aus der Gasformel berechnet, und zwar wird der Druck in dem gleichen Verhältnis vergrößert, als die mittlere Weglänge der Moleküle infolge der räumlichen Ausdehnung der letzteren verkürzt wird. Auf diesem Weg findet v a n d e r W a a l s, daß infolge des Volums der Moleküle der Druck im Verhältnis  $\frac{v}{v-b}$  vergrößert erscheint, worin  $b$ , die sogenannte „Volumkorrektion“, dem Vierfachen des Volums der Moleküle gleich zu setzen ist; bei sehr großer Nähe der Moleküle nimmt jedoch  $b$  nicht unmerklich ab, doch bedarf die wichtige Frage nach dem Gesetz der Abnahme noch weiterer Untersuchung.

Außerdem werden zwischen den Gasmolekülen, wenn sie durch die Kompression einander genähert werden, anziehende oder abstoßende Kräfte wirken; aus der von J o u l e und T h o m s o n (1854) experimentell gefundenen Tatsache, daß stark komprimierte Gase bei einer Ausdehnung, die ohne Ueberwindung äußeren Druckes vor sich geht, sich merklich abkühlen, ist zu schließen, daß bei dieser Ausdehnung eine Arbeit gegen die Wirkung der Molekularkräfte geleistet wird, daß also die Moleküle einander anziehen. Hiernach ist auch den Gasen eine gewisse K o h ä s i o n zuzuschreiben, die um so stärker ist, je größer ihre Massendichtigkeit wird. Was die Wirkungsweise dieser Molekularattraktion betrifft, so führen viele Tatsachen übereinstimmend zu der Vorstellung, daß dieselbe nur bei großer Nähe der Moleküle merklich wird und mit ihrer gegenseitigen Entfernung rasch abnimmt. Die Erklärung dafür, daß die Gasmoleküle trotz ihrer gegenseitigen Anziehung und trotzdem sie nur durch leere Räume geschieden sind, sich nicht zu einem Klumpen zusammenballen, haben wir in ihrer Wärmebewegung zu erblicken, welche einer Volumveränderung widerstrebt und einer abstoßenden Kraft vergleichbar wirkt. Ähnlich fällt der Mond ja auch nicht auf die Erde, trotzdem er von ihr angezogen wird, weil die aus seiner Umlaufbewegung resultierende Zentrifugalkraft der Attraktion entgegenwirkt und zwar sie hier gerade (wenigstens auf absehbare Zeit) kompensiert.

Ein im Innern der Gasmasse befindliches Molekül erfährt, weil ringsherum von in gleicher Dichtigkeit verteilten Molekülen umgeben, in Summa keine Kraftwirkung; ein gerade auf der Oberfläche befindliches Molekül hingegen wird nach innen gezogen. Diese Anziehung wirkt der Wucht des Stoßes, mit welcher es an die Wand anprallt, entgegen; es resultiert aus der Molekularattraktion also eine Verminderung des nach außen wirkenden Druckes.

<sup>1)</sup> Diese Annahme ist allerdings nur ein Grenzgesetz für hohe Temperaturen, wie wir gegenwärtig wissen; auf die Einschränkungen, die die Quantentheorie (bez. der neue Wärmesatz) bedingt, werden wir weiter unten zu sprechen kommen.

Ueber die Abhängigkeit dieser Verringerung von der Dichtigkeit des Gases läßt sich auch ohne Kenntnis des Gesetzes, nach welchem die Molekularattraktion mit der Entfernung abnimmt, folgendes sagen.

Betrachten wir ein Oberflächenstück, so wird die Kraft, mit der es von den im Innern befindlichen Molekülen angezogen wird, der Zahl der letzteren, d. h. der Dichtigkeit des Gases, proportional sein; andererseits aber ist diese Kraft auch der Zahl der im betrachteten Oberflächenstück befindlichen Moleküle proportional, welche letztere ebenfalls im einfachen Verhältnis der Dichte wächst, so daß die gesuchte Anziehung dem  $Q u a d r a t$  der Dichtigkeit direkt oder dem Quadrate des Volums der Gasmasse indirekt proportional ist. Bezeichnen wir mit  $p_0$  den Druck, wie er der Dichtigkeit des Gases und der kinetischen Energie seiner Moleküle entspricht, mit  $p$  den tatsächlich ausgeübten (manometrisch gemessenen) Druck der Gasmasse, so ist hiernach

$$p_0 - p = K = \frac{a}{v^2},$$

wenn wir unter  $a$  eine Konstante verstehen, die der Molekularattraktion des Gases Rechnung trägt, und mit  $K$  jenen Molekulardruck bezeichnen.

**Gleichung von van der Waals.** Führen wir in die Gasgleichung an Stelle des von der Gasmasse eingenommenen Volums das wegen des von den Molekülen eingenommenen Raumes korrigierte Volum und an Stelle des von dem Gase wirklich ausgeübten Druckes denjenigen ein, welchen man ohne die Molekularattraktion erhalten würde, so nimmt sie die Form an

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

Dies ist die *van der Waals*sche Zustandsgleichung, die, wie wir bei Besprechung der kinetischen Theorie der Flüssigkeiten sehen werden, auch den flüssigen Aggregatzustand in sich begreift.

Die obige dreikonstantige Formel stellt nun die Abhängigkeit, welche für eine gegebene Gasmasse zwischen Druck, Volum und Temperatur besteht, qualitativ in ausgezeichneter Weise dar; betrachten wir etwa den Fall, daß ein Gas bei konstant gehaltener Temperatur komprimiert wird, so lehrt zunächst die Erfahrung, daß bei großem Volum das *Boyle*sche Gesetz gilt; in der Tat sind für große Werte von  $v$  die beiden Korrekturen verschwindend klein. Gehen wir zu größeren Drucken über, so lassen sich im allgemeinen die Gase anfänglich leichter komprimieren, als dem *Boyle*sehen Gesetze entspricht; dies erklärt sich daraus, daß bei der Kompression die Gasmoleküle infolge ihrer Annäherung sich stärker anziehen, wodurch die Wirkung des äußeren Druckes unterstützt wird. Bei sehr starker Kompression schließlich widerstehen die Gase umgekehrt viel stärker der Volumverringering, als dem *Boyle*sehen Gesetz entspricht; es rührt dies daher, daß hier wegen der geringen Volumänderungen einerseits das Glied  $\frac{a}{v^2}$  nur relativ wenig wächst, und daß andererseits die Volumkorrektur, welche die Kompressibilität ja verringert, anfängt sehr



beträchtlich zu werden, und zwar muß dieselbe um so mehr ins Gewicht fallen, je mehr  $v$  durch die Kompression  $b$  genähert wird. Das von A m a g a t (S. 62) an einer Reihe von Gasen (Stickstoff, Methan, Aethylen, Kohlen-säure) nachgewiesene Verhalten, wonach das Produkt  $p v$ , anstatt nach B o y l e s Gesetz konstant zu sein, anfänglich abnimmt, um dann, und zwar sehr stark, zu wachsen, ist also aus der Formel von v a n d e r W a a l s aufs beste erklärt.

Von dem Grade der quantitativen Uebereinstimmung gibt folgende Tabelle ein Bild, in welcher die von B a y n e s<sup>1)</sup> nach der Formel

$$\left(p + \frac{0,00786}{v^2}\right) (v - 0,0024) = 0,0037 (272,5 + t)$$

für Aethylen berechneten  $p v$ -Werte neben den von A m a g a t direkt beobachteten aufgeführt sind:

$p$	1000 $p v$		$p$	1000 $p v$	
	beob.	ber.		beob.	ber.
31,58	914	895	133,26	520	520
45,80	781	782	176,01	643	642
72,86	416	387	233,58	807	805
84,16	399	392	282,21	941	940
94,53	413	413	329,14	1067	1067
110,47	454	456	398,71	1248	1254

Der Druck ist in Atmosphären gezählt; die Messungen beziehen sich auf  $t = 20^\circ$ .

Nur der Wasserstoff (R e g n a u l t s „gaz plus que parfait“) zeigt bei gewöhnlicher Temperatur<sup>2)</sup> die Eigenschaft, daß er in dem experimentell untersuchten Teile bereits von Anfang an sich schwieriger komprimieren läßt, als dem B o y l e s schen Gesetze entspricht; so ist für  $p = 2,21$  und  $p_1 = 4,431$  m Quecksilber

$$\frac{p v}{p_1 v_1} = 0,9986.$$

Es folgt hieraus, daß bei jenem Gase bereits in diesem Gebiete der Einfluß der Volumkorrektur über den der Molekularattraktion überwiegt.

Es sei schließlich betont, daß die v a n d e r W a a l s s che Formel nur dann Gültigkeit beanspruchen kann, wenn das Gas während Volumänderungen keine Änderung in seinem Molekularzustande erfährt. Denn die Theorie setzt ja eben voraus, daß die Moleküle selbst beim höchsten Verdichtungsgrad als einzelne Individuen bestehen bleiben und nicht zu größeren Komplexen zusammen-

<sup>1)</sup> v a n d e r W a a l s, l. c. 101.

<sup>2)</sup> Bei sehr niedriger Temperatur konnte schon W r o b l e w s k i (Wiener Monatsh. 9. 1067 [1888]) auch beim Wasserstoff die anfängliche Abnahme von  $p v$  nachweisen. — Helium verhält sich ebenso. Die anderen Gase zeigen erst bei höheren Temperaturen dies Verhalten. Es rührt dies daher, daß  $a$  nicht, wie v a n d e r W a a l s annahm, konstant ist, sondern mit wachsender Temperatur immer kleiner wird (vgl. auch weiter unten).

treten. Ob dies im einzelnen Falle erfüllt ist, läßt sich a priori natürlich nicht sagen; aber die Anwendbarkeit der Formel macht dies im höchsten Maße wahrscheinlich. Diejenigen Abweichungen also, welche einzelne Gase von dem Boyle'schen Gesetze zeigen und auf Polymerisation der Moleküle bei Erhöhung oder Dissoziation bei Verminderung des Druckes zurückzuführen sind, Abweichungen übrigens, die häufig bis zu einer ganz anderen Größenordnung ansteigen können, werden durch die vander Waals'sche Zustandsgleichung natürlich nicht erklärt; hierüber werden uns die Dissoziationsgesetze Rechenschaft liefern, die im dritten und vierten Buche abzuleiten sein werden.

**Kinetische Theorie der Flüssigkeiten.** Die von vander Waals zur Erklärung des Verhaltens der Gase bei hohem Drucke aufgestellten Anschauungen führen zu einer sehr merkwürdigen Auffassung des flüssigen Aggregatzustandes. Durch die kritischen Erscheinungen, welche eine kontinuierliche Ueberführung der beiden Aggregatzustände ineinander ermöglichen (S. 74), wird bereits die Annahme nahegelegt, daß der Molekularzustand in beiden ein nicht sehr verschiedener ist, und in der That führen die folgenden Erwägungen zu diesem Ergebnis.

Die ursprünglich für die idealen Gase aufgestellte Hypothese, wonach die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle (im Gegensatz zu der kinetischen Energie der in ihnen enthaltenen Atome) unabhängig von ihrer Natur und der absoluten Temperatur proportional ist, ließ sich zunächst auch auf die bis zu beliebig großer Dichte komprimierten Gase übertragen; wir wollen jetzt die Konsequenzen betrachten, welche die Gültigkeit dieser Annahme auch für Flüssigkeiten nach sich zieht.

Im Sinne dieser Hypothese gelangen wir zunächst zu der Anschauung, daß die Flüssigkeitsmoleküle wegen der großen Geschwindigkeit der Molekularbewegung (S. 214) und der großen gegenseitigen Annäherung, in welche sie durch die Kondensation des Gases gebracht sind, ungemein häufig einander stoßen und demgemäß unter einem sehr großen Partialdruck stehen müssen. Aus dieser lebhaften Bewegung aber resultiert ein Bestreben der einzelnen Moleküle, sich voneinander zu entfernen, ein Bestreben, welches zwar unverkennbar in dem Dampfdruck und der daraus entspringenden Fähigkeit der Flüssigkeiten, auf dem Wege der Verdampfung mit ihren Molekülen einen Raum völlig zu erfüllen, seinen Ausdruck findet, aber gegenüber der enormen Expansionskraft von bis zur Flüssigkeitsdichte komprimierten Gasen uns doch sehr klein erscheint. An obige Erkenntnis knüpft sich also sofort die weitere Frage, wodurch denn die Flüssigkeitsmoleküle trotz ihrer lebhaften Bewegung gehindert werden, explosionsartig auseinander zu fahren, wodurch, mit anderen Worten, jener enorme Partialdruck im Zaume gehalten wird.

Als Antwort auf diese Frage bietet sich die Annahme von Anziehungskräften zwischen den Molekülen dar, deren Einführung bereits zur Erklärung des Verhaltens der Gase bei hohem Drucke notwendig war; wir sahen (S. 225), daß diese Anziehungskraft für die im Innern befindlichen

Moleküle sich aufhebt und nur für die in der Nähe der Oberfläche befindlichen Moleküle zur Geltung kommt, indem sie eine dieselben senkrecht zu dieser in das Innere hineinziehende Resultante liefert. Letztere wirkt nun in der Tat der aus der Wärmebewegung der Moleküle entspringenden Expansivkraft gerade entgegen und scheint dazu geeignet, jener das Gleichgewicht zu halten. Es wird also im allgemeinen ein aus dem Innern an die freie Oberfläche gelangendes Molekül durch die Molekularattraktion wieder zurückgezogen werden und so dem Flüssigkeitskomplexe erhalten bleiben; nur Moleküle, die mit zufällig sehr großer Geschwindigkeit der freien Oberfläche sich nähern, werden imstande sein, sich aus dem Bereiche der Molekularkräfte zu entfernen und so zu verdampfen. Befindet sich also ein freier Raum über einer Flüssigkeit, so wird derselbe auch stets mit Molekülen derselben erfüllt sein, aber wir erkennen gleichzeitig, wie der Druck, unter welchem die verdampften Moleküle im Gaszustande stehen, nicht über eine gewisse Maximalgrenze steigen kann. Denn umgekehrt werden auch im Gaszustande befindliche Moleküle, sobald sie der Flüssigkeitsoberfläche sehr nahe kommen, häufig durch die Molekularattraktion wieder von ihr aufgenommen werden, und es wird so ein fortwährender Austausch zwischen dem flüssigen und gasförmigen Teile des Systems erfolgen. Der Druck der gasförmigen Moleküle kann nun offenbar nur so weit ansteigen, bis die Zahl der Moleküle, die in der Zeiteinheit auf ein bestimmtes Stück der Flüssigkeitsoberfläche stoßen und daselbst festgehalten werden, ebenso groß geworden ist, als die Zahl derjenigen, die aus dem flüssigen durch die Grenzfläche in den gasförmigen Teil des Systems gelangen, und man sieht leicht ein, wie dieser Maximaldruck unabhängig vom Größenverhältnis beider Teile sein muß, also in jeder Beziehung der *Maximaltension* der Flüssigkeit entspricht (Clausius 1857).

Aus der Flüssigkeit verdampfen nur mit einer größeren als der mittleren kinetischen Energie begabte Moleküle, weil nur diese die Molekularattraktion überwinden können; also muß durch Verdampfung die mittlere kinetische Energie der Flüssigkeitsmoleküle abnehmen, d. h. die Verdampfung muß unter Wärmeabsorption vor sich gehen, wie es ja auch der Erfahrung entspricht.

Auch die von der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten (S. 64) herrührenden Erscheinungen lassen sich auf die Molekularattraktion zurückführen. Um ein Molekül aus dem Innern der Flüssigkeit an die freie Oberfläche zu bringen, muß gegen die Attraktionskräfte Arbeit geleistet werden; daraus folgt dann sofort, daß bei Bildung freier Oberfläche eine Kraft überwunden wird — eben die Oberflächenspannung — und daß die Flüssigkeiten ihre freie Oberfläche auf ein Minimum zu reduzieren sich bestreben.

Der Weg, um aus obigen Anschauungen quantitative Resultate abzuleiten, ergibt sich nunmehr von selbst. Die Formel von *van der Waals*

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

gilt ebenso wie für ein einheitliches homogenes Gas, so auch für eine einheitliche homogene Flüssigkeit;  $a$  trägt hier wie dort der Molekularanziehung Rechnung,  $b$  entspricht der Korrektur, welche an dem Gesamtvolum der Flüssigkeit infolge der durch die Gegenwart der Moleküle selber bedingten Verminderung ihres Spielraumes anzubringen ist. Da nun aus dem Verhalten der Gase gegenüber großem Drucke die Konstanten  $a$  und  $b$  bestimmbar sind, so führt die Theorie also zu dem überraschenden Resultat, daß man aus dem Verhalten des Gases als solches auch dasjenige des zur homogenen Flüssigkeit komprimierten quantitativ ableiten kann.

Es wird nützlich sein, an der Hand eines speziellen Beispiels die Forderungen obigen Satzes zu prüfen. Aus der Kompressibilität gasförmiger Kohlensäure berechnet van der Waals  $a = 0,00874$  und  $b = 0,0023$ , wenn als Einheit des Druckes die Atmosphäre und als Einheit des Volums dasjenige eines Gramms des Gases bei  $0^\circ$  und einer Atmosphäre Druck gewählt wird. Anstatt eines Moles haben wir dann nur  $\frac{1}{M}$  Mol, so daß die Gleichung von van der Waals die Form erhält

$$\left(p + \frac{0,00874}{v^2}\right) (v - 0,0023) = \frac{R}{M} T.$$

Setzen wir darin  $p$  und  $v$  je gleich 1, so wird  $T = 273$ , es folgt also für  $\frac{R}{M}$

$$273 \frac{R}{M} = (1 + 0,00874) (1 - 0,0023) = 1,00646,$$

und wir erhalten die Zustandsgleichung der Kohlensäure

$$\left(p + \frac{0,00874}{v^2}\right) (v - 0,0023) = 1,00646 \frac{273 + t}{273},$$

worin  $t$  die gewöhnliche Celsiustemperatur bedeutet. Diese Formel gibt ziemlich gut die Beobachtungen wieder, welche Regnault und Andrews über die Kompression gasförmiger Kohlensäure angestellt haben, und wir wollen jetzt zusehen, ob durch sie auch das Verhalten der flüssigen Kohlensäure dargestellt wird.

Berechnen wir zu diesem Ende eine Anzahl Isothermen für verschiedene Temperaturen, indem wir in der passend umgeformten vorstehenden Gleichung

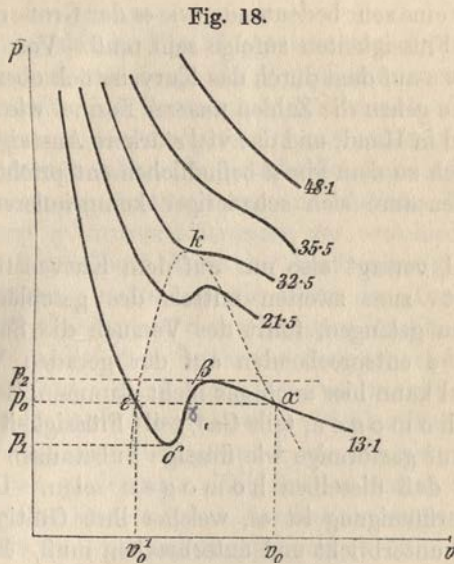
$$p = \frac{1,00646}{v - 0,0023} \cdot \frac{273 + t}{273} - \frac{0,00874}{v^2}$$

für einen gegebenen Wert von  $t$  verschiedene Werte von  $v$  einsetzen; so findet man beispielsweise für  $t = -1,8$ :

$v$	$p$	$v$	$p$
0,1	9,37	0,008	38,8
0,05	17,47	0,005	20,9
0,015	39,9	0,004	42,0
0,01	42,6	0,003	457,0

Wie man sieht, wächst anfänglich  $p$  mit abnehmendem  $v$ , erreicht dann ein Maximum (bei ca.  $v = 0,01$ ), um dann wieder abzunehmen, worauf dann wiederum ein Ansteigen, und zwar in rapider Weise erfolgt.

Zeichnen wir der besseren Uebersicht halber die so zu berechnenden Isothermen in ein Koordinatensystem ein, dessen Abszissenachse das Volum und dessen Ordinate den dazu gehörigen Druck darstellt, so gelangen wir zu der Fig. 18 angedeuteten Kurvenschar. Bei Betrachtung derselben fällt uns nun zunächst die Tatsache auf, daß oberhalb  $32,5^{\circ}$  zwar jedem Drucke nur ein Volum entspricht, letzteres also durch ersteren



eindeutig bestimmt ist; daß aber unterhalb dieser Temperatur innerhalb eines gewissen (für die  $13,1^{\circ}$  entsprechende Isotherme besonders markierten) Druckintervalls zu dem gleichen Drucke drei verschiedene Volumina gehören. Dies scheint beim ersten Anblick ein Nonsens zu sein; wohl wissen wir, daß beim Dampfdrucke, aber nur bei diesem, dieselbe Substanzmenge als homogene Flüssigkeit und als homogenes Gas zwei verschiedene Volumina erfüllen kann, aber was bedeutet das dritte? An das Volum der Substanz im festen Zustande ist natürlich nicht zu denken; denn von diesem handelt die *van der Waals*sche Formel nicht.

Die Sache wird sofort klarer, sobald wir die Erfahrung zu Rate ziehen. Das Verhalten der gasförmigen und flüssigen Kohlensäure ist von *Andrews* gerade bei den Temperaturen, für welche die Isothermen gezeichnet sind, genau untersucht worden. Betrachten wir z. B. die  $13,1^{\circ}$  entsprechende Isotherme; mit kleinen Drucken und großen Volumina beginnend, fand dieser Forscher, daß sich zunächst die gasförmige Kohlensäure bis zum Volum  $v_0$  und dem Drucke  $p_0$  komprimieren ließ, genau

dem Gange der Kurve entsprechend, wie ja auch in der *v a n d e r W a a l s*-schen Formel  $a$  und  $b$  gerade so bestimmt sind, daß der Kompressionsfähigkeit des Gases möglichst gut Rechnung getragen wird. (Daß sich obige Konstanten in der Tat so wählen lassen, haben wir schon S. 227 gesehen.) Wurde der Druck aber größer als  $p_0$  gemacht, so entsprachen einer Volumverminderung nicht die durch die Fortsetzung der Kurve  $\alpha \beta \gamma \delta \varepsilon$  gegebenen Drucke, sondern es trat teilweise Verflüssigung ein;  $p_0$  entspricht also dem Dampfdrucke der Kohlensäure bei  $13,1^\circ$ . Der Druck blieb konstant, bis das Volum von dem des gesättigten Dampfes  $v_0$  auf das der Flüssigkeit  $v_0'$  gesunken, also alle Substanz kondensiert war. Hierauf entsprach einer weiteren Volumverminderung wieder eine Steigerung des Druckes, und zwar eine sehr bedeutende, wie es der Größe der Kompressionskoeffizienten von Flüssigkeiten zufolge sein muß. Von  $\varepsilon$  aus gelangte in der Tat *A n d r e w s* auf dem durch das Kurvenstück oberhalb  $\varepsilon$  gegebenen Wege weiter; von  $\varepsilon$  gehen die Zahlen unserer Formel wieder mit denen der Beobachtung Hand in Hand, und das viel stärkere Ansteigen jenes Kurvenstückes im Vergleich zu dem vor  $\alpha$  befindlichen entspricht dem Umstande, daß flüssige Kohlensäure sich schwieriger komprimieren läßt als gasförmige.

Unsere Formel versagt also nur auf dem Kurvenstück  $\alpha \varepsilon$ ; anstatt vom ersten Punkte zum zweiten mittels des geschlängelten Kurvenstückes  $\alpha \beta \gamma \delta \varepsilon$  zu gelangen, führt der Versuch die Substanz vom Zustande  $\alpha$  zu dem  $\varepsilon$  entsprechenden auf der geraden Verbindungslinie. Aber unsere Formel kann hier auch gar nicht stimmen; denn die Substanz ist von  $\alpha$  bis  $\varepsilon$  *in h o m o g e n*, teils Gas, teils Flüssigkeit, und die Formel soll zwar sowohl auf gasförmige wie flüssige Substanzen anwendbar sein, aber sie verlangt, daß dieselben *h o m o g e n* seien. Der Vorgang der *teilweisen* Verflüssigung ist es, welcher ihre Gültigkeit für ein bestimmtes Intervall unterbricht und unterbrechen muß. Es fragt sich nur, ob sich nicht auch das Kurvenstück  $\alpha \beta \gamma \delta \varepsilon$  realisieren, ob sich also Gas und Flüssigkeit isotherm und kontinuierlich ineinander überführen lassen. Der bloße Anblick desselben macht uns dies mehr wie unwahrscheinlich; auf dem Kurvenstück  $\beta \gamma \delta$  würde einer Druckvermehrung eine Volumzunahme und umgekehrt einer Volumverminderung eine Abnahme des Druckes entsprechen, die Substanz also in einem so labilen Zustand sich befinden, daß seine Realisierung ausgeschlossen erscheint. Wohl aber sind von den Kurvenstücken  $\alpha \beta$  und  $\varepsilon \delta$  wenigstens die Anfänge realisierbar; es entsprechen diesen beiden offenbar die übersättigten Dämpfe und die überhitzten Flüssigkeiten, bei ersteren ist der Druck in der Tat größer als  $p_0$ , das Volum kleiner als  $v_0$ , und es kann keinem Zweifel unterliegen, daß das Verhalten eines übersättigten Dampfes einer kontinuierlichen Fortsetzung des Verhaltens vor der Sättigung entspricht; schon die Tatsache, daß in gesättigten Dämpfen die Fortpflanzung des Schalles keine Störung erkennen läßt, beweist, daß bei den damit verbundenen Kompressionen über den Sättigungsdruck der Dampf sich normal verhält. Das Kurvenstück  $\varepsilon \delta$  bringt andererseits die Fähigkeit der Flüssigkeiten zum Ausdruck, unter geringerem Drucke, als ihrer Dampfspannung

bei der betreffenden Temperatur entspricht, eine wenn auch labile Existenz zu führen, wie vielfache Beobachtungen lehren.

Ueber die in Flüssigkeiten realisierbaren Unterdrucke (d. h. Drucke, die unterhalb der Dampfspannung liegen) verdankt man J u l. M e y e r eine wertvolle Monographie (Abhandl. d. Bunsenges. 3. Nr. 6 [1911 bei Knapp in Halle]). Es ließen sich sogar negative Drucke bis zu 70 Atm. realisieren. Von besonderem Interesse ist aber der Umstand, daß die Volumabnahme beim Aethyläther unter negativen Druck schneller als dem Druck proportional erfolgte, wie es der Krümmung des Kurvenstücks  $\epsilon \delta$  (Fig. 18) entspricht. Der Punkt  $\delta$  — wahrscheinlich die Grenze, bis zu der eine Flüssigkeit, ohne zu zerreißen, Unterdrücken ausgesetzt werden kann — ließ sich allerdings nicht erreichen. Wegen der zahlreichen Literaturangaben und der interessanten von M e y e r gefundenen experimentellen Einzelheiten vgl. das Original.

Die Betrachtung der in Fig. 18 gezeichneten Kurven lehrt ferner, daß die drei Volumina, mit denen die Kohlensäure unter ihrem Dampfdrucke bei der betreffenden Temperatur existieren kann und welche für  $13,1^{\circ}$  den Punkten  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$  entsprechen, mit zunehmender Temperatur sich einander immer mehr nähern und schließlich bei der  $32,5^{\circ}$  entsprechenden Isotherme in einem Punkte  $k$  zusammenfallen. Verbinden wir die den Punkten  $\alpha$  und  $\epsilon$  korrespondierenden der verschiedenen Isothermen, Punkte also, die Beginn und Ende der Verflüssigung mit zunehmender Kompression anzeigen, so erhalten wir die in der Kurventafel punktiert gezeichnete, bergförmige Kurve, deren höchster Punkt, eben der Punkt  $k$ , von der auf  $32,5^{\circ}$  bezüglichen Isotherme tangiert wird: hier ist das geschlängelte Kurvenstück  $\alpha \beta \gamma \delta \epsilon$  zu einem Punkte zusammengeschrumpft, und die physikalische Bedeutung hiervon besteht offenbar darin, daß hier das spezifische Volum der flüssigen und das der bis zum Dampfdrucke dieser komprimierten gasförmigen Kohlensäure einander gleich geworden sind; hier und nur hier ist es möglich, das Gas kontinuierlich und isotherm in eine Flüssigkeit zu verwandeln und umgekehrt;  $k$  entspricht also dem kritischen Punkte (S. 74) der Kohlensäure.

Es ergibt sich somit das Resultat, daß wir aus den Konstanten  $a$  und  $b$  der v a n d e r W a a l s s c h e n Formel auch die kritischen Daten sämtlich ermitteln können; wir brauchen zu diesem Zwecke ja nur eine Anzahl Isothermen zu zeichnen, bis wir zu dem deutlich charakterisierten Punkte  $k$  gelangen, dem Punkte nämlich, bei dem das Kurvenstück  $\alpha \beta \gamma \delta \epsilon$  zu einem Inflexionspunkte zusammenschrumpft. Einfacher und schneller aber gelangen wir zu diesem Ziele durch analytische Diskussion der v a n d e r W a a l s s c h e n Formel:

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

oder nach  $v$  aufgelöst:

$$v^3 - \left\{ b + \frac{R T}{p} \right\} v^2 + \frac{a}{p} v - \frac{a b}{p} = 0.$$

Die Gleichung ist für  $v$  vom dritten Grade; seien  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  die drei Wurzeln derselben, so muß bekanntlich

$$(v - x_1) (v - x_2) (v - x_3) = 0$$

sein. Die Wurzeln können reell und imaginär sein; es haben natürlich nur die ersteren eine physikalische Bedeutung. Da das Produkt der drei  $(v - x)$ -Werte zu lauter reellen Summanden führen muß, so können entweder zwei oder gar keine Wurzeln imaginär sein, weil nur durch Multiplikation zweier imaginären Größen wieder eine reelle entstehen kann. Also gehören zu einem Werte von  $p$  bei gegebener Temperatur entweder ein oder drei Werte von  $v$ ; dies erkennen wir denn auch aus der graphischen Darstellung S. 231 sofort; bei  $t > 32,5$  gehört überall zu einem Werte von  $p$  nur ein Wert von  $v$ ; bei kleineren Werten,  $t = 13,1$  z. B., ist dies im allgemeinen auch der Fall, und nur in dem Intervall  $p_1$  bis  $p_2$  gehören zu einem Werte von  $p$  drei Werte von  $v$ .

Der gesuchte kritische Punkt  $k$  ist derjenige, wo alle drei reelle Wurzeln einander gleich geworden sind. Es muß also  $x_1 = x_2 = x_3 = \varphi_0$  sein, wenn  $\varphi_0$  das kritische Volum bezeichnet, und es muß die Beziehung

$$(v - \varphi_0)^3 = v^3 - \left\{ b + \frac{R \vartheta_0}{\pi_0} \right\} v^2 + \frac{a}{\pi_0} v - \frac{ab}{\pi_0}$$

bestehen; darin ist  $\pi_0$  der kritische Druck und  $\vartheta_0$  die kritische Temperatur. Da die Koeffizienten der verschiedenen Potenzen von  $v$  einander gleich sein müssen, erhalten wir folgende Gleichungen:

$$\varphi_0^3 = \frac{ab}{\pi_0},$$

$$3 \varphi_0^2 = \frac{a}{\pi_0},$$

$$3 \varphi_0 = b + \frac{R \vartheta_0}{\pi_0};$$

dies gibt vereinfacht

$$\varphi_0 = 3b; \pi_0 = \frac{a}{27b^2}; \vartheta_0 = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}.$$

Es bestimmen also die individuellen Konstanten  $a$  und  $b$  neben der allgemeinen Gaskonstanten  $R$  in der obigen einfachen Weise das kritische Volum  $\varphi_0$ , den kritischen Druck  $\pi_0$  und die kritische Temperatur  $\vartheta_0$ , und auf diese Weise finden wir die Koordinaten sowohl des Punktes  $k$  der Kurvenzeichnung wie auch den Temperaturwert der Isotherme, auf welcher er sich befindet.

Für Kohlensäure berechnet sich nun aus den oben angenommenen Werten von  $a$  und  $b$  die kritische Temperatur zu  $273 + 32,5$ , während Andrews  $273 + 30,9$  direkt beobachtete, der kritische Druck zu 61 Atmosphären, während Andrews 70 beobachtete, und das kritische Volum zu 0,0069, während Andrews 0,0066 beobachtete. Umgekehrt kann man natürlich aus den kritischen Daten auch  $a$  und  $b$  berechnen, was für praktische Anwendungen von Wichtigkeit ist<sup>1)</sup>. Die Tatsache,

<sup>1)</sup> Eine wertvolle Zusammenstellung von aus kritischem Druck und Temperatur berechneten Zahlenwerten verdankt man Guye und Friederich (Arch. sciences phys. nat. 9. 505 [1900]; referiert Zeitschr. physik. Chem. 37. 380 [1901]).



daß aus den Abweichungen der Gase vom BoYLESchen Gesetze sich die kritischen Daten mit ziemlicher Annäherung berechnen lassen, erzwingt im Verein mit dem früheren die bewunderungsvolle Anerkennung der Fruchtbarkeit von v a n d e r W a a l s' Theorie.

Berechnet man aus den kritischen Daten den Wert  $\frac{b}{4}$ , so ergibt sich die einfache Regel, daß beim Siedepunkte unter Atmosphärendruck für die verschiedensten Flüssigkeiten (Wasser, Aether, Schwefelwasserstoff, Benzol, Chloräthyl, Aethylacetat, schweflige Säure) der von den Molekülen eingenommene Raum nahe das 0,3fache des Gesamtvolums beträgt (vgl. auch Kap. VI, Abschn. Molekularvolum).

Schließlich sei noch der molekulare Oberflächendruck  $K$  berechnet, welcher der von der Wärmebewegung der Moleküle herrührenden Expansivkraft die Wage hält und nach S. 226

$$K = \frac{a}{v^2}$$

beträgt. Bei  $21,5^\circ$  nimmt flüssige Kohlensäure etwa das 0,003fache Volum ein wie als Gas bei  $0^\circ$  unter Atmosphärendruck; es berechnet sich hieraus  $K$  zu 970 Atmosphären, und die Zahl läßt erkennen, um wie enorme Druckkräfte es sich hier handelt. Einer anderweitigen direkten Bestimmung haben sich übrigens diese Druckkräfte bis jetzt entzogen.

**Die reduzierte Zustandsgleichung.** Die Kombination der allgemeinen Zustandsgleichung

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

mit den soeben abgeleiteten Beziehungen zwischen den kritischen Daten einer Substanz einerseits und den Konstanten  $a$  und  $b$  andererseits führt zu einem sehr einfachen Resultat. Führen wir nämlich den S. 234 abgeleiteten Gleichungen zufolge

$$a = 3 \pi_0 \varphi_0^2, \quad b = \frac{\varphi_0}{3}, \quad R = \frac{8}{3} \frac{\pi_0 \varphi_0}{\vartheta_0}$$

in die Zustandsgleichung ein, so erscheinen in ihr anstatt der Konstanten  $a$ ,  $b$  und  $R$  die kritischen Daten:

$$\left(p + \frac{3 \pi_0 \varphi_0^2}{v^2}\right) \left(v - \frac{\varphi_0}{3}\right) = \frac{8}{3} \pi_0 \varphi_0 \frac{T}{\vartheta_0};$$

indem wir die linke und rechte Seite der Gleichung durch  $\frac{\pi_0 \varphi_0}{3}$  dividieren, erhalten wir

$$\left(\frac{p}{\pi_0} + \frac{3 \varphi_0^2}{v^2}\right) \left(3 \frac{v}{\varphi_0} - 1\right) = 8 \frac{T}{\vartheta_0}.$$

Setzen wir nun

$$\pi = \frac{p}{\pi_0}, \quad \varphi = \frac{v}{\varphi_0}, \quad \vartheta = \frac{T}{\vartheta_0},$$

d. h. zählen wir den Druck in Bruchteilen des kritischen Drucks, das Volum in Bruchteilen des kritischen Volums, die Temperatur in Bruchteilen der kritischen Temperatur, so nimmt die Zustandsgleichung die für alle Substanzen identische Form an:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right) (3\varphi - 1) = 8\vartheta.$$

Trägt man sich für bestimmte Werte von  $\vartheta$  in einem Koordinatensystem, dessen Abszisse die Werte von  $\varphi$  und dessen Ordinate die Werte von  $\pi$  angibt, die zusammengehörigen Werte von  $\pi$  und  $\varphi$  ein, so erhält man die für alle Substanzen gültigen Zustandsisothermen, welche eine ähnliche Form, wie die in Fig. 18 S. 231 gezeichneten, besitzen werden; setzt man z. B.  $\vartheta = 1$ , so wird für  $\varphi = 1$  auch  $\pi = 1$ , d. h. diese Isotherme passiert den kritischen Punkt.

Den durch den kritischen Druck dividierten wollen wir mit  $v$  an der Waals als den reduzierten Druck bezeichnen und entsprechend das reduzierte Volum und die reduzierte Temperatur als Quotienten von Volum bzw. Temperatur und ihren kritischen Werten definieren. Gleiche reduzierte Drucke, Volumina oder Temperaturen bezeichnet man wohl kürzer als übereinstimmende, und man sagt von zwei Substanzen, deren Drucke, Volumina und Temperaturen im obigen Sinne „übereinstimmen“, sie befänden sich in „übereinstimmenden Zuständen“.

Es ist nicht ganz leicht, sich einen Begriff von, man möchte fast sagen, der Kühnheit dieser Gleichung zu machen, die das gesamte Verhalten aller homogenen flüssigen und gasförmigen Substanzen gegenüber Aenderungen des Drucks, der Temperatur und des Volums zum Ausdruck zu bringen beansprucht (natürlich mit Ausnahme derjenigen Fälle, wo jene Aenderungen eine chemische Reaktion, z. B. Dissoziation oder Polymerisation, zum Gefolge haben). Es wird daher nützlich sein, auf einige Anwendungen jener Gleichung einzugehen, die einerseits zu ihrer Veranschaulichung beitragen, andererseits ihre Prüfung an der Erfahrung ermöglichen werden.

#### Anwendung der Theorie der übereinstimmenden Zustände.

Lösen wir die Gleichung

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right) (3\varphi - 1) = 8\vartheta$$

nach  $\varphi$  auf, so wird

$$\varphi = f(\pi, \vartheta),$$

wo die Funktion  $f$  für alle Stoffe die gleiche ist; die Ausdehnung bei konstantem Druck  $\pi$ , die durch Temperatursteigerung von  $\vartheta_1$  auf  $\vartheta_2$  hervorgerufen wird, beträgt

$$\varphi_2 - \varphi_1 = f(\pi, \vartheta_2) - f(\pi, \vartheta_1).$$

Dividieren wir beide Seiten der Gleichung durch

$$\varphi_1 = f(\pi, \vartheta_1)$$

und beachten, daß  $\varphi = \frac{v}{\varphi_0}$ , so erhalten wir

$$\frac{v_2 - v_1}{v_1} = \frac{f(\pi, \vartheta_2) - f(\pi, \vartheta_1)}{f(\pi, \vartheta_1)}$$

$v_1$  und  $v_2$  bedeuten die spezifischen Volumina der Flüssigkeit in gewöhnlichem Maß, und der Quotient  $\frac{v_2 - v_1}{v_1}$  ist demgemäß die prozentische Ausdehnung, welche die Substanz durch die Temperaturerhöhung erfahren hat. Die rechte Seite der Gleichung ist unabhängig von der speziellen Natur der Substanz, also muß es auch die linke sein, d. h. die prozentische Ausdehnung, welche die verschiedensten Flüssigkeiten (oder Gase) erfahren, ist gleich groß, wenn man sie bei konstant erhaltenem übereinstimmendem Druck von einer übereinstimmenden Temperatur auf eine zweite erwärmt.

Diese Beziehung erlaubt das spezifische Volum einer beliebigen Flüssigkeit bei allen Temperaturen zu berechnen, wenn wir ihre kritische Temperatur und ihr spezifisches Volum bei einer einzigen Temperatur kennen, indem wir sie mit einer zweiten, bereits eingehend untersuchten Flüssigkeit vergleichen. Eine solche ist z. B. das Fluorbenzol, dessen spezifische Volumina bis zum kritischen Punkt ( $\vartheta_0 = 560^\circ$ ) untersucht sind. So beträgt das spezifische Volum des Aethyläthers bei  $10^\circ$  über dem Eispunkt 1,3794, und wir wollen berechnen, welches sein Wert bei  $33,8^\circ$  sein wird. Zu diesem Ende berechnen wir aus

$$\vartheta_1 = \frac{273 + 10}{467,4} = 0,6055 \text{ und } \vartheta_2 = \frac{273 + 33,8}{467,4} = 0,6564$$

die beiden absoluten Temperaturen, ausgedrückt in Bruchteilen der kritischen ( $467,4^\circ$ ). Die spezifischen Volumina des Fluorbenzols betragen bei den Temperaturen  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$ , d. h. bei

$$T_1 = 560 \vartheta_1 = 339,1 \text{ und } T_2 = 560 \vartheta_2 = 367,6$$

in absoluter Zählung 1,0339 und 1,0741 (S. 244), und die relative Volumzunahme des Fluorbenzols infolge einer Temperatursteigerung von  $339,1^\circ$  bis auf  $367,6^\circ$  (in absoluter Zählung) beträgt also

$$\frac{1,0741 - 1,0339}{1,0339} = 0,0389.$$

Dies ist nun aber die gesuchte Volumzunahme des Aethers, und sein spezifisches Volum beträgt somit bei  $33,8^\circ$

$$1,3794 \cdot 1,0389 = 1,4331,$$

was dem experimentell gefundenen (1,4351) nahe kommt.

Die obigen spezifischen Volumina sind sämtlich unter Atmosphärendruck, also streng genommen nicht unter gleichem reduzierten oder übereinstimmenden Druck gemessen; da der kritische Druck des Fluorbenzols um etwa 20 % größer ist als der des Aethers, so müßten eigentlich für erstere Substanz die bei einem Druck von etwa 1,2 Atmosphären ge-

gemessenen spezifischen Volumina der Rechnung zugrunde gelegt werden, was jedoch bei der geringen Kompressibilität von Flüssigkeiten praktisch gänzlich belanglos ist. Allgemein kann ohne merklichen Fehler bei derartigen Rechnungen mit Flüssigkeitsvolumina der Atmosphärendruck als ein für alle Flüssigkeiten übereinstimmender angesehen werden.

In genau der entsprechenden Weise läßt sich das Resultat ableiten, daß die prozentische Volumverminderung, welche die verschiedensten Stoffe, Flüssigkeiten oder Gase, erfahren, gleich groß ist, wenn man bei konstant erhaltener übereinstimmender Temperatur den übereinstimmenden Druck auf einen zweiten, ebenfalls übereinstimmenden Wert erhöht. Der Kompressionskoeffizient (Volumverminderung eines Kubikzentimeters infolge Erhöhung des äußeren Drucks um 1 Atmosphäre) beträgt z. B. für Aether bei  $0^{\circ}$  0,00011; nach obigem Satze muß er bei übereinstimmenden Temperaturen für alle Flüssigkeiten dem kritischen Drucke umgekehrt proportional sein. Für Chloroform z. B. berechnet er sich demgemäß zu  $0,00011 \frac{36}{55} = 0,000072$  (55 bzw. 36 Atmosphären kritischer Druck des Chloroforms bzw. des Aethers), und zwar bezieht sich dieser Wert auf die mit Aether von  $0^{\circ}$  übereinstimmende Temperatur des Chloroforms, d. h. auf etwa  $40^{\circ}$ , weil die absolute kritische Temperatur des Aethers um  $\frac{1}{7}$  ihres Betrages vermehrt die des Chloroforms liefert. Die Beobachtung lieferte bei dieser Temperatur etwa 0,000076.

Eine anschauliche Prüfung des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände verdankt man A m a g a t (Compt. rend. 123. 30. 83, 1896). Zeichnet man für zwei Substanzen die Isothermen und nimmt als Einheit von Druck und Volumen ihre kritischen Werte, so müssen die beiden Kurvenscharen sich ineinander einordnen, d. h. ihr Gesamtbild muß so sein, als ob sie einer einzigen Substanz angehörten, oder es darf, mit anderen Worten, kein Schneiden zweier noch so benachbarten reduzierten Isothermen stattfinden. Ohne die kritischen Daten zu kennen, kann man dies in der Weise prüfen, daß man die gewöhnlichen (d. h. nicht reduzierten) Isothermen zweier Substanzen zeichnet und dann zusieht, ob es möglich ist, die Einheit von Druck und Volum bei der einen Substanz so zu ändern, daß ein Ineinanderreihen beider Isothermenscharen ohne gegenseitiges Schneiden erzielt wird. Diese Aenderung des Maßstabes von Ordinate und Abszisse erreicht A m a g a t einfach in der Weise, daß er die eine Isothermenschar auf die andere mit (nahe) parallelem Lichte projiziert; wenn man dann die Größe des Bildes und gleichzeitig durch Drehung der zu projizierenden Zeichnung um zwei senkrechte Achsen das Koordinatenverhältnis hinreichend ändert, so muß es möglich sein, eine Einordnung der projizierten Kurvenschar in die der anderen Substanz zu erzielen.

Dieselbe Prüfung erreicht C. R a v e a u (Journ. de phys. [3] 6. 432, 1897) auf folgende, ebenfalls höchst ingeniose und noch einfachere Weise, indem er anstatt Druck und Volum die Logarithmen dieser Größen als Koordinaten aufträgt; dann kann man die Maßeinheit von Druck und Volumen sehr einfach ändern, indem man zu den Logarithmen konstante Größen addiert, und es müssen demgemäß die so gezeichneten Isothermenscharen zweier Substanzen sich durch einfaches Verschieben zum Einreihen ohne gegenseitiges Schneiden bringen lassen. Man prüft dies, indem man die eine Kurvenschar auf durchsichtigem Papier zeichnet und auf der zweiten geeignet hin und her schiebt.

Um weiterhin zu prüfen, ob die von v a n d e r W a a l s gegebene s p e z i e l l e

Form der Funktion  $f(\pi, \varphi, \vartheta) = 0$  sich der Wirklichkeit anpaßt, zeichnet R a v e a u die eine Isothermenschar nach der v a n d e r W a a l s schen Gleichung, wobei wiederum anstatt  $p$  und  $v$  ihre Logarithmen als Koordinaten dienen. Es zeigt sich, daß diese Kurvenschar sich nicht genau in diejenige der Kohlensäure oder des Acetylene einreihen läßt, ohne daß ein Schneiden der Kurven eintritt, das sich selbst auf ziemlich weit entfernte Isothermen erstreckt. Damit ist in Uebereinstimmung mit dem früheren erwiesen, daß die spezielle Form der Gleichung von v a n d e r W a a l s nur eine Annäherung darstellt; im allgemeinen wird sie natürlich um so größere Abweichungen zeigen, je kleiner  $v$  ist, je mehr also die Korrektionsglieder  $b$  und  $\frac{a}{v_2}$  in Betracht kommen.

Das Theorem der übereinstimmenden Zustände gilt übrigens, wie Meslin (Compt. rend. 116. 135, 1893) bemerkt, für jede Zustandsgleichung, die, wie die v a n d e r W a a l s sche Gleichung, ebensoviel Konstanten enthält, wie bestimmte Zustandsgrößen, nämlich drei (Druck, Volum, Temperatur), und die kritischen Erscheinungen umfaßt. Es wird dann nämlich möglich sein, ganz analog, wie es oben für die spezielle v a n d e r W a a l s sche Form der Zustandsgleichung durchgeführt wurde, die drei Konstanten  $a$ ,  $b$ ,  $R$  der allgemeinen Form

$$f(p, v, T, a, b, R) = 0$$

zu bringen auf die Form

$$f(p, v, T, \pi_0, \varphi_0, \vartheta_0) = 0.$$

Da nun diese Gleichung unabhängig von den gewählten Maßeinheiten gelten muß, es aber andererseits ohne neue Festsetzungen nicht möglich ist, von den drei Zustandsgrößen eine durch eine andere oder eine beliebige Kombination der anderen auszudrücken, so folgt, daß sich vorstehende Gleichung auf die Form

$$f\left(\frac{p}{\pi_0}, \frac{v}{\varphi_0}, \frac{T}{\vartheta_0}\right) = 0$$

bringen lassen muß; außer den drei reduzierten Zustandsgrößen kann diese Gleichung nur noch von der Natur der Substanz unabhängige Zahlenfaktoren enthalten. — Ueber einige Bedingungen, denen diese Gleichung gehorchen muß, vgl. Brillouin (Journ. de Phys. [3] 2. 113, 1893).

**Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf.** Die ursprüngliche sowohl wie auch die reduzierte Zustandsgleichung darf, wie wiederholt betont, nur auf eine h o m o g e n e, sei es flüssige, sei es gasförmige Substanz Anwendung finden; ihre Gültigkeit hört auf, sobald teilweise Verdampfung oder teilweise Kondensation des betrachteten Fluidums eingetreten ist, und dementsprechend sagt die Zustandsgleichung nichts darüber aus, wann die Substanz durch Verdampfung oder Kondensation inhomogen wird, d. h. Größen, wie Dampfdruck, Siedetemperatur, Volum des gesättigten Dampfes oder der Flüssigkeit liegen zunächst außerhalb des Bereiches ihrer Anwendbarkeit.

In der Tat, betrachten wir eine beliebige Isotherme, z. B. die in Fig. 18 S. 231 für  $13,1^\circ$  nach der v a n d e r W a a l s schen Formel gezeichnete, so suchen wir vergebens nach einem irgendwie markierten Punkte, der uns den Beginn der Verflüssigung anzeigt; nur so viel wissen wir bereits aus dem früheren, daß zum Dampfdruck  $p_0$  drei Punkte der Kurve (nämlich  $\alpha \gamma \varepsilon$ ) gehören müssen. Wohl aber läßt sich thermodynamisch ein einfacher Satz über die Lage der Geraden  $\alpha \varepsilon$  ableiten. Wir können nämlich offenbar die Substanz aus dem durch den Punkt  $\alpha$  in den durch den Punkt  $\varepsilon$  charakterisierten Zustand auf zwei Wegen isotherm und reversibel überführen, einmal auf der Geraden  $\alpha \varepsilon$ , dann aber auch auf dem geschlängelten

Kurvenstück  $\alpha \beta \gamma \delta \varepsilon$ . Die aufzuwendenden Arbeiten müssen nach S. 27 in beiden Fällen einander gleich sein, oder da diese durch den Ausdruck  $\int_{v_0}^{v_0'} p dv$  gegeben sind, so muß das von den vier Geraden  $\alpha v_0, v_0 v_0', v_0' \varepsilon, \alpha \varepsilon$  begrenzte Rechteck dem von den erstgenannten drei Geraden und dem geschlängelten Kurvenstück  $\alpha \beta \gamma \delta \varepsilon$  begrenzten Flächenstück gleich sein. Dies verlangt aber, daß die Gerade  $\alpha \varepsilon$  so gelegt wird, daß das von ihr und dem Kurvenstück  $\alpha \beta \gamma$  begrenzte Flächenstück dem von ihr und dem Kurvenstück  $\gamma \delta \varepsilon$  begrenzten Flächenstück gleich ist (Maxwell 1875, Clausius 1880). Freilich können wir diesen Beweis aus dem Grunde nicht für absolut zwingend ansehen, weil die Realisierung dieses Kreisprozesses unmöglich ist; immerhin aber wird der Satz durch diese Ueberlegung sehr wahrscheinlich gemacht. Es sei hier aber nochmals betont, daß so ein der ursprünglich rein kinetischen Theorie fremdes (rein thermodynamisches) Element hineinkommt.

Die Gleichheit der beiden beschriebenen Flächenstücke liefert eine neue von der Natur der Substanz unabhängige Beziehung

$$F(\pi, \vartheta, \varphi_1, \varphi_2) = 0,$$

in welcher  $\pi$  den reduzierten Dampfdruck,  $\vartheta$  die reduzierte Siedetemperatur,  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  die reduzierten Volume von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf bezeichnen. Auch diese Gleichung bringt ähnlich, wie die S. 236 abgeleitete, ein ungemein umfassendes Naturgesetz zum Ausdruck, eben weil sie verlangt, daß die Natur der Funktion  $F(\pi, \vartheta, \varphi_1, \varphi_2)$  für alle Substanzen die gleiche sein soll.

Obwohl wir von der speziellen Natur dieser Funktion keinen Gebrauch machen werden, wollen wir sie doch kurz ableiten; die Gleichheit der beiden Flächenstücke verlangt

$$\int_{v_0'}^{v_0} p dv = p_0 (v_0 - v_0')$$

oder, indem wir der Zustandsgleichung zufolge

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

setzen und integrieren, wird

$$RT \ln \frac{v_0 - b}{v_0' - b} + \frac{a}{v_0} - \frac{a}{v_0'} = p_0 (v_0 - v_0').$$

Dividieren wir beide Seiten durch  $\pi_0 \varphi_0$ , ersetzen nach S. 235  $R, a$  und  $b$  durch die kritischen Daten und führen die reduzierten Drucke, Volume und Temperaturen ein, so wird obige Gleichung

$$\left( \pi + \frac{3}{\varphi_1 \varphi_2} \right) (\varphi_2 - \varphi_1) = \frac{8}{3} \vartheta \ln \frac{3 \varphi_2 - 1}{3 \varphi_1 - 1},$$

worin also

$$\pi = \frac{p_0}{\pi_0}, \quad \varphi_1 = \frac{v_0'}{\varphi_0}, \quad \varphi_2 = \frac{v_0}{\varphi_0}, \quad \vartheta = \frac{T}{\vartheta_0}$$

die reduzierten Zustandsgrößen bedeuten, und wodurch die Natur der oben erwähnten allgemeinen Funktion klargestellt ist.

Außer der soeben begründeten Gleichung

$$F(\pi, \vartheta, \varphi_1, \varphi_2) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

liefert die allgemeine Zustandsgleichung S. 236, angewandt einmal auf gesättigten Dampf, sodann auf die damit im Gleichgewicht befindliche Flüssigkeit zwei neue Relationen

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi_1^2}\right) (3\varphi_1 - 1) = 8\vartheta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi_2^2}\right) (3\varphi_2 - 1) = 8\vartheta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Indem wir aus (1) bis (3) einmal  $\pi$  und  $\varphi_2$ , sodann  $\pi$  und  $\varphi_1$ , schließlich  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  eliminieren, erhalten wir drei Gleichungen

$$\varphi_1 = f_1(\vartheta), \quad \varphi_2 = f_2(\vartheta), \quad \pi = f_3(\vartheta),$$

in denen die drei Funktionen  $f_1(\vartheta)$ ,  $f_2(\vartheta)$ ,  $f_3(\vartheta)$  wiederum unabhängig von der betreffenden Natur der Substanz sind.

Zählen wir also die Temperatur in Bruchteilen der kritischen, so sind die spezifischen Volumina des gesättigten Dampfes für alle Substanzen eine gleiche Temperaturfunktion, wenn wir die Volumina in Bruchteilen des kritischen zählen, und dasselbe gilt für die Volumina der Flüssigkeiten, sowie für die Dampfdrucke.

Diesen Satz können wir auch so ausdrücken: bei gleichen reduzierten Siedetemperaturen sind für alle Substanzen die Quotienten von spezifischem Volum des gesättigten Dampfes durch kritisches Volum, vom spezifischen Volum der Flüssigkeit durch kritisches Volum und schließlich von Dampfdruck durch kritischen Druck gleich groß.

Natürlich müssen nach diesem Satze die reduzierten spezifischen Volumina der verschiedensten Substanzen von Dampf und Flüssigkeit auch dann dieselben sein, wenn man sie bei gleichen Bruchteilen des kritischen Drucks miteinander vergleicht.

**Prüfung durch Young.** Diese Sätze sind von S. Young<sup>1)</sup> einer eingehenden Prüfung unterzogen worden; leider gestattet es der Raum nicht, das gesamte in seiner Arbeit niedergelegte Zahlenmaterial mitzuteilen, welche als ein Beispiel einer sowohl experimentell als rechnerisch gleich vollkommenen Untersuchung eines Problems um so größere Beachtung verdient, als dies Problem eine fundamentale und allgemeine Bedeutung besitzt, wie wenige der gesamten Physik und Chemie.

Der Weg, den Young einschlug, bestand darin, daß er die spezifischen Volumina in flüssigem Zustande und im Zustande gesättigten

<sup>1)</sup> Phil. Mag. 33. 153 (1892); vgl. auch Proc. Royal Dublin Soc. 12. Nr. 31 (1910).  
Nernst, Theoretische Chemie. 8.—10. Aufl. 16

Dampfes, sowie die Dampfdrucke verschiedener Substanzen mit den Werten verglich, welche ein als Normalsubstanz gewählter Stoff in übereinstimmenden Zuständen lieferte. Als solcher empfahl sich das besonders gut untersuchte Fluorbenzol, dessen Daten, als einen wichtigen Ausgangspunkt für künftige Rechnungen, ich vollständig ersetze.

In der untenstehenden Tabelle ist der Dampfdruck  $p$  in Millimetern, die Molekularvolumina von gesättigtem Dampf  $M v_0$  und von Flüssig-

Fluorbenzol.  
Molekulargewicht  $M = 95,8$ .

$T$	$p$	$M v_0$	$M v_0'$	Beobachtete Dampfdichte	
				Theoretische Dampfdichte	
272,27	20	—	91,47	—	—
289,3	50	—	93,20	—	—
303,9	100	—	94,92	—	—
320,25	200	—	96,80	—	—
338,75	400	—	99,05	—	—
358,1	760	—	101,59	—	—
367,3	1 000	22 000	102,90	—	1,037
382,0	1 500	15 000	105,10	—	1,056
393,25	2 000	11 400	107,00	—	1,073
410,4	3 000	7 680	110,03	—	1,107
423,8	4 000	5 785	112,64	—	1,138
434,85	5 000	4 634	114,98	—	1,166
444,25	6 000	3 857	117,06	—	1,193
452,8	7 000	3 298	119,14	—	1,217
460,4	8 000	2 871	121,19	—	1,247
473,6	10 000	2 265	125,04	—	1,300
484,95	12 000	1 862	128,80	—	1,349
499,7	15 000	1 447	134,64	—	1,431
519,7	20 000	1 009	145,08	—	1,600
536,0	25 000	733	158,40	—	1,818
544,5	28 000	601	169,35	—	2,011
550,0	30 000	516	179,40	—	2,206
555,0	32 060	440	193,0	—	2,450
559,55	33 912	270,4	270,4	—	3,79

keit  $M v_0'$  sind in Kubikzentimetern gezählt. Die kritischen Daten der untersuchten Stoffe, soweit sie teils von Young allein, teils in Gemeinschaft mit Ramsay gemessen wurden, enthält nebenstehende Tabelle<sup>1)</sup>.

Die kritischen Volumina sind nicht direkt beobachtet, sondern nach der Regel von Cailletet und Mathias (S. 75) extrapoliert, wonach das arithmetische Mittel zwischen der Dichte des gesättigten Dampfes und der der Flüssigkeit mit der Temperatur linear abnimmt; extrapoliert man diesen Mittelwert für kritische Temperatur, so erhält man die kritische Dichte.

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [5] 34. 505 (1892).



## Kritische Daten.

Substanz	Formel	Molekular- gewicht	$\vartheta_0$	$\pi_0$	$\varphi_0$
Fluorbenzol . . . . .	$C_6H_5F$	95,8	559,55	33 912	2,822
Chlorbenzol . . . . .	$C_6H_5Cl$	112,2	633	33 912	2,731
Brombenzol . . . . .	$C_6H_5Br$	156,6	670	33 912	2,059
Jodbenzol . . . . .	$C_6H_5J$	203,4	721	33 912	1,713
Benzol . . . . .	$C_6H_6$	77,84	561,5	36 395	3,293
Kohlenstofftetrachlorid . . . . .	$CCl_4$	153,45	556,15	34 180	1,799
Zinnchlorid . . . . .	$SnCl_4$	259,3	591,7	28 080	1,347
Aether . . . . .	$(C_2H_5)_2O$	73,84	467,4	27 060	3,801
Methylalkohol . . . . .	$CH_3OH$	31,93	513,0	59 760	3,697
Aethylalkohol . . . . .	$C_2H_5OH$	45,90	516,1	47 850	3,636
Propylalkohol . . . . .	$C_3H_7OH$	59,87	536,7	38 120	3,634
Essigsäure . . . . .	$CH_3COOH$	52,86	594,6	43 400	2,846

Die auf der nächstfolgenden Seite abgedruckte Tabelle enthält einen Auszug aus den Berechnungen Youngs. Die ersten drei Horizontal-kolumnen enthalten den Vergleich der darüberstehenden Substanz mit Fluorbenzol bei korrespondierenden Temperaturen, die unter  $\vartheta$  verzeichnet sind, während unter  $T$  sich die absoluten Temperaturen des Fluorbenzols befinden; und zwar enthält die erste Kolumne das Molekularvolumen des gesättigten Dampfes der Substanz, dividiert durch das des Fluorbenzols; die zweite das Molekularvolumen der flüssigen Substanz, dividiert durch das des Fluorbenzols, die dritte den Dampfdruck der Substanz, dividiert durch den des Fluorbenzols. Die vierte Kolumne enthält die Siedetemperaturen der Substanz beim reduzierten Druck  $\pi$ , dividiert durch die des Fluorbenzols, die sich auf den gleichen reduzierten Druck bezieht, während unter  $p$  die wirklichen Dampfdrucke des Fluorbenzols sich befinden.

Beispielsweise beträgt das Molekularvolumen des gesättigten Dampfes von Alkohol bei der absoluten Temperatur  $T = 338,75$  45 700 ccm; die reduzierte Temperatur beträgt somit

$$\vartheta = \frac{338,75}{516,1} = 0,656,$$

indem 516,1 die kritische Temperatur des Alkohols bezeichnet. Die übereinstimmende Temperatur des Fluorbenzols beträgt

$$T = 559,55 \vartheta = 367,30;$$

in der Tabelle S. 242 findet sich das Molekularvolumen des gesättigten Dampfes von Fluorbenzol bei dieser Temperatur 22 000, und der Quotient somit

$$\frac{45700}{22000} = 2,076,$$

welche Zahl wir in der Tat als zu  $\vartheta = 0,656$  gehörig in der ersten Reihe der ersten Kolumne unter  $C_2H_5OH$  verzeichnet finden.

Aus der Betrachtung der Tabelle S. 244 geht nun hervor, daß, was zunächst die Vergleichung bei übereinstimmenden Tem-

$T$	$C_3H_5F$	$\phi$	$C_6H_5F$	$C_6H_5Cl$	$C_6H_5Br$	$C_6H_5J$	$C_6H_6$	$CCl_4$	$SnCl_4$	$(C_2H_5)_2O$	$CH_3OH$	$C_2H_5OH$	$C_3H_7OH$	$CH_3COOH$	Korrespondierende Temperatur.		
															Korrespondierender Druck	Korrespondierender Siedetemperatur	
											des Dampfes	der Flüssigkeit	Dampfdruck				
367,3	1,000	0,656	1,118	1,174	1,272	0,842	0,858	1,336	1,101	1,244	2,076	2,678	0,894				
410,4	"	0,733	1,150	1,201	1,293	0,885	0,895	1,316	1,083	0,945	1,414	1,714	0,818				
460,4	"	0,822	1,143	1,189	—	0,923	0,938	1,300	1,054	0,729	1,028	1,216	0,745				
519,7	"	0,928	—	—	—	0,926	0,977	1,262	1,030	0,572	0,763	0,943	0,681				
559,55	"	1,000	—	—	—	0,940	—	—	—	—	—	—	0,631				
272,25	1,000	0,486	1,1247	1,1802	1,2761	0,9457	—	1,2657	—	—	—	—	0,6215				
358,1	"	0,639	1,1238	1,1805	1,2782	0,9487	1,0273	1,2744	1,0297	0,4136	0,5971	0,7748	0,6198				
410,4	"	0,733	1,1236	1,1793	1,2777	0,9489	1,0280	1,2775	1,0279	0,4087	0,5895	0,7661	0,6191				
460,4	"	0,822	1,1249	1,1824	—	0,9481	1,0257	1,2797	1,0302	0,4048	0,5861	0,7633	0,6171				
519,7	"	0,928	—	—	—	0,9499	1,0281	1,2913	1,0357	0,4047	0,5859	0,7711	0,6204				
559,55	"	1,000	—	—	—	0,9400	—	—	—	—	—	—	0,6310				
272,25	1,000	0,486	0,998	0,987	0,985	1,338	1,460	0,706	—	—	—	—	0,476				
358,1	"	0,639	1,005	0,998	0,998	1,200	1,206	0,778	0,740	0,678	0,409	0,323	0,708				
410,4	"	0,733	0,993	0,988	0,997	1,144	1,117	0,805	0,761	0,966	0,681	0,573	0,859				
460,4	"	0,822	1,000	1,007	—	1,114	1,066	0,821	0,785	1,259	0,962	0,810	1,008				
519,7	"	0,928	1,007	—	—	1,088	1,029	0,828	0,804	1,583	1,253	1,028	1,190				
559,55	"	1,000	—	—	—	1,073	1,008	0,828	0,798	1,762	1,411	1,124	1,280				
$\frac{2}{C_6H_5F}$	$\pi$																
20	0,0006		1,1315	1,1985	1,2902	0,9890	0,9699	1,0679	—	1,0127	1,0494	1,0997	1,1278				
760	0,0023	"	1,1307	1,1980	1,2889	0,9932	0,9774	1,0633	0,8411	0,9859	1,0061	1,0432	1,1151				
3 000	0,0885	"	1,1321	1,1988	1,1890	0,9963	0,9826	1,0607	0,8394	0,9667	0,9801	1,0117	1,1045				
8 000	0,2360	"	1,1315	1,1965	—	0,9987	0,9826	1,0585	0,8370	0,9485	0,9577	0,9904	1,0905				
20 000	0,5900	"	1,1300	—	—	1,0015	0,9910	1,0574	0,8343	0,9260	0,9347	0,9690	1,0718				
33 912	1,0000	"	—	—	—	1,0035	0,9939	1,0575	0,8353	0,9168	0,9223	0,9592	1,0626				

peraturen anlangt, für die drei Halogenderivate des Benzols die Forderungen der Theorie sehr gut zutreffen, wie die Konstanz der Vertikalreihen zeigt, daß aber für Benzol, Kohlenstofftetrachlorid, Zinnchlorid und Aether die in einer Vertikalreihe jeder einzelnen Kolumne verzeichneten Zahlen nicht konstant sind, wie es sein sollte, sondern regelmäßige Ab- und Zunahme erkennen lassen, und daß bei Essigsäure und den drei Alkoholen die Abweichungen noch viel größer, und allein für die Molekularvolumina im flüssigen Zustande die Forderungen der Theorie befriedigend erfüllt sind. Der Vergleich der Siedetemperaturen bei übereinstimmenden Drucken liefert, wiederum mit Ausnahme der zuletzt genannten Substanzen, sehr gute Resultate. Daß übrigens beim Vergleich der Siedetemperaturen bei übereinstimmendem Druck die Quotienten weniger schwanken, als wenn man die Dampfdrucke bei übereinstimmenden Temperaturen vergleicht, ist leicht erklärlich; da die Drucke etwa im Verhältnis von 16 000:1 abnehmen, wenn die reduzierte Temperatur  $\vartheta$  von 1 auf etwa 0,5 sinkt, so müssen Ungenauigkeiten der Theorie viel deutlicher sich zeigen, wenn man die Quotienten der Drucke, als wenn man die der Temperaturen bildet.

Aus den Gleichungen S. 234 berechnet sich das kritische Volum  $\varphi_0$  zu

$$\varphi_0 = \frac{3}{8} \frac{R \vartheta_0}{\pi_0};$$

bei Gültigkeit der Gasgesetze bis zum kritischen Punkte sollte es

$$\frac{R \vartheta_0}{\pi_0}$$

betragen; wir finden also für jede Substanz die wirkliche kritische Dampfdichte =  $\frac{8}{3}$  der theoretischen (d. h. der nach Avogadro's Regel berechneten).

Dieser Satz bewährt sich insofern, als Young<sup>1)</sup> in der Tat (abgesehen von den Alkoholen und der Essigsäure) den S. 243 mitgeteilten Werten des kritischen Volums zufolge die kritische Dampfdichte als ein für die untersuchten Substanzen gleiches Vielfaches der theoretischen fand; nur war sie nicht  $\frac{8}{3}$  (= 2,67), sondern 3,7- bis 3,8mal so groß, wie die theoretische. Allgemein ist recht genau bei übereinstimmenden Drucken (weniger genau bei übereinstimmenden Temperaturen) das Verhältnis der beobachteten zur berechneten Dampfdichte gleich groß; für Fluorbenzol sind die Quotienten S. 242 berechnet.

In einer weiteren ausführlichen Arbeit haben Young und Thomas (Trans. Chem. Soc. 1893, p. 1191) das Verhalten einer Reihe Ester untersucht. In der folgenden Tabelle sind die reduzierten Temperaturen und Volumina für diese, wie für die früher untersuchten Substanzen zusammengestellt, die zum reduzierten Druck 0,08846 gehören.

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [5] 34. 507 (1892).

Innerhalb der einzelnen Gruppen stimmt das Theorem der übereinstimmenden Zustände für die Flüssigkeitsvolumen  $\varphi_1$  ausgezeichnet, für die Temperaturen  $\vartheta$  und Dampfdrucke  $\varphi_2$  ziemlich gut. — Der Vergleich der reduzierten Zustandsgrößen des Isopentans mit denen des Benzols fiel ganz im Sinne des Theorems der übereinstimmenden Zustände aus (Young, Proc. Phys. Soc. London 1894—95, p. 602).

Die S. 240 entwickelte spezielle Form der Zustandsgleichung für die Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf stimmt mit den Beobachtungen gar nicht überein (vgl. Riecke, Gött. Nachr. 1894, Nr. 2 und ferner Kirstine Meyer, Zeitschr. physik. Chem. 32. 1, 1900), ein weiterer Beweis (vgl. S. 245), daß die spezielle Form der vander Waals'schen Zustandsgleichung für die Materie in stärker komprimiertem Zustande wohl qualitativ, aber nicht numerisch stimmt.

S u b s t a n z e n	Reduzierte Zustandsgrößen. (S. 245)		
	$\vartheta$	$\varphi_1$	$\varphi_2$
Methylformiat . . . . .	0,7348	0,4007	29,4
Aethylformiat . . . . .	0,7385	0,4004	29,6
Methylacetat . . . . .	0,7445	0,3992	30,2
Propylformiat . . . . .	0,7430	0,4010	29,4
Aethylacetat . . . . .	0,7504	0,4006	30,3
Methylpropionat . . . . .	0,7485	0,4006	29,6
Propylacetat . . . . .	0,7541	0,3994	29,75
Aethylpropionat . . . . .	0,7540	0,3996	30,05
Methylbutyrat . . . . .	0,7522	0,4005	29,5
Methylisobutytrat . . . . .	0,7502	0,4021	29,2
Methylalkohol . . . . .	0,7734	0,3949	34,2
Aethylalkohol . . . . .	0,7794	0,4047	32,1
Propylalkohol . . . . .	0,7736	0,4028	31,1
Essigsäure . . . . .	0,7624	0,4106	25,5
Aethyläther . . . . .	0,7371	0,4044	28,2
Fluorbenzol . . . . .	0,7334	0,4067	28,4
Chlorbenzol . . . . .	0,7345	0,4046	28,65
Brombenzol . . . . .	0,7343	0,4041	28,4
Jodbenzol . . . . .	0,7337	0,4042	28,45
Benzol . . . . .	0,7282	0,4053	28,2
Kohlenstofftetrachlorid . . . . .	0,7251	0,4072	27,4
Zinnchlorid . . . . .	0,7357	0,4021	28,1

**Volum beim absoluten Nullpunkt.** Für das Volum  $v_0$  beim absoluten Nullpunkt liefert die Gleichung von vander Waals

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

die Beziehung

$$v_0 = b = \frac{\varphi_0}{3}.$$

Der Wert von  $v_0$  läßt sich nach G u l d b e r g<sup>1)</sup> in der Weise ermitteln,

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 32. 116 (1900).

daß man entweder bei konstantem Druck das Volumen für den absoluten Nullpunkt oder bei konstanter Temperatur das Volumen für unendlich starke Drucke extrapoliert. D. B e r t h e l o t berechnet die gleiche Größe mit Hilfe der Regel der geraden Mittellinie von C a i l l e t e t und M a t h i a s (S. 75), indem er einfach jene Gerade bis zum absoluten Nullpunkt verlängert; da hier die Dichte des gesättigten Dampfes unendlich klein wird, so wird diejenige der Flüssigkeit doppelt so groß als die durch obige Extrapolation gefundene mittlere Dichte.

In der folgenden Tabelle finden sich die mit dem Molekulargewicht multiplizierten spezifischen Volumina einiger Stoffe beim kritischen Punkt und beim absoluten Nullpunkt.

Substanz	$M \varphi_0$	$M v_0$	Verhältnis
Sauerstoff . . . . .	49,2	20,8	2,37
Stickstoff . . . . .	70	25,0	2,80
Kohlensäure . . . . .	96	25,5	3,77
Aethyläther . . . . .	280	71,7	3,91
Benzol . . . . .	256	70,6	3,63
Kohlenstofftetrachlorid .	276	72,2	3,82
Propylacetat . . . . .	345	86,2	4,00

Das kritische Volum ist also nicht überall das Dreifache des Volums beim absoluten Nullpunkt; immerhin entfernt sich das Verhältnis nicht sehr von dem theoretischen Werte 3 und nimmt für viele Stoffe einen in der Nähe von 4 liegenden Wert an.

**Die Dampfdruckkurve.** Das schon S. 240 berührte Problem der Berechnung der Dampfdruckkurve würde eine sehr einfache Erledigung finden, wenn das Theorem der übereinstimmenden Zustände zuträfe; es wäre ja dann ohne weiteres möglich, lediglich aus den kritischen Daten diese Kurve zu konstruieren, indem man die Dampfdruckkurve einer Normalsubstanz zu Hilfe nimmt.

Wenn man in einem Koordinatensystem die reduzierten Temperaturen als Abszissen und die reduzierten Dampfdrucke als Ordinaten aufträgt, so sollte im Sinne der Gleichung S. 241

$$\pi = f_3(\vartheta) \dots \dots \dots (1)$$

eine identische Kurve resultieren; daß dies nicht der Fall ist, haben schon die S. 244 angestellten Berechnungen gelehrt.

Ein sehr einfaches Bild der einschlägigen Verhältnisse gewinnen wir, wenn wir anstatt  $\vartheta = \frac{T}{\vartheta_0}$  als Abszisse  $\frac{\vartheta_0}{T} - 1$  und anstatt  $\pi = \frac{p}{\pi_0}$  als Ordinate  $\log \frac{\pi_0}{p}$  auftragen; dann erhält man nahe geradlinige Kurven, wie schon v a n d e r W a a l s<sup>1)</sup> bemerkte, oder es ist mit anderen Worten

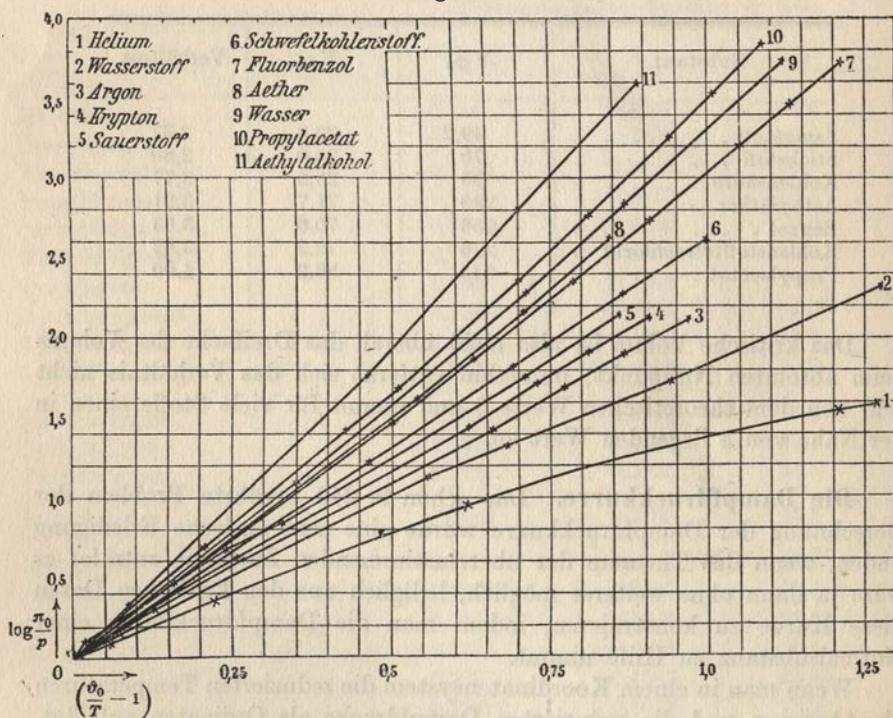
<sup>1)</sup> Kontinuität etc. S. 147.

$$\log \frac{\pi_0}{p} = a \left( \frac{\vartheta_0}{T} - 1 \right), \dots \dots \dots (2)$$

worin  $a$  innerhalb gewisser Grenzen eine Konstante ist. Während aber van der Waals noch der Meinung war, daß alle sich normal verhaltenden Stoffe im Sinne von Gl. (1) einen gleichen Wert von  $a$  (nahe 3,0) besitzen, kann diese Auffassung angesichts des jetzt vorliegenden Beobachtungsmaterials nicht mehr aufrechterhalten werden.

Wie nämlich die nachfolgende Kurvenzeichnung<sup>1)</sup> lehrt, besitzen die betreffenden Linien für die verschiedenen Substanzen eine sehr verschiedene

Fig. 19.



Richtung; sehen wir zunächst von den Kurven 9 und 11 ab, weil die betreffenden Stoffe (Wasser und Alkohol) im flüssigen Zustand ohne Zweifel (vgl. hierüber Buch II, Kap. 4) stark polymerisiert sind, so erkennen wir sofort deutlich die Regel, daß die Kurven um so stärker gegen die Abszisse geneigt sind, je höher einerseits das Molekulargewicht ist, und je mehr Atome im Molekül andererseits vorhanden sind. Im Sinne dieser Regel differieren auch Krypton und Argon sehr merklich, so daß hiernach nicht einmal für einatomige Stoffe das Theorem der übereinstimmenden Zustände zutrifft.

Nach den obigen Ausführungen (vgl. die sechste Auflage dieses Buches

<sup>1)</sup> Die Zahlen für  $H_2$ , A, Kr,  $O_2$  sind M. W. Travers, Experimentelle Untersuchung von Gasen, Braunschweig 1905, entnommen,

S. 238) war für Helium, bei dem sich Einatomigkeit mit kleinem Molekulargewicht vereinigten, eine besonders starke Abweichung vom Theorem der übereinstimmenden Zustände, d. h. eine besonders schwach geneigte Kurve zu erwarten; die inzwischen von K a m m e r l i n g h O n n e s (1911) veröffentlichten Messungen haben diese meine Voraussage vollständig bestätigt, wie Fig. 19 deutlich erkennen läßt. Die trotz des früheren bereits hinreichend entscheidenden Beobachtungsmaterials immer wieder aufgetauchte Behauptung, daß wenigstens für einatomige Gase das erwähnte Theorem zuträfe, darf nunmehr wohl als endgültig beseitigt angesehen werden, was den Verlauf der Dampfdruckkurven anlangt.

Substanzen, die sich, wie Wasser und Alkohol, im flüssigen Zustand assoziieren, geben relativ viel stärker geneigte, aber ebenfalls nahe geradlinige Kurven.

Wir erkennen also nunmehr<sup>1)</sup>, daß die Prüfung Y o u n g s (S. 241 ff.) für das Theorem der übereinstimmenden Zustände sozusagen viel zu günstig ausgefallen ist, weil er sich auf Substanzen von nicht sehr verschiedenem Molekulargewicht beschränkte, die zudem sämtlich eine größere Anzahl Atome im Molekül enthielten; hätte er einatomige Substanzen oder wenigstens Stoffe wie  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  usw. mit zum Vergleich herangezogen, so hätte man sofort ein ganz anderes Bild der obwaltenden Verhältnisse gewonnen.

Man kann das obige Ergebnis auch so aussprechen: Das Theorem der übereinstimmenden Zustände trifft wenigstens einigermaßen zu, wenn man Substanzen mit nicht zu verschiedenen kritischen Temperaturen vergleicht, aber es versagt vollkommen, wenn letztere stark differieren.

Es wäre möglich, daß in letzterem Falle auch eine Reihe anderer Regelmäßigkeiten in Fortfall kommen würden.

### Wärmeinhalt von komprimierten Gasen und von Flüssigkeiten.

Wir wollen uns schließlich noch davon Rechenschaft geben, wie im Sinne der kinetischen Theorie von v a n d e r W a a l s gewisse, den W ä r m e i n h a l t g a s f ö r m i g e r u n d f l ü s s i g e r S t o f f e betreffende Fragen zu beantworten sind. Sehen wir von der gegen den äußeren Druck geleisteten Arbeit ab, deren kalorisches Aequivalent sich ja in jedem Falle leicht und genau ermitteln läßt, so wird bei Gasen wie bei Flüssigkeiten zugeführte Wärme einerseits die lebendige Kraft der Moleküle erhöhen, andererseits dadurch, daß gleichzeitig infolge der thermischen Ausdehnung die Moleküle voneinander entfernt werden, gegen die Molekularkräfte eine gewisse Arbeit leisten. Da nun letztere sehr stark mit der Verdichtung zunehmen, so muß dieser Betrag bei Flüssigkeiten viel größer sein als bei Gasen, bei welchen er sogar, hinreichende Verdünnung vorausgesetzt, unmerklich ist, und hierdurch erklärt sich denn auch die ganz allgemeine Erscheinung, daß (sehr tiefe Temperaturen ausgenommen) die spezifische Wärme einer Flüssigkeit stets größer ist als die ihres Dampfes (S. 66). Würde man eine Flüssigkeit während der Erwärmung auf konstantem

<sup>1)</sup> Vgl. N e r n s t, Gött. Nachr. 1906, Heft 1.

Volumen erhalten, so müßte (vorausgesetzt, daß die Theorie von vander Waals auf sie streng anwendbar ist), ihre spezifische Wärme ebenso groß sein wie die ihres Dampfes, natürlich letztere ebenfalls bei konstantem Volum genommen.

Wie wir S. 55 sahen, erscheint bei Kompression eines idealen Gases die geleistete Arbeit in seinem Innern als Wärme; bei stärkerer Kompression wird auch dies Gesetz, wie die anderen Gasgesetze, ungenau und es bietet eine interessante Frage, wie im Lichte der Theorie von vander Waals diese Abweichungen aufzufassen sind.

Die Beantwortung ist scheinbar einfach; bei Annäherung der Moleküle durch die Kompression leistet ihre gegenseitige Anziehung eine gewisse Arbeit, die in Gestalt von Wärme erscheint und somit bedingt, daß bei der Kompression eine größere Wärmemenge entwickelt wird, als der aufgewandten Arbeit entspricht. Das Maß dieser Anziehungskräfte ist der Molekulardruck

$$K = \frac{a}{v^2};$$

die bei der Kompression vom Volum  $v_2$  auf  $v_1$  infolge jener Kräfte entwickelte Wärme beträgt also

$$\int_{v_1}^{v_2} K dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{a}{v^2} dv = a \left( \frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right).$$

Auch über die Verdampfungswärme liefert die Theorie Aufschluß; zunächst ist ohne weiteres ersichtlich, daß sie beim kritischen Punkt auf Null herabsinken muß, weil hier jeder Unterschied zwischen Flüssigkeit und ihrem gesättigten Dampf aufhört. Eine experimentelle Bestätigung fand dieser Satz durch die Messungen, die Mathias<sup>1)</sup> an Kohlensäure und Stickoxydul anstellte; derselbe folgt übrigens auch mit Notwendigkeit aus der Clausius'schen Formel

$$\lambda = T \frac{dp}{dT} (v_0 - v_0'),$$

die beim kritischen Punkt wegen  $v_0 = v_0'$  ebenfalls  $\lambda = 0$  liefert.

Man kann nun noch einen Schritt weiter gehen und mit Bakker<sup>2)</sup> (1888) die Verdampfungswärme aus den Molekularkräften berechnen. Kondensiert sich ein Gas ohne Zufuhr äußerer Arbeit, so leisten die Molekularkräfte die oben berechnete Arbeit, die in Gestalt von Wärme erscheinen muß; berechnen wir letztere nach S. 66 für ein Mol, so ergibt sich

$$\lambda - p(v_0 - v_0') = a \left( \frac{1}{v_0'} - \frac{1}{v_0} \right), \quad \dots \quad (1)$$

worin  $v_0'$  das Volum des Mols im flüssigen,  $v_0$  dasjenige im gasförmigen Zustande bedeutet. Verglichen mit der S. 240 abgeleiteten Gleichung

$$RT \ln \frac{v_0 - b}{v_0' - b} + \frac{a}{v_0} - \frac{a}{v_0'} = p(v_0 - v_0') \quad \dots \quad (2)$$

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [6] 21. 69 (1890).

<sup>2)</sup> Vgl. darüber Bakker, Zeitschr. physik. Chem. 18. 519 (1895); ferner von neuerer Literatur besonders J. Cederberg, ibid. 77. 498 (1911).



wird ferner

$$\lambda = RT \ln \frac{v_0 - b}{v_0' - b} \dots \dots \dots (3)$$

Aus den kritischen Daten berechnet sich leicht nach S. 235

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 \vartheta_0^2}{\pi_0};$$

handelt es sich um die Verdampfungswärme beim Siedepunkt, so ist  $v_0$  sehr groß im Verhältnis zu  $v_0'$  und daher ebenso  $\frac{1}{v_0'}$  im Verhältnis zu  $\frac{1}{v_0}$  und wir finden für die molekulare Verdampfungswärme aus (1):

$$\lambda = \frac{27}{64} \frac{R^2 \vartheta_0^2}{\pi_0 v_0'} + RT.$$

Für Benzol ist

$$\vartheta_0 = 561^\circ, \pi = 48 \text{ Atm.}, v_0' = 0,096 \text{ Lit.}, T = 273 + 80;$$

setzen wir  $R = 0,0821$ , so erhalten wir  $\lambda$  in Literatmosphären (S. 13); nehmen wir durch Multiplikation mit 24,19 die Reduktion auf cal. vor, so wird  $\lambda = 5400$  anstatt gemessen 7200 cal. Diese Forderung der Theorie stimmt also ebenfalls nur mit grober Annäherung; immerhin ist es nicht ganz ohne Interesse, daß man aus den kritischen Daten die Verdampfungswärme so einfach wenigstens annähernd berechnen kann, und daß im Einklang mit der Erfahrung die Formel (1) eine allmähliche Abnahme bis zum kritischen Punkt ergibt, woselbst sie auf Null herabsinkt.

In zwei interessanten Arbeiten setzt Dieterici (Ann. d. Physik 35. 220 [1911]; 62. 75 [1920], an Stelle der Gleichung (3) dieses Abschnitts

$$\lambda = c RT \ln \frac{v_0}{v_0'},$$

und findet, daß der Faktor  $c$  bei normalen (nicht polymerisierenden) Flüssigkeiten einen konstanten Wert besitzt:

$$c = 2 - \left( \frac{pv}{RT} \right)_{k'};$$

nach S. 245 beträgt also  $c$

$$c = 2 - \frac{1}{3,75} = 1,733.$$

Wegen einiger weiterer empirischer Beziehungen für die Volumina von gesättigtem Dampf und Flüssigkeit sei auf das Original verwiesen.

Zu der theoretischen Herleitung der Gleichung (1) sei noch folgende allgemeine Bemerkung gemacht. Auf der linken Seite steht die Aenderung der gesamten Energie beim Verdampfungsprozeß, auf der rechten Seite die maximale Arbeit der Molekularkräfte (nach der Hypothese von v a n d e r W a a l s). Die Thermodynamik lehrt, daß beide Größen beim absoluten Nullpunkt und auch (nach dem neuen Wärmesatz) in der Nachbarschaft des absoluten Nullpunktes einander gleich sind; bei endlichen Temperaturen braucht das aber keineswegs der Fall zu sein, vielmehr können beide Größen infolge des Einflusses der spezifischen Wärme (der

übrigens durch den neuen Wärmesatz vollständig klargestellt ist) beliebig verschieden sein. Der Umstand, daß im obigen Falle und in vielen ähnlichen Fällen trotz des prinzipiell falschen Ansatzes eine annähernde Uebereinstimmung herauskommt, erklärt sich natürlich einfach daraus, daß häufig der Einfluß der spezifischen Wärmen nicht sehr bedeutend ist. Auch in der neuesten Literatur findet sich der oben als gänzlich unsicher charakterisierte Ansatz ohne jede Einschränkung benutzt, was vom theoretischen Standpunkte aus nicht zu billigen ist<sup>1)</sup>.

Gleichung (3), die oben durch Kombination der rein kinetisch gewonnenen Gleichung (1) mit der rein thermodynamisch erhaltenen Gleichung (2) sich ergab, läßt sich auch direkt kinetisch ableiten, wie K a m m e r l i n g h O n n e s zeigte (Verh. d. Akad. d. Wissensch., Amsterdam 1881; Arch. Néerl. 30. 101, 1897; vgl. dazu auch W. V o i g t, Gött. Nachr. 1897, Heft 3). Eine eingehende Behandlung dieses Problems, das mit der kinetischen Begründung des zweiten Wärmesatzes offenbar aufs engste zusammenhängt, findet sich bei B o l t z m a n n, Gastheorie II, S. 167 ff.

Betrachtet man die Moleküle als Massenpunkte und demgemäß die mit der Kondensation eines Dampfes verbundene Aenderung der inneren Energie als Aequivalent der von der Molekularattraktion geleisteten Arbeit, so würde

$$\int_{r_1}^{r_2} K dv = \int_{r_1}^{r_2} \frac{A}{r^n} dr = \frac{A}{n-1} \left( \frac{1}{r_1^{n-1}} - \frac{1}{r_2^{n-1}} \right)$$

werden; darin sind  $r_1$  und  $r_2$  die mittleren Abstände der Moleküle im flüssigen und im gasförmigen Zustande und ihre gegenseitige Anziehung ist der  $n$ ten Potenz des Abstandes umgekehrt proportional gesetzt. Da nun das spezifische Volumen der dritten Potenz dieses mittleren Abstandes proportional ist, so würde die Gültigkeit der Gleichung (1) verlangen, daß  $n-1=3$  und somit  $n=4$  zu setzen wäre, und dies wäre, wie J. W. M e l l o r (Phil. Mag. [6] 3. 423, 1902) ausführt, in Uebereinstimmung mit dem von S u t h e r l a n d angenommenen Gesetze.

Setzt man mit J. E. M i l l s (Journ. phys. chem. 6. 209, 1902 u. 8. 383 u. 593, 1904) die Kraftwirkung, wie bei der gewöhnlichen Gravitation, dem Quadrate des Abstandes umgekehrt proportional, so folgt leicht

$$\int_{v_1}^v K dv = \lambda - p(v_0 - v_0') = A \left( \frac{1}{\sqrt[3]{v_0'}} - \frac{1}{\sqrt[3]{v_0}} \right).$$

Verf. findet in der Tat innerhalb weiter Temperaturgrenzen den Proportionalitätsfaktor  $A$  für eine gegebene Substanz konstant, vorausgesetzt, daß dieselbe sich normal verhält, d. h. sich nicht, wie z. B. Wasser oder Alkohol, im flüssigen Zustande polymerisiert. — Zweifellos aber ist auch obige Gleichung, wie die oben abgeleitete Gleichung (1), nur eine erste Annäherung.

**Joule-Thomson-Effekt.** J o u l e und T h o m s o n haben (1854) durch eine originelle Versuchsanordnung die Wärmeerscheinungen bei der Dilatation nicht idealer Gase der Messung zugänglich gemacht, indem sie dieselben durch ein Rohr preßten, in welchem sich ein Pfropfen aus Watte od. dgl. befand. Durch die engen Poren des Pfropfens strömt die Luftart so langsam hindurch, daß die lebendige Kraft des Gasstromes zu vernachlässigen ist. Das Gas trete mit der absoluten Temperatur  $T$ , dem

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu auch meine Ausführungen, Göttinger Vorträge 1914, S. 63 (bei Teubner in Leipzig).

Drucke  $p_1$  und dem Volumen pro Mol  $v_1$  in den Pfropfen hinein und möge mit den Werten  $T_2$ ,  $p_2$  und  $v_2$  heraustreten; dann wird dem Gase in Gestalt äußerer Arbeit die Energie

$$p_1 v_1 - p_2 v_2$$

zugeführt. Um die den Vorgang begleitenden Aenderungen der inneren Energie zu ermitteln, denken wir uns das Gas zunächst mit konstanter Temperatur  $T_1$  und dem Volumen  $v_2$  heraustreten, wobei die innere Arbeit  $\frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2}$  geleistet wird und hierauf erst möge die Temperatur von  $T_1$  auf  $T_2$  sinken, wobei die Wärmemenge  $C_v (T_1 - T_2)$  abgegeben wird. Die Energiebilanz liefert dann

$$p_1 v_1 - p_2 v_2 = \frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2} - C_v (T_2 - T_1) \quad . \quad . \quad (1)$$

Schreiben wir die Gleichung von v a n d e r W a a l s in der Form

$$p \left( 1 + \frac{a}{v^2 p} \right) v \left( 1 - \frac{b}{v} \right) = R T$$

und beachten, daß bei einem, dem idealen Gaszustand nahen Gase sowohl  $\frac{a}{v^2 p}$  wie  $\frac{b}{v}$  klein gegen 1 sind, und daß ferner in diesen Ausdrücken, da es sich um zwei kleine Korrektionsglieder handelt, ohne merklichen Fehler die einfache Gasgleichung eingeführt werden darf, so wird

$$p v = \frac{R T}{\left( 1 + \frac{a p}{(R T)^2} \right) \left( 1 - \frac{b p}{R T} \right)}$$

oder nach den Regeln des Rechnens mit kleinen Größen

$$p v = R T \left[ 1 + p \left( \frac{b}{R T} - \frac{a}{(R T)^2} \right) \right] \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

In (1) eingeführt finden wir leicht, indem wir beachten, daß  $T_1 - T_2$  sehr klein gegen  $T_1$  ist,

$$C_v (T_1 - T_2) = R (T_2 - T_1) + \left( \frac{2 a}{R T_1} - b \right) (p_1 - p_2)$$

oder schließlich, indem wir die (bei einem nicht idealen Gase allerdings nur annähernd gültige) Beziehung

$$C_p = C_v + R$$

einführen,

$$C_p (T_1 - T_2) = \left( \frac{2 a}{R T_1} - b \right) (p_1 - p_2).$$

Diese Gleichung stimmt, wie schon v a n d e r W a a l s zeigte, ziemlich gut mit den Messungen von J o u l e und T h o m s o n überein; genauere Werte liefert die Gleichung von D. B e r t h e l o t (S. 254).

In der Regel ist

$$\frac{2 a}{R T_1} > b,$$

so daß also eine Abkühlung erfolgen muß, nur beim Wasserstoff findet das Umgekehrte statt (vgl. auch S. 227 unten), und es fanden dementsprechend *Joule* und *Thomson* hier eine Erwärmung. Unterhalb  $-80^{\circ}$  aber ist auch beim Wasserstoff obige Ungleichung erfüllt.

Auf dem *Joule-Thomson*-Effekt beruht das Prinzip der von *Linde* konstruierten Luftverflüssigungsmaschine (1895). In ihr dehnt sich das vorgekühlte, auf ca. 200 Atmosphären komprimierte Gas ohne Arbeitsleistung aus; nach dem Gegenstromprinzip wird dann die auf diese Weise gewonnene kalte Luft zur Kühlung der nachfolgenden Luft benutzt. So wird die Temperatur immer weiter erniedrigt, bis der Siedepunkt der Luft bei dem betreffenden Druck erreicht ist. Wasserstoff würde sich nach der obigen Bemerkung durch eine derartige Maschine nicht ohne weiteres verflüssigen lassen, da sich bei dem Prozeß das Gas kontinuierlich erwärmen würde. Erst wenn man das Gas auf mehr als  $-80^{\circ}$  vorkühlt, gelingt die Verflüssigung, wie *Dewar*, *Ramsay*, *Olszewski* u. a. gezeigt haben.

**Zustandsgleichung von Daniel Berthelot.** Von der Tatsache ausgehend, daß für mäßig komprimierte Gase das Theorem der übereinstimmenden Zustände hinreichend exakt gilt, hat *D. Berthelot*<sup>1)</sup> neuerdings eine Zustandsgleichung aufgestellt, die das Verhalten der Gase bis zu Drucken von einigen Atmosphären ganz ausgezeichnet wiedergibt und zahlreicher Anwendungen fähig ist.

Schon *Clausius* hat darauf hingewiesen, daß die Größe  $a$  der Gleichung von *van der Waals* annähernd der absoluten Temperatur umgekehrt proportional sich ändert und daß man setzen könne

$$a = \frac{a'}{T},$$

worin  $a'$  eine Konstante ist. Man gelangt so ganz analog wie oben (S. 233 u. S. 236) zu den Gleichungen

$$\left(p + \frac{a'}{T v^2}\right) (v - b) = R T$$

$$\left(\pi + \frac{3}{9 \varphi^2}\right) \left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} \vartheta$$

$$\varphi_0 = 3b, \quad a' = 3 \varphi_0^2 \pi_0 \vartheta_0, \quad R = \frac{8}{3} \varphi_0 \frac{\pi_0}{\vartheta_0}.$$

Auch nach diesen Gleichungen sollte, ganz analog wie S. 245, das kritische Volum das  $\frac{8}{3}$ -fache des nach den Gasgesetzen berechenbaren sein, während der Versuch etwa das  $\frac{32}{9}$ -fache ergibt. Für  $b$  findet *Berthelot* anstatt  $\frac{\varphi_0}{3}$  besser stimmend  $\frac{\varphi_0}{4}$  und aus der Kompressibilität leitet er schließlich anstatt des Zahlenfaktors 3 in der ersten Klammer den Wert  $\frac{16}{3}$  ab; so gelangt er zu der Gleichung

<sup>1)</sup> Sur les Thermomètres à Gaz, Paris 1903 bei Gauthier-Villars.

$$\left(\pi + \frac{16}{3} \frac{1}{\vartheta \varphi^2}\right) \left(\varphi - \frac{1}{4}\right) = \frac{32}{9} \vartheta \quad . . . . \quad (1)$$

Für den kritischen Punkt ( $\pi = 1$ ,  $\varphi = 1$ ,  $\vartheta = 1$ ) wird allerdings die linke Seite der Gleichung 4,747, während die rechte Seite den Wert 3,555 annimmt, woraus hervorgeht, daß die Gleichung bei so hohen Kompressionen oder so hohen Dichten bereits unbrauchbar wird; dies schadet aber nichts, weil ja die Gleichung nur für schwach komprimierte Gase gelten soll.

Beachten wir die Beziehung

$$R = \frac{32}{9} \frac{\varphi_0 \pi_0}{\vartheta_0},$$

so können wir (1) auch schreiben

$$\left(p + \frac{16}{3} \frac{\pi_0}{\vartheta \varphi^2}\right) \left(v - \frac{\varphi_0}{4}\right) = R T$$

und, indem wir nach den Rechnungsregeln für kleine Größen umformen,

$$p v = R T \left(1 + \frac{\varphi_0}{4 v} - \frac{16}{3} \frac{\pi_0}{p \vartheta \varphi^2}\right).$$

In den auf der rechten Seite befindlichen Korrektionsgliedern dürfen wir aber mit der angenäherten Gleichung

$$\pi \varphi = \frac{32}{9} \vartheta$$

operieren, und so finden wir leicht

$$p v = R T \left(1 + \pi \frac{9}{128} \tau (1 - 6 \tau^2)\right), \quad . . . . \quad (2)$$

worin

$$\tau = \frac{1}{\vartheta} = \frac{\vartheta_0}{T}$$

gesetzt ist.

Diese Gleichung lehrt in gutem Einklang mit der Erfahrung, daß bei tieferen Temperaturen, solange

$$6 \tau^2 > 1$$

ist, die Gase sich leichter komprimieren lassen, als dem Gesetze von Boyle-Mariotte entspricht; Wasserstoff (S. 227) zeigt schon bei gewöhnlicher Temperatur das umgekehrte Verhalten, weil obige Ungleichheit hier schon nicht mehr erfüllt ist. Stickstoff verhält sich bei erhöhter Temperatur ebenso.

Man kann ferner die Gleichung (2) benutzen, um in sehr exakter Weise die Dichte eines z. B. bei Atmosphärendruck gemessenen Gases auf den idealen Gaszustand (d. h. sehr kleine Drucke) zu reduzieren. So beträgt z. B. die Dichte des Sauerstoffs bei 0° und 1 Atmosphäre 0,0014291; aus den kritischen Daten dieses Stoffes ( $\pi_0 = 50$ ,  $\vartheta_0 = 155$ ) finden wir

$$D_0 = 0,0014291 (1 - 0,00074) = 0,0014281.$$

Für die so gefundenen Dichten erweist sich (vgl.

das nachfolgende Kapitel) das Gesetz von Avogadro als völlig exakt. Die S. 50 erwähnte Berechnung der Gaskonstanten ist auf diesem Wege ausgeführt worden; für Sauerstoff folgt z. B.

$$\frac{32,00}{1,4281} = 22,41.$$

Lösen wir Gleichung (2) nach  $v$  auf und differenzieren nach  $T$ , so finden wir leicht

$$\frac{1}{v} \left( \frac{dv}{dT} \right)_p = \frac{1}{T} \left( 1 - \pi \frac{9}{128} \tau (1 - 18\tau^2) \right); \quad \dots \quad (3)$$

lösen wir Gleichung (2) nach  $p$  auf und ersetzen in den Korrektionsgliedern<sup>1)</sup> auf der rechten Seite  $p$  nach der annähernd gültigen Gleichung

$$pv = RT,$$

eliminieren nach der Differentiation mit derselben Gleichung wiederum  $v$ , so erhalten wir leicht

$$\frac{1}{p} \left( \frac{dp}{dT} \right)_v = \frac{1}{T} \left( 1 + \pi \frac{9}{128} 12\tau^3 \right). \quad \dots \quad (4)$$

Die Formeln (3) und (4) liefern uns die Theorie der Luftthermometer bei konstantem Druck und bei konstantem Volum. Man sieht übrigens, daß in beiden Fällen die Korrektionsglieder um so kleiner werden, je kleiner  $\tau$  ist oder je weiter wir uns oberhalb der kritischen Temperatur befinden; dies erklärt die Exaktheit des Wasserstoff- und noch mehr des Heliumthermometers. Aber wir können zur absoluten Temperaturbestimmung auch jedes andere Gas benutzen, wenn wir die entsprechenden Korrekturen nach Gleichung (3) oder (4) anbringen, und es konnte D. Berthelot daher den absoluten Nullpunkt der Temperatur übereinstimmend aus an verschiedenen Gasen angestellten Messungen zu  $-273,09$  ableiten (S. 50).

Mit Hilfe der Gleichung (6) S. 63 finden wir ferner

$$C_v = C_v^0 + \frac{27}{32} \tau^3 \pi R \quad \dots \quad (5)$$

und mit Hilfe der Gleichung (5) S. 62 ergibt sich die Temperaturänderung  $dT$ , die einer Druckänderung um  $dp$  ohne äußere Arbeitsleistung entspricht:

$$dT = \frac{R \vartheta_0}{C_v} \frac{dp}{\pi_0} \frac{27}{32} \tau^2 \quad \dots \quad (6)$$

(Joule-Effekt).

Den vorstehenden bereits von D. Berthelot gefundenen Gleichungen fügen wir noch folgende hinzu<sup>2)</sup>:

<sup>1)</sup> Es sei noch ausdrücklich vor dem Fehler gewarnt, außerhalb der Korrektionsglieder die Gleichung idealer Gase  $pv = RT$  bei Transformationen der Berthelotschen Formel zu benutzen.

<sup>2)</sup> Gleichung (7), die wichtiger Anwendungen fähig ist, hat bereits vor einiger Zeit E. Warburg abgeleitet.

$$C_p - C_v = T \left( \frac{d p}{d T} \right)_p \left( \frac{d v}{d T} \right)_v = R \left( 1 + \pi \frac{9}{128} \cdot 24 \tau^3 \right) \quad (7)$$

$$\left( \frac{d \rho}{d p} \right)_T = \frac{M}{R T} \left( 1 - \pi \frac{9}{128} \cdot 2 \tau (1 - 6 \tau^2) \right) \quad (8)$$

$$k = c^2 \left( \frac{d \rho}{d p} \right)_T = c^2 \frac{M}{R T} \left( 1 - \pi \frac{9}{128} \cdot 2 \tau (1 - 6 \tau^2) \right) \quad (9)$$

( $k = \frac{C_p}{C_v}$ ,  $c$  Schallgeschwindigkeit,  $\rho$  Dichte,  $M$  Molekulargewicht).

So kann man aus (9)  $\frac{C_p}{C_v}$  mit Hilfe der bei einem beliebigen Druck gemessenen Schallgeschwindigkeit berechnen, mit Hilfe von (7)  $C_p$  und  $C_v$  dann einzeln finden und mit Hilfe von (5) diese Größen schließlich auf große Verdünnungen, d. h. den idealen Gaszustand, reduzieren.

Für die Bestimmung der spezifischen Wärme der Gase aus adiabatischen Prozessen dient ferner die Gleichung

$$\left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{k-1}{k}} = \frac{T_1}{T_2} \left( 1 + \pi \frac{27}{32} \tau^3 \right),$$

worin

$$\pi = \frac{p_1 + p_2}{2 p_0}, \quad \frac{1}{\tau} = \frac{T_1 + T_2}{2 \vartheta_0}$$

zu setzen ist; doch gilt die Formel nur für prozentisch nicht zu große Druckänderungen. — Wichtig ist ferner die hier besprochene Zustandsgleichung bei der Berechnung von Dampfdruckkurven mittels der Formel von Clausius-Clapeyron<sup>1)</sup>.

Zahlreiche mit Gasen ausgeführte Präzisionsmessungen der neueren Zeit sind, anstatt mit der vortrefflichen Zustandsgleichung von D. Berthelot, mit nur für ideale Gase gültigen Gesetzen oder mit unbrauchbaren Zustandsgleichungen berechnet worden, wodurch die Genauigkeit der von den Autoren gegebenen Endresultate dann natürlich beeinträchtigt wurde.

**Zustandsgleichung von A. Wohl.** In mancher Hinsicht überraschend sind die in einer neueren Arbeit von A. Wohl<sup>2)</sup> mitgeteilten Rechnungsergebnisse, die den Autor zur Aufstellung einer neuen, an Genauigkeit über ein weites Gebiet alle bisher aufgestellten Formeln übertreffenden Zustandsgleichung geführt hat. Wohl ersetzt die Formel von van der Waals

$$p = \frac{R T}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

durch die (empirische) Gleichung

$$p = \frac{R T}{v - b} - \frac{a'}{T v (v - b)} + \frac{c}{T^2 v^3} \quad (1)$$

<sup>1)</sup> Vgl. darüber Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. 23. 185 (1916).

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 87. 1 (1914).

worin also offenbar das zweite Glied, ähnlich wie bei v a n d e r W a a l s, den Molekulardruck angibt, der dem eigentlichen Gasdruck entgegenwirkt, während das dritte Glied einen Molekulardruck angibt, der den Gasdruck unterstützt, aber erst bei hohen Dichten und tiefen Temperaturen wirksam wird und durch abstoßende Kräfte erklärt werden kann.

Die W o h l s c h e Gleichung enthält vier Konstanten, die sich aber in folgender Weise auf drei reduzieren lassen. W o h l führt nämlich die originelle Hypothese ein, daß im kritischen Punkte vier Wurzeln seiner Gleichung, die im Gegensatz zur v a n d e r W a a l s s c h e n vom vierten (nicht vom dritten) Grade ist, zusammenfallen. Aus dem Ansatz

$$(v - \varphi_0)^4 = v^4 - \left(\frac{RT}{p} + b\right)v^3 + \frac{a'}{Tp}v^2 - \frac{c}{T^2p}v + \frac{cb}{T^2p} = 0$$

ergibt sich, ganz analog wie bei der entsprechenden Rechnung S. 234, beim kritischen Punkt

$$4\varphi_0 = \frac{R\vartheta_0}{\pi_0} + b, \quad 6\varphi_0^2 = \frac{a'}{\pi_0\vartheta_0}, \quad 4\varphi_0^3 = \frac{c}{\vartheta_0^2\pi_0}, \quad \varphi_0^4 = \frac{cb}{\vartheta_0^2\pi_0}$$

oder umgeformt

$$\frac{R\vartheta_0}{\pi_0\varphi_0} = 3,75, \quad \varphi_0 = \frac{4}{15} \frac{R\vartheta_0}{\pi_0}, \quad b = \frac{\varphi_0}{4} = \frac{R\vartheta_0}{15\pi_0};$$

$$a' = 6\varphi_0^2\pi_0\vartheta_0, \quad c = 4\varphi_0^3\pi_0\vartheta_0^2.$$

Nach der zweiten Gleichung läßt sich  $\varphi_0$  aus  $R, \vartheta_0, \pi_0$  berechnen; es bleiben somit nach Ersatz der vier Konstanten  $R, a', b, c$  durch  $R, \vartheta_0, \pi_0$  nur drei Konstante übrig, von denen die erste, wie bei v a n d e r W a a l s, allgemeinen, die beiden anderen individuellen Charakters sind. Nach S. 239 gehorcht also auch die Gleichung von W o h l dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände.

Ein erster Erfolg der W o h l s c h e n Gleichung ist darin zu erblicken, daß sich das kritische Volum  $\varphi_0$  nicht, wie bei v a n d e r W a a l s (vgl. S. 245) zu  $\frac{1}{2,67} \cdot \frac{R\vartheta_0}{\pi_0}$ , sondern, ganz in Uebereinstimmung mit den Messungen von Y o u n g, zu  $\frac{1}{3,75} \cdot \frac{R\vartheta_0}{\pi_0}$  ergibt. Es wird besonders wichtig sein, zu prüfen, ob auch in extremen Fällen, wie bei *He* und *H<sub>2</sub>*, der Zahlenfaktor  $\frac{1}{3,75}$  bestehen bleibt, bzw. innerhalb welcher Grenzen sich die Abweichungen halten werden.

Zweitens ist hervorzuheben, daß (bis auf den kleinen Unterschied des Zahlenfaktors 3,75 gegen  $\frac{2}{9} = 3,56$ ) die neue Zustandsgleichung mit derjenigen von D. B e r t h e l o t (S. 254) bei kleinen Drucken nahezu identisch wird, also alle Vorteile der letzteren in sich schließt; es wird nämlich, indem wir in die Korrektionsglieder die Gleichung idealer Gase

$$pv = RT$$



einführen, ferner daselbst  $b$  neben  $v$  vernachlässigen und schließlich das  $c$ -Glie d unterdrücken,

$$p v = R T [1 + 0,0667 \tau \pi (1 - 6,40 \tau^2)],$$

während nach S. 255 die Zustandsgleichung von D. Berthelot gibt:

$$p v = R T [1 + 0,0703 \tau \pi (1 - 6 \tau^2)].$$

Es wäre nicht ohne Interesse, zu prüfen, wofür reichlich Material vorliegt, welche dieser beiden Gleichungen die genaueren Zahlenkoeffizienten enthält; bei nicht zu kleinen Werten von  $\tau$  sind beide Formeln praktisch identisch.

Drittens konnte W o h l zeigen, daß seine Gleichung in vielen Fällen bis zu ziemlich kleinen Volumina gilt; daraus folgt weiterhin, daß das Theorem der übereinstimmenden Zustände doch innerhalb etwas weiterer Grenzen gilt, als man bisher vielfach annahm. Für sehr kleine Volumina nimmt W o h l  $b$  als Funktion des Druckes an, was natürlich die Einführung neuer Koeffizienten bedingt und nicht frei von Willkür ist, weil auch  $a$  und  $c$  natürlich ebensogut als Druckfunktionen betrachtet werden könnten.

Daß Gleichung (1), falls  $v$  sich  $b$  nähert, in einem gewissen Temperaturbereich,  $p$  mit abnehmendem  $v$  abnehmen läßt, kann Bedenken nicht erregen; denn in diesem Gebiete darf eben  $b$  nicht mehr als konstant angesehen werden. Ebenso wird niemand die Gleichung von v a n d e r W a a l s deshalb als „widersinnig“ bezeichnen wollen, weil  $p$  unendlich groß wird, falls  $v$  (was experimentell bekanntlich möglich ist) bis auf den Wert von  $b$  herabsinkt.

Als ein Beispiel der überraschenden Leistungsfähigkeit der W o h l'schen Gleichung sei die Berechnung der Isotherme von Kohlensäure bei  $30^\circ$  herausgegriffen; hier ist, wenn man  $b$ ,  $a'$  und  $c$  aus den kritischen Daten berechnet,

$$p = \frac{303 R}{v - 0,001015} - \frac{0,00722}{v(v - 0,001015)} + \frac{1,956 \cdot 10^{-5}}{v^3};$$

da als Einheit des Volumens dasjenige bei  $0^\circ$  und 1 Atm. gewählt ist, so ergibt sich  $R$  aus

$$1 = \frac{273,1 R}{1 - 0,001015} - \frac{0,00722 \vartheta_0}{(1 - 0,001015) 273,1} + 1,956 \cdot 10^{-5} \left( \frac{\vartheta_0}{273,1} \right)^2.$$

Unter Benutzung der Messungen von A m a g a t berechnet W o h l <sup>1)</sup>:

$v$	0,02148	0,01550	0,01113	0,00671
I	54,60	77,14	110,40	196,0
II	16,57	32,61	65,0	191,4
III	1,99	5,36	14,49	66,05
$p$ ber.	40,02	49,89	59,99	70,65
$p$ beob.	40,00	50,00	60,00	70,00

In der obigen Tabelle sind unter I bis III die Einzeldrucke vermerkt, die den drei Addenden der Zustandsgleichung entsprechen; sehr bemerkenswert ist der große Einfluß des dritten Gliedes bei kleinerem Volumen;

<sup>1)</sup> Neuberechnung nach freundlicher brieflicher Mitteilung.

da die ersten beiden Glieder sich bei  $v = 0,00671$  ungefähr gegenseitig aufheben, so kann man sagen, daß das dritte Glied hier den Druck im wesentlichen bestimmt.

Hiernach kann man wohl sagen, daß *Wohls* Zustandsgleichung ganz unvergleichlich mehr leistet als alle früheren bisher aufgestellten Formeln<sup>1)</sup>; es sollte daher die theoretisch und historisch zwar bedeutungsvolle, praktisch aber unzulängliche Gleichung von *van der Waals* aus der Literatur verschwinden, wenigstens dort nicht mehr benutzt werden, wo es sich um numerische Auswertung handelt. Offenbar hat aber auch jeder Versuch einer theoretischen Deutung der Volumkorrektur und der Druckkorrektur an *Wohls*, nicht an *van der Waals'* Gleichung anzuknüpfen.

**Gültigkeitsbereich der Zustandsgleichungen.** Das im vorhergehenden besprochene Beobachtungsmaterial hat also bewiesen, daß die Gleichung von *van der Waals* nur ein sehr beschränktes Gültigkeitsbereich besitzt; sie gilt quantitativ mit einiger Genauigkeit für nicht zu stark komprimierte Gase und zwar nur bei konstanter Temperatur, wobei der Koeffizient  $a$  nicht aus den kritischen Daten berechnet werden darf, sondern für jede Temperatur bestimmt werden muß.

Sehr viel genauer, aber nur für ganz schwach komprimierte Gase, gilt die Gleichung von *Daniel Berthelot*, die sich in vieler Hinsicht vortrefflich bewährt hat.

Ein viel weiteres Anwendungsgebiet besitzt die Gleichung von *A. Wohl*, die für schwach komprimierte Gase mit derjenigen von *Berthelot* fast identisch ist; die weitere theoretische Durcharbeitung der *Wohlschen* Gleichung, die offenbar eine sehr glückliche, vielleicht definitive Lösung des Problems bedeutet, ist von höchstem Interesse.

Alle diese drei Zustandsgleichungen fügen sich dem Theorem der übereinstimmenden Zustände, das offenbar in mancher Hinsicht, besonders beim Vergleich chemisch nahestehender Stoffe, eine noch ausgedehntere Gültigkeit besitzt, als selbst die *Wohlsche* Zustandsgleichung. Auf der anderen Seite aber ist durch viele Messungen erwiesen, daß das erwähnte Theorem, wenn auch als Führer brauchbar selbst in den Gebieten, in denen es nicht gilt — vgl. besonders die Betrachtungen S. 248 — in keinem Falle, auch nicht beim Vergleich einatomiger Stoffe, ein strenges oder auch nur überall annähernd gültiges Naturgesetz darstellt.

Ich bin der Meinung, daß die Ursache, welche das Theorem der übereinstimmenden Zustände selbst in den einfachsten Fällen durchbricht, sich gegenwärtig mit Sicherheit angeben läßt; sie ist in den Forderungen der Quantentheorie zu erblicken, die ganz allgemein, wie im folgenden Kapitel dargelegt werden wird, die Forderungen der klassischen kinetischen Theorie einschränkt und zwar zunehmend stärker bei tieferen Temperaturen.

Im letzten Buche werden wir eine Dampfdruckformel kennen lernen,

<sup>1)</sup> Reduziert man mit obiger Formel die Dichte der Kohlensäure bei Normalbedingungen auf den idealen Gaszustand, so berechnet sich (vgl. S. 296) genau das richtige Molekulargewicht.

die sich durch Kombination der Quantentheorie mit dem neuen Wärmetheorem ergeben hat und vollkommen sicher experimentell bestätigt ist; diese Gleichung steht mit den bisherigen Zustandsgleichungen in keinerlei Zusammenhang und gehorcht auch nicht dem Theorem der übereinstimmenden Zustände. Dadurch wird denn natürlich verständlich, daß auch bei höheren Temperaturen dies Theorem ungültig oder wenigstens ungenau wird. — Ebenso liegen die ebenfalls erst späterhin zu besprechenden Erscheinungen der „Entartung der Gase“ bei sehr tiefen Temperaturen gänzlich außerhalb der Auffassungen der in diesem Kapitel besprochenen klassischen kinetischen Theorie.

Für ein näheres Studium der Theorie von *van der Waals* und der Zustandsgleichungen überhaupt sei noch auf die vortreffliche Monographie *J. P. Kuenen*, „Die Zustandsgleichung“ (Braunschweig 1907, bei *Vieweg*) aufmerksam gemacht. Ferner vgl. besonders die kritische Zusammenstellung „Die Zustandsgleichung“ von *K. Onnes* und *W. H. Keesom* (Leipzig 1912, bei *Teubner*; Enzyklop. math. Wissensch. 5. Heft 5).

Auch in den brauchbaren Zustandsgleichungen von *D. Berthelot* und neuerdings von *Wohl* tritt, ähnlich wie bei *van der Waals*, die Volumkorrektur und die Druckkorrektur auf. Während das Verständnis der ersteren kaum grundsätzlich Schwierigkeiten macht, sind wir über die Wirkung der Molekularkräfte ganz im Dunkeln, sowohl was ihre Natur, wie was ihr Kraftgesetz anlangt. Auch in dem neuerdings von *Debye* gemachten Versuch (Physik. Zeitschr. 21. 178 [1920]) kann ich schon aus dem Grunde eine wesentliche Förderung nicht erblicken, weil der Autor, indem er die Anziehungskräfte auf eine Art elektrostatische Influenz der einzelnen Moleküle zurückführt, zu von der Temperatur unabhängigen Kräften und somit zur Formel von *van der Waals* gelangt. Eine, wenn auch nur für schwach komprimierte Gase brauchbare Theorie hätte aber notwendig zur Formel von *D. Berthelot* führen müssen. Man kann z. B. nachweisen, daß beim gasförmigen Wasserstoff die Molekularkräfte in der Gegend von  $1000^\circ$  ca. 50mal schwächer wirken, als in der Nähe des Siedepunkts; hierfür gibt *Debye's* Theorie keine Erklärung.

**Kinetische Theorie von Gemischen.** Wir haben bei unseren bisherigen molekulartheoretischen Betrachtungen stets eine chemisch einheitliche Substanz vor Augen gehabt, eine Substanz also, die aus lauter gleichartigen Molekülen besteht. Es erhebt sich nun die Frage, wie die früheren Betrachtungen zu modifizieren sind, wenn es sich um ein Gemisch handelt. Hier sind nun zwei Fälle zu unterscheiden; die verschiedenartigen Moleküle des Gemisches können aufeinander chemisch einwirken, oder aber sie verhalten sich gegeneinander indifferent. Im ersteren Falle ist zu beachten, daß sich der chemische Gleichgewichtszustand, der sich im Gemische herstellt, im allgemeinen mit Druck, Volumen und Temperatur ändern wird; ein derartiges Gemisch ist z. B. der Dampf von Essigsäure, der teils aus doppelten, teils aus normalen Molekülen besteht, deren Verhältnis je nach den äußeren Bedingungen wechselt. In der Verwandtschaftslehre werden wir uns mit solchen Gemischen ausführlich zu beschäftigen haben; die nachfolgenden Bemerkungen sollen sich demgemäß nur auf aus chemisch indifferenten Molekülen bestehende Gemische beziehen.

Auf ein derartig homogenes, sei es flüssiges, sei es gasförmiges Gemisch

ist wenigstens in qualitativer Hinsicht nun die v a n d e r W a a l s s c h e Zustandsgleichung

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

offenbar im wesentlichen zu übertragen. Tatsächlich ist sie denn auch bei Berechnung von Isothermen ebensogut auf stark komprimierte atmosphärische Luft wie auf ein einheitliches Gas anwendbar; nur die Bedeutung der Koeffizienten  $a$  und  $b$  ist eine etwas andere wie bei reinen Substanzen, und ihre Größe ändert sich mit dem Mengenverhältnis des Gemisches.

V a n d e r W a a l s (Zeitschr. physik. Chem. 5. 134, 1890) gibt für die Berechnung der Konstanten  $a_x$  und  $b_x$  eines Gemisches, das aus  $1 - x$  Molen der einen und  $x$  Molen der anderen Komponente zusammengesetzt ist, die Gleichungen

$$\begin{aligned} a_x &= a_1 (1 - x)^2 + 2 a_{12} x (1 - x) + a_2 x^2 \\ b_x &= b_1 (1 - x)^2 + 2 b_{12} x (1 - x) + b_2 x^2. \end{aligned}$$

$a_1$  und  $b_1$  sind die Konstanten für den ersten,  $a_2$  und  $b_2$  für den zweiten Stoff,  $a_{12}$  ist die Attraktionskonstante zwischen den beiden,  $b_{12}$  die Volumkonstante für die Kombination. Für  $b_{12}$  gilt die Gleichung:

$$\sqrt[3]{b_{12}} = \frac{1}{2} \left\{ \sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2} \right\}.$$

Hiernach ließen sich die Eigenschaften der Gemische aus denen der Komponenten mit Hilfe einer einzigen neuen Konstanten, der Attraktionskonstanten, berechnen.

Wesentlich anders wird bei Gemischen die Behandlung der Frage nach der Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf, weil im allgemeinen im Gegensatz zu den einheitlichen Substanzen die Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf verschieden ist. Wir sahen bereits S. 240, daß jene Frage sich nicht einmal bei einheitlichen Substanzen bisher rein kinetisch hat behandeln lassen; noch viel weniger ist dies natürlich bei Gemischen der Fall, und so ist denn die soeben zitierte Arbeit von v a n d e r W a a l s trotz des Titels „Molekulartheorie eines Körpers, der aus zwei verschiedenen Stoffen besteht“ eine ausgesprochen thermodynamische Studie, deren Besprechung nicht in dies Kapitel gehört. Erwähnt sei nur noch, daß neben der Untersuchung der Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf bei Gemischen die Frage nach der Koexistenz von verschieden zusammengesetzten Flüssigkeiten (gegenseitig gesättigten Lösungen) entsteht<sup>1)</sup>.

**Kinetische Theorie der Lösungen.** In dem letzten Kapitel des ersten Buches haben wir von der Erfahrungstatsache Kenntnis genommen, daß auf einen gelösten Stoff die Gasgesetze anwendbar seien, und daß eine weitgehende Analogie zwischen dem Zustande der Materie in verdünnter Lösung und als Gas bestehe. Es liegt nun sehr nahe, diese

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die wichtigen neueren Arbeiten von J. P. K u e n e n, insbesondere Zeitschr. f. physik. Chem. 24. 667 (1897), 41. 43 (1903) und ferner den zweiten Teil von v a n d e r W a a l s, „Kontinuität usw.“ Leipzig 1900. — Vgl. ferner die originelle Anwendung der Mischungsgleichung von v a n d e r W a a l s auf die Dampfdruckisotherme einer Mischung von zwei Flüssigkeiten durch L. F r a n k, Report of the lab. for comm. prod. Japan 1917.

Analogie auch auf den Molekularzustand zu übertragen, und insbesondere bietet sich die Auffassung dar, daß der osmotische Druck einer Lösung wie der Gasdruck kinetischer Natur, also eine Folge des Anpralls der Moleküle des gelösten Stoffes gegen die halbdurchlässige Wand sei. Derartige (übrigens mehr vorläufige) Versuche, die Gesetze der verdünnten Lösungen ohne Zuhilfenahme der Thermodynamik unmittelbar aus dem Spiel der Molekularkräfte und der Molekularbewegungen herzuleiten, sind von Boltzmann<sup>1)</sup>, Riecke<sup>2)</sup> und Lorentz<sup>3)</sup> gemacht worden.

Eine erhebliche Förderung hat die Frage durch G. Jäger<sup>4)</sup> erfahren, der unter sehr plausiblen Annahmen die Theorie der verdünnten Lösungen, wie auch besonders die Dampfdruckerniedrigung derselben, kinetisch abgeleitet hat, doch können die Einzelheiten der natürlich ziemlich umfangreichen Rechnungen hier nicht besprochen werden.

Ich möchte hier nur noch auf einen, wie mir scheint, nicht unwichtigen Punkt hinweisen. Wir sahen, daß bei vielen Flüssigkeiten, z. B. bei Aether von Zimmertemperatur, der von den Molekülen wirklich eingenommene Raum ungefähr das 0,3fache von dem scheinbaren ausmacht. Lösen wir also in Aether eine beliebige Substanz auf, so ist der den hin- und herfahrenden Molekülen zur Verfügung stehende Raum doch jedenfalls recht erheblich kleiner als das Volumen der Lösung, und man könnte daher erwarten, daß auf den osmotischen Druck diese „Volumkorrektur“ einen ähnlich vergrößernden Einfluß ausübt, wie auf den Druck eines stark komprimierten Gases, und es unbegreiflich finden, daß er trotzdem dem Gasdrucke so nahe gleich ist. Eine nähere Ueberlegung zeigt jedoch, daß gegenüber den bisher angewandten Methoden zur Messung des Partialdruckes der gelösten Substanzen jene Korrektur in Wegfall kommt. Die bisherigen Methoden liefern nämlich stets die osmotische Arbeit  $P$ , d. h. die Arbeit, deren es zur Entfernung der Volumeinheit des reinen Lösungsmittels aus der Lösung bedarf, und diese (mit der Volumeinheit multiplizierte) Druckgröße erwies sich dem Gasdrucke gleich. Nehmen wir nun aber an, daß der Druck der gelösten Substanz infolge der Volumkorrektur im Verhältnis  $1 : (1 - \beta)$  vergrößert sei, worin  $\beta$  den Bruchteil der Volumeinheit bedeutet, um den der der Bewegung der gelösten Moleküle zur Verfügung stehende Raum verkleinert ist, so würde er  $\frac{P}{1 - \beta}$  betragen; die osmotische Arbeit, die bei der Entfernung der Volumeinheit des Lösungsmittels zu leisten ist, würde sich daher zu

$$\text{Druck} \times \text{Volumen} = \frac{P}{1 - \beta} \times (1 - \beta) = P$$

berechnen, weil das Volumen, über das jener Druck zurückzudrängen ist,

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 6. 474 (1890), 7. 88 (1891).

<sup>2)</sup> Ibid. 6. 564.

<sup>3)</sup> Ibid. 7. 36.

<sup>4)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 93. 275 (1919).

aus dem gleichen Grunde im Verhältnis  $(1 - \beta) : 1$  verkleinert wird. Jene Volumkorrektur kommt bei den bisherigen Methoden der osmotischen Druckmessung also gänzlich in Wegfall; aber es wäre von hohem Interesse, eine Methode ausfindig zu machen, um den wirklichen Druck der gelösten Substanz, nämlich  $\frac{P}{1 - \beta}$ , direkt zu messen.

Wie *Sackur* bei der Untersuchung der Absorption von Kohlensäure in verschiedenen Lösungsmitteln konstatierte (Jahresversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft 1912), gelten für dies Gas die Gasgesetze im gelösten Zustande bis zu höheren Konzentrationen als im Gaszustande. Mit Hilfe der Formel (2) S. 255 kann man berechnen, daß dies Resultat allgemein gilt. Wenn wir z. B. für Rohrzucker die kritische Temperatur zu  $900^\circ$  abs. und den kritischen Druck zu 50 Atmosphären schätzen, so würde bei Zimmertemperatur Rohrzucker als Gas bei einer Atmosphäre bereits um mehr als 20 Proz. von den Gasgesetzen abweichen, während nach S. 141 der osmotische Druck bis zu viel höheren Drucken den Gasgesetzen ausgezeichnet gehorcht. Dies Resultat läßt sich vielleicht so deuten, daß die Anziehungskräfte zwischen den gelösten Molekülen durch die Moleküle des Lösungsmittels, welche die ersteren allseitig umgeben, abgeschirmt werden.

**Tammanns Theorie der konzentrierten Lösungen.** Zu einer sehr einfachen Theorie des Verhaltens von Lösungen gegen Druck und Temperatur ist *Tammann*<sup>1)</sup> gelangt. Es ergab sich nämlich, daß die Zustandsgleichung eines Lösungsmittels unter einem bestimmten Druck gleich derjenigen einer Lösung von bestimmter Konzentration ist. Man kann dies mit *Tammann* auch so ausdrücken, daß durch die Auflösung einer Substanz das Lösungsmittel unter einen gewissen Druck gelangt, und daß daher die Lösung sich so verhält, wie das unter einem bestimmten, mit Natur und Konzentration der gelösten Substanz wechselnden Druck befindliche Lösungsmittel.

Vom Standpunkte der Theorie von *van der Waals* würde sich in der Tat in dem Gliede  $p + \frac{a}{v^2}$  eine Aenderung des inneren Druckes  $\frac{a}{v^2}$  durch eine Aenderung des äußeren Druckes kompensieren lassen, so daß Zustandsgleichung von Lösungsmittel und Lösung identisch werden.

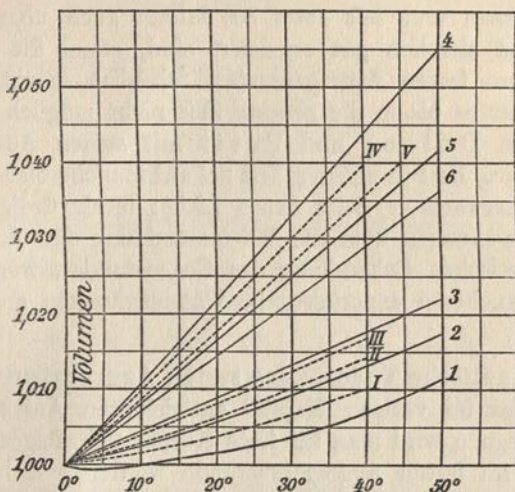
Als eines der vielen Beispiele, die *Tammann* für die Anwendbarkeit seiner Theorie gegeben hat, wollen wir die *Wärmeausdehnung* von Wasser und Alkohol bei verschiedenen Drucken und von verschiedenen konzentrierten Lösungen von Chlorcalcium in diesen beiden Lösungsmitteln miteinander vergleichen. In Fig. 20 beziehen sich die drei ausgezogenen Kurven 1, 2, 3 auf Wasser unter einem Drucke von 1, 1000, 3000 Atmosphären, die drei punktiert bezeichneten Kurven I, II, III beziehen sich auf Lösungen von 10, 20, 30 Proz. Chlorcalcium in Wasser. Man sieht nun sofort, wie die zweite Kurvenschar sich vollständig in die erste einreihet, oder daß mit anderen Worten in der Tat zu jeder Konzentration des Chlorcalciums in Wasser ein Druck gehört, bei dem die Wärmeausdehnung des Wassers genau die gleiche ist wie die der entsprechenden Lösung.

Die Kurven 4, 5, 6 zeigen die Wärmeausdehnung des Alkohols bei den

<sup>1)</sup> Ueber die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen. Hamburg 1907.

Drucken von 1, 500, 1000 Atmosphären; die gestrichelten Kurven IV und V stellen die Wärmeausdehnung einer Lösung von 8,6 bzw. 25,1 Proz. Chlorcalcium in Alkohol dar. Auch hier reihen sich die Kurven der Lösungen vollständig in die Kurvenschar des reinen Lösungsmittels ein. Insbesondere zeigt sich auch, daß beim Alkohol, der unter Druck eine kleinere Wärmeausdehnung besitzt, entsprechend auch durch Auflösen von Chlorcalcium die Wärmeausdehnung abnimmt, während umgekehrt

Fig. 20.



beim Wasser sowohl Druck wie Auflösung die Wärmeausdehnung steigern. Um die Kurven bequem vergleichbar zu machen, ist in der Zeichnung übrigens stets das Volumen bei 0° gleich 1 gesetzt.

Den Druck, unter den man das reine Lösungsmittel bringen muß, um eine gleiche Wärmeausdehnung zu erhalten, wie sie eine Lösung unter Atmosphärendruck zeigt, nennt T a m m a n n den B i n n e n d r u c k d e r L ö s u n g. Er ist der Konzentration der Lösung bis zu hohen Konzentrationen ziemlich gut proportional, variiert aber von Substanz zu Substanz.

Die Prüfung des Verhaltens der Kompressibilität führt zu den gleichen Ergebnissen und insbesondere sind auch die Zahlenwerte des Binnendruckes einer Lösung die gleichen, ob man sie aus der Wärmeausdehnung oder der Kompressibilität ableitet, was natürlich eine weitere Bestätigung der Theorie darstellt. Nur bei sehr hoch konzentrierten Lösungen treten Abweichungen auf.

Auch über die Wärmekapazität, Zähigkeit, elektrisches Leitvermögen und optisches Drehungsvermögen zieht T a m m a n n eine Reihe sehr bemerkenswerter Schlußfolgerungen aus dem Binnendruck der betreffenden Lösungen; so erklärt sich z. B. die schon längst beobachtete Tatsache, daß die Wärmekapazität einer Lösung häufig kleiner ist als die des darin enthaltenen Wassers, einfach daraus, daß durch Druck die spezifische Wärme des Wassers verringert wird.

## III. Kapitel.

Molekulartheorie des festen Aggregatzustandes  
(Quantentheorie).

**Allgemeines.** Während wir seit etwa 55 Jahren, wie in dem vorangehenden Kapitel geschildert, eine eingehende Theorie des gasförmigen Zustandes besitzen und seit etwa 35 Jahren auch über den flüssigen Aggregatzustand ziemlich gut orientiert sind, stand die Forschung bis vor kurzem dem festen Aggregatzustand ziemlich machtlos gegenüber; insbesondere war es bis in die neueste Zeit nicht möglich gewesen, etwa das Gesetz von Dulong und Petit mit seinen Ausnahmen theoretisch zu deuten. Erst in neuerer Zeit fiel auf manche bisher ganz dunkle Fragen von unerwarteter Seite neues Licht; merkwürdigerweise gaben nämlich Untersuchungen über die Wärmestrahlung den Anstoß zu einer erneuten theoretischen Behandlung des Gegenstandes, woran sich dann unmittelbar mancherlei experimentelle Untersuchungen anschlossen.

**Aeltere kinetische Theorie des festen Aggregatzustandes.** Vom Standpunkte der im vorigen Kapitel entwickelten Anschauungen über die Wärmebewegung wird man für feste Körper sich folgende Auffassung bilden. Auch im festen Aggregatzustande werden erst beim absoluten Nullpunkte die Atome und Moleküle des Körpers in Ruhe sein; bei endlichen Temperaturen werden auch hier die kleinsten Teilchen in fortwährender Bewegung sein, und zwar wird die Bewegung hier in einer Oszillation um eine feste Ruhelage bestehen. Wir werden uns also vorstellen müssen, daß die Kohäsionskräfte die Atome eines festen Stoffes an einer Ruhelage festhalten, und im einfachsten Falle werden die Atome in Kreisen um diese Ruhelage sich bewegen, so daß das Atom nicht wie bei den Flüssigkeiten und Gasen seinen Platz fortwährend wechseln kann. In der Tat hat obige Auffassung seit langem viele Eigenschaften des festen Aggregatzustandes verständlich gemacht.

Zugeführte Wärme wird hiernach in folgender Weise wirksam sein: 1. sie wird die lebendige Kraft der Atome erhöhen; 2. sie wird infolge von 1. auch die potentielle Energie der Atome gegeneinander verändern; 3. sie wird Arbeit gegen die Kohäsionskräfte leisten; 4. sie wird Arbeit gegen den äußeren Druck leisten.

Der letzte Betrag ist bei der Erwärmung unter gewöhnlichem Druck wegen der geringen Ausdehnung der festen Körper stets zu vernachlässigen; aber auch die Energiegröße unter 3. ist klein, wie eine Berechnung nach Gleichung (9) S. 63 lehrt. Es läßt sich unter gewissen Bedingungen nachweisen, daß 1. und 2. von gleichem Betrage sind (Boltzmann 1871). Betrachten wir nämlich etwa den Fall, daß die Atome um ihre Gleichgewichtslage in Kreisen rotieren, und nehmen wir an, daß die Kraft, welche das Atom in die Gleichgewichtslage zurückzieht, der



Entfernung von derselben proportional ist, so liefert die Gleichsetzung von Zentrifugalkraft und Anziehung

$$\frac{m}{r} u^2 = A r \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

( $m$  Masse,  $u$  Geschwindigkeit,  $r$  Radius des Kreises,  $A$  Proportionalitätsfaktor der Kraftwirkung). Wenn das ruhend gedachte Atom in die Gleichgewichtslage zurückfiele, so würde es daselbst mit der lebendigen Kraft

$$\frac{m}{2} u_1^2 = A \int_0^r r dr = A \frac{r^2}{2}$$

eintreffen; aus diesen Gleichungen folgt sofort

$$\frac{m}{2} u^2 = \frac{m}{2} u_1^2,$$

d. h. kinetische und potentielle Energie sind einander gleich. Da nun nach S. 217 die kinetische Energie eines Atoms  $\frac{3}{2} R T = 2,98 T$  beträgt, so folgt für die Atomwärme eines einatomigen festen Körpers

$$C_v = 3 R = 5,96.$$

Nun ist  $C_p$  um einen relativ kleinen Betrag, nämlich um einige Zehntel (vgl. w. u.) größer als  $C_v$ ; somit folgt für die unter gewöhnlichen Bedingungen, d. h. bei konstantem Druck, gemessene Atomwärme  $C_p = 6,0$  bis  $6,4$  (Regel von Dulong und Petit).

**Die Abweichungen vom Gesetze von Dulong und Petit.** Die Bestimmung der spezifischen Wärme fester Stoffe bei sehr tiefen Temperaturen hat indes zu dem Ergebnis geführt, daß keineswegs nur einzelne Elemente (vgl. S. 181) von diesem Gesetze abweichen.

Nachdem nämlich schon verschiedene Forscher<sup>1)</sup> in manchen Fällen einen starken Abfall der Atomwärme fester Stoffe konstatiert hatten, konnte Verfasser im Verein mit einer Reihe von Mitarbeitern (vgl. w. u.) den Nachweis führen, daß bei sehr tiefen Temperaturen alle untersuchten Stoffe in ihrer spezifischen Wärme so stark abfallen, daß offenbar bereits bei endlichen Temperaturen die Wärmekapazität praktisch verschwindet. Sehr deutlich ist dies aus dem beistehenden Diagramm zu ersehen, in welchem die gestrichelten Kurven die Resultate der Messungen, die punktierten Kurven die wahrscheinlichste Extrapolation angeben.

Der Verlauf der Kurven auf beistehender Kurventafel zeigt, daß bei hinreichender Temperatursteigerung immer ein Gebiet erreicht wird, in welchem das Gesetz von Dulong und Petit nahe erfüllt ist; häufig läßt sich sogar ein ziemlich weites Temperaturgebiet ausfindig machen, in welchem die auf konstantes Volum reduzierten Atomwärmern sowohl bei Elementen wie bei Verbindungen — in letzterem Falle handelt es sich natürlich um die mittleren Atomwärmern — sehr genau den Wert von

<sup>1)</sup> U. Behn, Wiedemanns Annalen 66. 237 (1898); Annalen d. Physik [4] 1. 257 (1900); Tilden, Philosoph. Trans. 201. 37 (1903); Dewar, Proc. Royal Soc. A. 76. 325 (1905).

$\frac{3}{2} R = 5,96$  liefern. In diesem Gebiet findet sich also die Forderung der Theorie nicht nur insofern bestätigt, daß  $C_v$  von der Temperatur unabhängig ist, sondern es ergibt sich auch quantitativ der von der Theorie geforderte Wert. Dies lehrt deutlich, daß in der Theorie, wenn sie auch nicht ausreicht, jedenfalls ein richtiger Kern steckt.

Bei höheren Temperaturen, zumal in der Nähe des Schmelzpunktes, wächst, wie z. B. die Kurve für Jod zeigt, das in ihr dargestellte  $C_p$  mit der Temperatur stark an; zum Teil erklärt sich dies sicherlich daraus, daß in der Gleichung (9) S. 63

$$C_p = C_v + T \frac{\alpha^2 v_0}{x} \dots \dots \dots (2)$$

das auf der rechten Seite befindliche Korrektionsglied, weil in diesem Gebiete  $x$  zwar etwas ansteigt,  $\alpha$  aber stark ansteigt, merkliche Werte bekommt.

Aber es hat den Anschein — genaue Messungen liegen hier noch nicht vor — als ob auch  $C_p$  über den Wert 5,96 sich erhebt. Hierdurch würde aber kein Bedenken gegen die Theorie entstehen, weil bei größeren Schwingungsamplituden offenbar neue Schwingungsmöglichkeiten und somit auch neue Freiheitsgrade (S. 217) auftreten. Die Theorie läßt also dies Ansteigen, wenn sie es auch nicht zu berechnen erlaubt, wenigstens qualitativ vorhersehen.

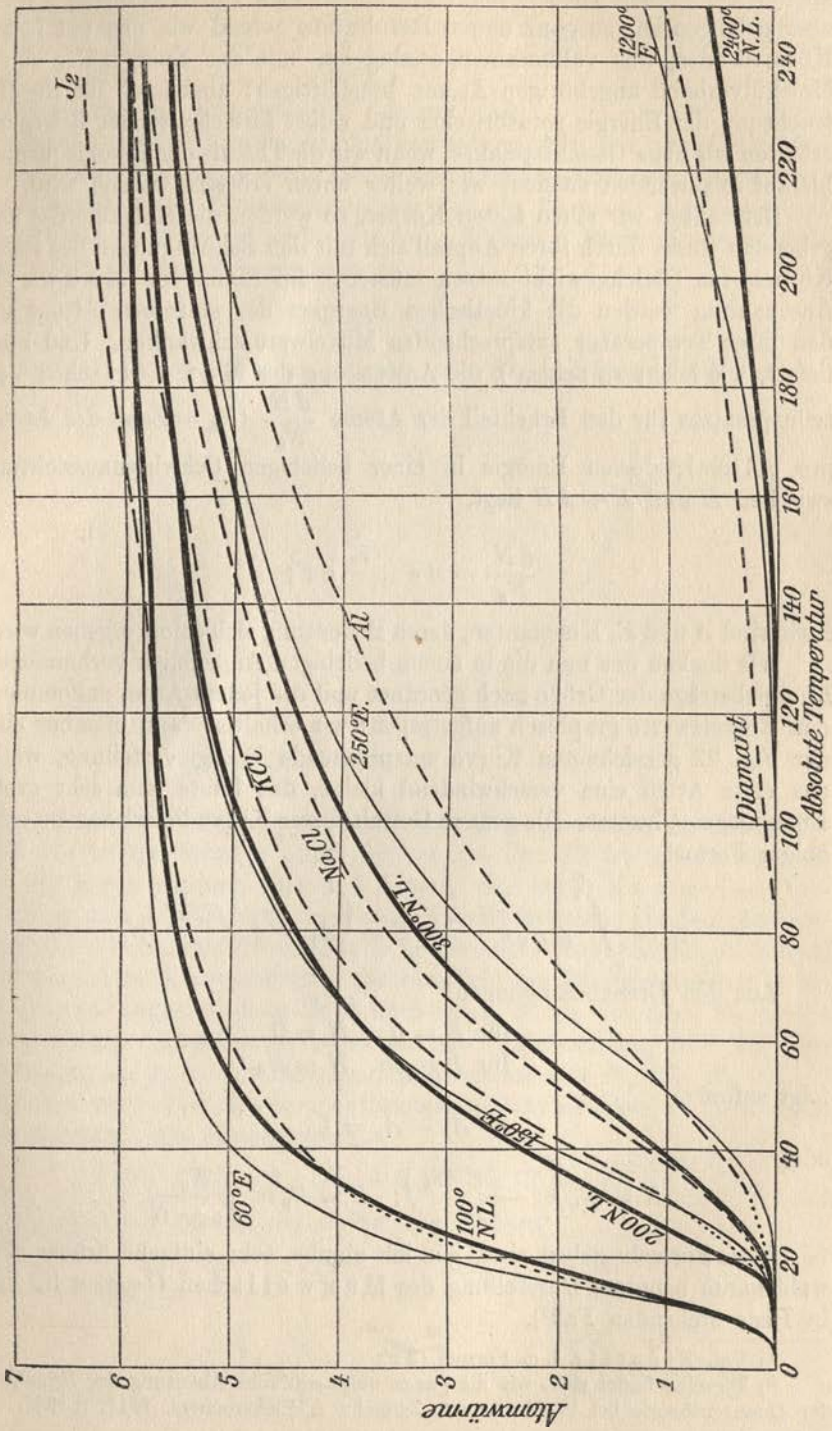
Ganz anders liegt die Sache, was den allgemein beobachteten Abfall der Atomwärme bei sehr tiefen Temperaturen anlangt. Hier handelt es sich um kleine Amplituden, und es müßten daher die in dem vorangehenden Abschnitt entwickelten Gleichungen exakt gelten. Die Erfahrung lehrt aber im Gegenteil, daß ausnahmslos Metalle wie Nichtmetalle bei hinreichend tiefer Temperatur so stark in ihrer Atomwärme abfallen, daß kein Zweifel darüber bestehen kann, daß schon bei endlichen Temperaturen die spezifischen Wärmen ungeheuer klein werden. Hier bedarf die klassische kinetische Theorie also einer fundamentalen Aenderung.

**Quantentheorie.** Eine Erklärung dieser Unstimmigkeiten der kinetischen Theorie wurde zuerst 1900 von Planck<sup>1)</sup> gegeben und von Einstein<sup>2)</sup> vervollständigt, und zwar wollen wir die neue Hypothese folgendermaßen formulieren. Wir betrachten einen der drei Schwingungskreise, durch welche wir die Bewegung eines Atoms um seine Ruhelage darstellen können, und wollen annehmen, daß bei der Anregung dieser Schwingungen, die wir uns am einfachsten durch den Stoß von Gasmolekülen erfolgend denken können, die Energie nur in bestimmten Quanten aufgenommen wird, und zwar soll dieses Quantum der Schwingungszahl direkt proportional sein. Für ein frei bewegliches Gasatom ist diese Schwingungszahl dann natürlich gleich Null, d. h. ein solches ver-

<sup>1)</sup> Vgl. Planck, Wärmestrahlung (Leipzig 1920).

<sup>2)</sup> Annalen d. Physik [4] 22. 185 (1907).

Fig. 21.



mag die kinetische Energie stetig aufzunehmen, oder mit anderen Worten, an der kinetischen Theorie der Gase ändert sich zunächst nichts. Wohl aber gelangen wir zu ganz neuen Resultaten, sobald wir uns mit festen Körpern oder, was vollkommen analog ist, mit der Energie der einem Molekülverband angehörigen Atome beschäftigen; aber auch für die Betrachtung der Energie rotatorischer und selbst fortschreitender Bewegung erhalten wir neue Gesichtspunkte, wenn wir die Theorie der Energiequanten hierauf anzuwenden suchen, wie weiter unten erörtert werden wird.

Betrachten wir einen festen Körper, so werden die Moleküle des umgebenden Gases durch ihren Anprall sich mit den Schwingungen des festen Körpers ins Gleichgewicht setzen müssen. Im Sinne von M a x w e l l s Anschauung werden die kinetischen Energien der einzelnen Atome um den ihrer Temperatur entsprechenden Mittelwert schwanken. Und zwar liefert, wie leicht zu zeigen<sup>1)</sup>, die Anwendung des M a x w e l l s chen Verteilungssatzes für den Bruchteil der Atome  $\frac{dN}{N_0}$  ( $N_0$  = Zahl der Atome pro  $g$ -Atom), dessen Energie in einer beliebigen Schwingungsrichtung zwischen  $E$  und  $E + dE$  liegt,

$$\frac{dN}{N_0} = A e^{-\frac{E}{E_0}} dE;$$

darin sind  $A$  und  $E_0$  Konstanten, deren Bedeutung sich sofort ergeben wird.

Wir denken uns nun die in einem beliebigen Augenblick vorhandenen Energiebeträge der Größe nach geordnet und die jedem Atom zukommenden Energiewerte graphisch aufgetragen; wir erhalten dann offenbar eine der Fig. 22 gezeichneten Kurve entsprechende Energieverteilung, worin das erste Atom eine verschwindend kleine, das letzte eine sehr große Energiemenge besitzt. Die genaue Gestalt dieser Kurve liefert das Integral obiger Formel

$$N = \int_0^E A N_0 e^{-\frac{E}{E_0}} dE = \left( A_1 - A_2 e^{-\frac{E}{E_0}} \right) N_0.$$

Aus den Grenzbedingungen

$$\begin{aligned} \text{für } E = 0 & \quad N = 0 \\ \text{für } E = \infty & \quad N = N_0 \end{aligned}$$

folgt sofort

$$A_1 = A_2 = 1$$

oder

$$N = N_0 \left( 1 - e^{-\frac{E}{E_0}} \right); \quad E = E_0 \ln \frac{N_0}{N_0 - N} \dots \dots (3)$$

Diese Formeln geben eine, wie ich glaube, sehr einfache, früher aber wohl kaum benutzte Darstellung des M a x w e l l s chen Gesetzes für den in Rede stehenden Fall<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. E i n s t e i n l. c. Formel (3 a).

<sup>2)</sup> Dieselbe findet sich, wie die ganze obige einfache Ableitung der Prinzipien der Quantentheorie bei W. N e r n s t, Zeitschr. f. Elektrochem. 1911, S. 335.

In umstehender Figur liefert die ausgezogene Kurve die Energieverteilung zwischen den einzelnen Atomen, und zwar ist der Inhalt des von der Abszisse, der Kurve und der rechten Ordinate begrenzten Flächenstücks natürlich

$$N_0 E_0 = R T,$$

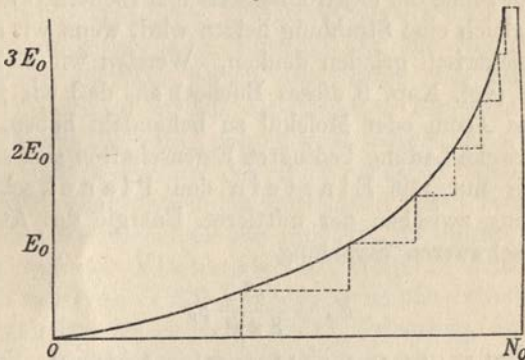
wodurch auch die Konstante  $E_0$  bestimmt ist.

Eine derartige Geschwindigkeitsverteilung gilt nur unter der Annahme, daß die Energie eines Atoms stetig veränderlich ist. Führen wir nun aber die obige Voraussetzung ein, daß ein Gasmolekül, welches auf ein mit der Schwingungszahl  $\nu$  um seine Ruhelage kreisendes Atom anprallt, ihm nur das Energiequantum

$$\varepsilon = h \nu = \frac{R}{N_0} \beta \nu \dots \dots \dots (4)$$

zu erteilen oder zu entziehen vermag (oder ein beliebiges Vielfaches da-

Fig. 22.



von), so ist das Verteilungsgesetz offenbar durch die unter der Kurve gezeichnete treppenförmige Linie gegeben (in Fig. 22 ist  $\varepsilon$  halb so groß wie  $E_0$  angenommen); alle die Atome, die nach Maxwells Verteilungsgesetz eine kleinere kinetische Energie besitzen, als dem Energiequantum  $\varepsilon$  entspricht, werden sich in absoluter Ruhe befinden; hierauf folgt eine Anzahl von Atomen, die sämtlich das Energiequantum  $\varepsilon$  besitzen, und zwar ist diese Zahl nach oben durch die dem Werte  $2\varepsilon$  entsprechende Koordinate begrenzt usw. Bezeichnen wir die den Werten  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3 \dots$  entsprechenden Abszissen mit  $N_1, N_2, N_3 \dots$ , so folgt für den Inhalt des treppenförmigen Flächenstückes, d. h. für den Energieinhalt eines Grammatoms

$$\varepsilon (N_2 - N_1) + 2\varepsilon (N_3 - N_2) + 3\varepsilon (N_4 - N_3) + \dots$$

oder, indem wir aus (3) die  $N$ -Werte einführen

$$\begin{aligned} \varepsilon N_0 \left[ \left( e^{-\frac{\varepsilon}{E_0}} - e^{-2\frac{\varepsilon}{E_0}} \right) + 2 \left( e^{-2\frac{\varepsilon}{E_0}} - e^{-3\frac{\varepsilon}{E_0}} \right) + \dots \right] \\ = \varepsilon N_0 \left[ e^{-\frac{\varepsilon}{E_0}} + e^{-\frac{2\varepsilon}{E_0}} + \dots \right] = \frac{\varepsilon N_0}{e^{\frac{\varepsilon}{E_0}} - 1} \end{aligned}$$

Eliminieren wir nach (4)  $E_0$  und multiplizieren mit 3, um die gesamte Energie  $W$  eines Grammatoms zu erhalten, so wird

$$W = 3 \frac{\varepsilon N_0}{e^{\frac{\varepsilon N_0}{RT}} - 1} = 3 R \frac{\beta \nu}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1} \dots \dots \dots (5)$$

und durch Differentiation nach  $T$  folgt die Atomwärme

$$\frac{dW}{dT} = 3 R \frac{e^{\frac{\beta \nu}{T}} \left(\frac{\beta \nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1\right)^2} \dots \dots \dots (6)$$

Dies sind die von Einstein gegebenen Formeln.

**Plancksche Strahlungsformel.** Obwohl etwas außerhalb unserer Betrachtungen liegend, sei der Vollständigkeit willen kurz darauf hingewiesen, daß im Sinne der elektromagnetischen Lichttheorie jedes schwingende Atom zugleich eine Strahlung liefern wird, wenn wir es uns als Ion oder sonstwie elektrisch geladen denken. Wenden wir z. B. den bisher bewährten Satz (vgl. Kap. 9 dieses Buches) an, daß wir jedes Ion wie ein gewöhnliches Atom oder Molekül zu behandeln haben, nur daß die durch die elektrische Ladung bedingten Eigenschaften sich superponieren, so brauchen wir nur mit Einstein den Planckschen Ausdruck für die Beziehung zwischen der mittleren Energie des Atoms und der Dichte  $\rho_\nu$  der schwarzen Strahlung

$$E_\nu = \frac{c^3}{8 \pi \nu^2} \rho_\nu$$

( $c$  Lichtgeschwindigkeit) mit den obigen Formeln für die mittlere Energie der Atome zu kombinieren, um zur Strahlungsformel zu gelangen. Wir finden so, je nachdem wir die alte oder die neue Theorie für den Energieinhalt benutzen, d. h. entweder

$$E_\nu = \frac{RT}{N_0}$$

oder

$$E_\nu = \frac{\frac{R}{N_0} \beta \nu}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1}$$

setzen, die beiden Formeln

$$\rho_\nu = \frac{R}{N_0} \frac{8 \pi \nu^2}{c^3} T$$

oder

$$\rho_\nu = \frac{R}{N_0} \cdot \frac{8 \pi \nu^3}{c^3} \cdot \frac{\beta}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1}$$

Die erste dieser Gleichungen ist die Strahlungsformel von Rayleigh, die zweite diejenige von Planck.

Aus den Strahlungsmessungen folgt

$$\beta = 4,77 \cdot 10^{-11}.$$

Historisch sei hier bemerkt, daß Lord R a y l e i g h bereits 1900<sup>1)</sup> darauf hingewiesen hat, daß das Verteilungsgesetz der Energie versagt, wenn es sich um sehr fest gebundene Atome handelt. — Bezüglich der experimentellen Begründung der obigen Strahlungsformeln und einer für praktische Anwendungen bequemen Fassung derselben (indem man an Stelle der Strahlungsdichte die Strahlungsintensität einführt) vgl. S. 34 und 35. Natürlich ändern sich die Gleichungen (5) und (6) des vorigen Abschnitts entsprechend, wenn die P l a n c k s c h e Strahlungsformel durch die daselbst erwähnte modifizierte, von W u l f f und mir angegebene Form zu ersetzen sein sollte, worüber erst weitere Messungen die letzte Entscheidung bringen müssen. Wo nicht ausdrücklich bemerkt, soll im folgenden an der im vorigen Abschnitt benutzten Fassung der Quantentheorie und somit auch an der P l a n c k s c h e n Strahlungsformel festgehalten werden. — Aus der S. 199 entwickelten B o h r s c h e n Theorie läßt sich übrigens, wie E i n s t e i n <sup>2)</sup> gezeigt hat, ebenfalls das P l a n c k s c h e Strahlungsgesetz ableiten, jedoch nur, wenn man annimmt, daß die Energie der Elektronen in den verschiedenen Ringen nicht durch die Temperatur beeinflußt wird; nimmt man jedoch an, wie ich wiederholt betont habe, daß es sich bei den B o h r s c h e n Ringen um Nullpunktsenergien handelt, über die sich bei hinreichend hohen Temperaturen immer merklicher die Wärmeenergie superponiert, so dürfte in der Tat eine Abweichung von der P l a n c k s c h e n Formel in dem Sinne, wie von W u l f f und mir (vgl. S. 35) gefunden, auch theoretisch begründet sein. Es handelt sich bei der einschneidenden Bedeutung, die das Strahlungsgesetz für die verschiedenartigsten Naturvorgänge besitzt, um Fragen fundamentaler Art, deren experimentelle Entscheidung, wenn auch schwierig, so doch durchaus möglich ist. Für die allgemeine Uebersicht, die zu geben der erste Zweck des vorliegenden Werkes ist, macht es übrigens wenig aus, ob man mit der P l a n c k s c h e n oder einer in dem Uebergangsgebiete vom W i e n s c h e n zum R a y l e i g h - J e a n s c h e n Gesetze modifizierten Strahlungsformel operiert.

**Bestimmung spezifischer Wärmen fester Stoffe bei tiefen Temperaturen.** Die Auffassung, daß die Atomwärmen aller festen (d. h. nicht gasförmigen) Stoffe bei sehr tiefen Temperaturen sämtlich sehr klein werden, habe ich<sup>3)</sup> zuerst (1905) auf Grund meines Wärmesatzes entwickelt; 1907 leitete dann E i n s t e i n die oben dargelegten Formeln ab, nach denen die Atomwärmen fester Stoffe sogar Null von unendlich hoher Ordnung werden müßten, wenn man sich dem absoluten Nullpunkt hinreichend nähert.

<sup>1)</sup> Philosophical Magazine vom Januar 1900.

<sup>2)</sup> Physik. Zeitschr. 18. 121 (1917); vgl. auch N e r n s t, Verhandl. Deutsch. physik. Ges. 1919, S. 295 u. 296.

<sup>3)</sup> Gött. Nachr. vom 23. Dez. 1905; vgl. darüber auch die S. 274 erwähnte Monographie S. 46.

Sowohl zur Prüfung der Quantentheorie wie auch besonders, um meinen Wärmesatz genau anwenden und mit der Erfahrung vergleichen zu können, mußten experimentelle Methoden geschaffen werden, um das vorhandene ziemlich unsichere Material zu vervollständigen. Von den verschiedenartigen Methoden, die ich untersuchte, bewährte sich ganz vortrefflich das Kupferkalorimeter, um dessen weitere Ausgestaltung sich besonders K o r e f<sup>1)</sup> verdient gemacht hat, und für tiefste Temperaturen das Vakuumkalorimeter, worüber ich meinen damaligen Privatassistenten E u c k e n (1909) Vorversuche anstellen ließ und das ich dann, unterstützt von meinem Privatassistenten P o l l i t z e r, weiter ausarbeitete und zu den Messungen benutzte, auf denen im wesentlichen unsere Kenntnis über den Verlauf der Atomwärmen bei tiefen Temperaturen beruht<sup>2)</sup>. Die gleiche Methode wurde später von S c h w e r s und mir, E u c k e n, G ü n t h e r in meinem Laboratorium, ferner von K. O n n e s und K e e s o m in Leiden zu vielen Messungen benutzt; die Uebereinstimmung ist stets so gut, daß an der Sicherheit der gewonnenen Zahlen kein Zweifel obwalten kann. Das Vakuumkalorimeter allein besitzt den Vorzug, die wahren (nicht die mittleren) Atomwärmen selbst bei den tiefsten Temperaturen mit hinreichender Genauigkeit zu liefern<sup>3)</sup>.

Die Versuche ergaben nun, wie bereits S. 267 angedeutet, daß in qualitativem Einklang mit meiner Vermutung und mit der Formel von E i n s t e i n die Atomwärmen aller untersuchten Stoffe, auch z. B. des Bleis, das noch bei der Temperatur der flüssigen Luft nahe dem Gesetz von D u l o n g und P e t i t gehorcht und dessen Atomwärme noch D e w a r (1905) bis zu den tiefsten Temperaturen als unveränderlich ansah, bei sehr tiefen Temperaturen — die Messungen wurden bis zur Temperatur des unter vermindertem Druck siedenden Wasserstoffs, d. h. bis zu 18—20° absolut fortgeführt — bei hinreichender Abkühlung bis zu sehr kleinen Werten abfallen; eine quantitative Uebereinstimmung mit Formel (6) war jedoch nicht vorhanden, wie folgende Tabelle zeigen mag:

Kupfer;  $\beta v = 240$ .

T	Atomwärmen	
	beobachtet	berechnet
88	3,38	3,31
33,4	0,538	0,234
22,5	0,223	0,023

Beim Chlorkalium und anderen Salzen, bei denen sich mittels der R u b e n s c h e n Reststrahlen optisch die Schwingungszahlen der Atome (Ionen) nachweisen lassen, lieferte die Formel von E i n s t e i n ebenfalls nur den ungefähren Habitus der Kurve (vgl. berechnet I):

<sup>1)</sup> Ann. d. Physik [4] 36. 49 (1911).

<sup>2)</sup> N e r n s t, Ibid. [4] 36. 395 (1911).

<sup>3)</sup> Eine Zusammenstellung der Methoden und ihrer Ergebnisse findet sich N e r n s t, Grundlagen des neuen Wärmesatzes. (Halle 1918, bei Knapp.) Vgl. ferner Th. E s t r e i c h e r, Kalorimetrie der tiefen Temperaturen. (1914 bei Enke.)



$KCl$ ;  $\beta v = 218$   
(nach Rubens und Hollnagel).

$T$	Atomwärmen		
	beobachtet	berechnet I	berechnet II
331	6,16	5,90	6,06
86	4,36	3,54	4,43
52,8	2,80	1,70	2,97
30,1	0,98	0,235	1,23
22,8	0,58	0,039	0,61

In der Fig. 21 S. 269 sieht man entsprechend deutlich, daß die hier dünn gezeichneten nach Gleichung (6) berechneten Kurven die beobachteten schneiden, indem sie viel zu schnell abfallen.

**Weitere Formeln zur Berechnung der Atomwärmen.** Nachdem somit als festgestellt angesehen werden konnte, daß die Quantentheorie in der bisherigen Fassung wohl in vortrefflicher Weise im allgemeinen das absonderliche Verhalten des Energieinhalts fester Stoffe zu erklären vermag, schien es F. A. Lindemann und mir notwendig, nach einer geeigneten Modifikation der Einsteinschen Formel zu suchen. Durch Probieren fanden wir<sup>1)</sup>, daß die Formel

$$\frac{dW}{dT} = C_v = \frac{3}{2} R \frac{\left(\frac{\beta v}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta v}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta v}{T}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta v}{2T}\right)^2 e^{\frac{\beta v}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta v}{2T}} - 1\right)^2} \quad (7)$$

allen Ansprüchen genügt; sie gibt nicht nur den Verlauf der spezifischen Wärme vollkommen wieder, sondern es sind dort, wo man es kontrollieren kann, die optisch gemessenen Schwingungszahlen identisch mit denen, die der beobachtete Verlauf der Atomwärmen verlangt. In der Fig. 21 S. 269 sind die nach Gleichung (7) berechneten Kurven stark ausgezogen; man erkennt, daß sie sich in die beobachteten Kurven vortrefflich einreihen. In der  $KCl$ -Tabelle sind unter „berechnet II“ die nach Formel (7) unter Verwendung des Rubensschen  $v$ -Wertes berechneten Atomwärmen verzeichnet, die, wenn man bedenkt, daß lediglich aus optischen Messungen und aus der Gaskonstante die berechneten Zahlen erhalten sind, in der Tat die Beobachtungen vortrefflich wiedergeben.

Es sei noch hervorgehoben, daß die Formel (7) insofern keinen Rückschritt gegen die ursprüngliche Einsteinsche Formel bedeutet, als sie ebenfalls nur eine einzige individuelle Konstante enthält, was für ihre praktische Bedeutung natürlich wichtig ist.

Da die obige Formel die Atomwärmen bei konstantem Volumen liefert, so muß für eine genaue experimentelle Prüfung die Umrechnung auf konstanten Druck erfolgen, die bekanntlich der zweite Wärmesatz ermöglicht (S. 268). Führt man ferner noch eine von Grüneisen (vgl.

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1911, S. 347.

weiter unten) gefundene Beziehung ein, wonach der thermische Ausdehnungskoeffizient der Atomwärme proportional gesetzt werden darf, so findet man<sup>1)</sup>

$$C_p = C_v + C_p^2 T A, \dots \dots \dots (8)$$

worin  $A$  eine individuelle Konstante bedeutet, die aus Kompressibilität und Wärmeausdehnung, gemessen bei einer beliebigen Temperatur, abgeleitet werden kann.

Die Formel (7), obwohl sie die Beobachtungen, wenigstens bei regulär kristallisierenden Stoffen, gut wiedergibt, entbehrte einer theoretischen Begründung; es war daher ein großer Fortschritt, als es Debye<sup>2)</sup> gelang, veranlaßt durch die von mir nachgewiesene Ungültigkeit der Einstein'schen Gleichung, auf Grund einer neuen Auffassung der Wärmebewegung in festen Körpern zu einer Gleichung zu gelangen, die die Beobachtungen bei sehr tiefen Temperaturen noch besser, bei höheren Temperaturen ebensogut wiedergibt, als die Formel von Lindemann und mir.

Debye faßt den festen Körper als ein Kontinuum auf, was gestattet ist, wenn die Wärmeschwingungen (Wärmewellen) groß sind im Vergleich zu dem Abstand der Atome. Einem Ansatz folgend, wie er in der Strahlungstheorie gemacht wird, setzt er die Zahl der Schwingungen in einem festen Körper

$$dz = A v^2 dv.$$

Da nach dem Gesetze der gleichen Energieverteilung jede Schwingung den Energieinhalt  $\frac{RT}{N_0}$  haben und ferner das Gesetz von Dulong und Petit erfüllt sein muß, so wird

$$E = 3RT = \frac{RTA}{N_0} \int_0^v v^2 dv = \frac{RT}{N_0} A \frac{v^3}{3},$$

und es folgt somit

$$A = \frac{9N_0}{v^3}.$$

Diese Gleichungen gelten aber nur für höhere Temperaturen; bei tieferen Temperaturen muß, um die Wärmebewegung mit der Planck'schen Strahlungsformel in Einklang zu bringen, genau wie oben, anstatt

$$3RT$$

der Energieinhalt

$$3R \frac{\beta v}{e^{\frac{\beta v}{T}} - 1}$$

<sup>1)</sup> Nernst und Lindemann, Zeitschr. f. Elektrochem. 1911, S. 817. — Einfacher noch läßt sich  $A$  ermitteln, indem man bei hinreichend hohen Temperaturen  $C_p = 5,955 + C_p^2 T A$  setzt, welche Gleichung für Temperaturen gilt, in denen  $C_p$  den Wert  $3R$  praktisch erreicht hat.

<sup>2)</sup> Ann. d. Physik [4] 39. 789 (1912); vgl. auch Born und von Karman, Physik. Zeitschr. 14. 65 (1913).

eingeführt werden, und es folgt so

$$E = \frac{R}{N_0} A \int_0^{\nu} \nu^2 \frac{\beta \nu}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1} d\nu$$

oder mit Hilfe des oben festgelegten Wertes für  $A$

$$E = \frac{9R}{\nu^3} \int_0^{\nu} \nu^2 \frac{\beta \nu}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1} d\nu.$$

Die in den obigen Integrationen eingeführte obere Grenze der Integration bedeutet die höchste Schwingungszahl, die der feste Körper zu liefern vermag; atomistisch ist dieser Wert offenbar als Eigenschwingung der Atome (oder wenigstens als eine damit kommensurable Größe) zu deuten.

Der zuletzt gewonnene Ausdruck läßt sich leicht umformen

$$E = 9RT \left( \frac{T}{\beta \nu} \right)^3 \int_0^{\frac{\beta \nu}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \dots \dots \dots (9)$$

Die numerische Auswertung von  $E$  oder von

$$C_v = \frac{dE}{dT}$$

bietet keine Schwierigkeiten<sup>1)</sup>.

Die Formel von Debye unterscheidet sich, sehr tiefe Temperaturen, d. h. sehr große Werte von  $\frac{\beta \nu}{T}$  ausgenommen, wenig von der von Nernst und Lindemann; in der folgenden Tabelle sind die  $C_v$ -Werte angegeben, wie sie sich nach Einstein (I), nach der modifizierten Strahlungsformel von Wulff und mir (II), nach Nernst und Lindemann (III) und nach Debye (IV) ergeben:

$\frac{\beta \nu}{T}$	I	II	III	IV
0	5,955	5,955	5,955	5,955
1,0	5,48	5,47	5,66	5,670
5,0	1,02	1,08	2,32	2,198
10,0	0,027	0,027	0,521	0,452
20,0	0,000	0,000	0,014	0,058

Als Beispiel dafür, wie gut die Formel von Debye die Messungen wiedergibt, seien einige Beobachtungen am Diamant zusammengestellt:

<sup>1)</sup> Wegen der Funktionen von Einstein, Nernst und Lindemann vgl. die Tabellen in Pollitzer, Nernstsches Wärmetheorem (Stuttgart 1912 bei Enke), wegen derjenigen von Debye außer seiner oben erwähnten Arbeit noch Nernst und Lindemann, Sitzungsber. d. preuß. Akad. vom 12. Dez. 1912 und ferner die S. 274 erwähnte Monographie des Verfassers.

Diamant; $\beta v = 1860$ .				
$T$	$C_v$ ber.	$C_p$ ber.	$C_p$ beob.	Beobachter
30	0,000	0,000	0,00	Nernst
88	0,05	0,05	0,03	„
205	0,61	0,61	0,62	„
220	0,74	0,74	0,72	„
232	0,84	0,84	0,86	Koref
284	1,32	1,32	1,35	Weber
413	2,59	2,61	2,66	„
1169	5,27	5,49	5,45	„

Ihrer ganzen Herleitung nach kann aber auch die Formel von Debye bestenfalls nur eine gute Annäherung sein, wenigstens in den Gebieten, in denen man den Körper nicht streng als Kontinuum auffassen darf. Je tiefer die Temperatur ist, um so eher wird dies gestattet sein, weil die Wellenlänge der Wärmewellen hier immer größer wird. Nun liefert die Formel von Debye aber gerade bei tiefen Temperaturen ein sehr einfaches interessantes Ergebnis; es wird nämlich, wie leicht aus (9) abzuleiten, für große Werte von  $\frac{\beta v}{T}$

$$E = a T^4, \quad C_v = 4 a T^3, \quad a = \frac{3}{5} \pi^4 \frac{R}{(\beta v)^3} \quad \dots \quad (10)$$

Somit muß es bei allen festen Körpern ein Gebiet vom absoluten Nullpunkt an geben, innerhalb dessen die Atomwärmen — bei tiefen Temperaturen fallen  $C_v$  und  $C_p$  zusammen — der dritten Potenz der absoluten Temperatur proportional sind.

Die Erfahrung hat diesen Schluß überall bestätigt, wie die Messungen des Verfassers, Euckens und von K. Onnes und Keesom bewiesen haben; z. B. gilt für Aluminium<sup>1)</sup>:

$T$	$C_v$	$4 a T^3$
19,1	0,066	0,059
23,6	0,110	0,110
27,2	0,162	0,169
33,5	0,301	0,316
37,1	0,396	0,429
41,9	0,597	0,616

Für die Thermodynamik ist dieser Satz von Debye von größter Bedeutung, wie im letzten Buche gezeigt werden wird.

Abgesehen vom  $T^3$ -Gebiet, das für jeden festen Körper existieren muß, gilt die Formel von Debye meistens nur für regulär kristallisierende Elemente; wenn der Kristall untereinander fest gebundene Atomgruppen enthält, so wird auf diese die ursprüngliche Gleichung von Einstein Anwendung finden, während für die Gesamtschwingung der betreffenden Gruppen die Formel von Debye gelten muß.

<sup>1)</sup> Nernst und Schwers, Sitzungsber. Preuß. Akad. d. Wissensch. vom 19. Febr. 1914.

Es empfiehlt sich daher, die mittleren Atomwärmen in solchen Fällen durch Formeln zu berechnen, die sich aus der Summe von Debye- und Einstein-Funktionen kombinieren lassen. Solche Formeln sind mindestens als gute Interpolationsformeln brauchbar; vgl. darüber Nernst, Göttinger Vorträge 1913, S. 79 ff. (Leipzig, bei Teubner). — Ueber die wichtigen, in diesem Abschnitt behandelten theoretischen Fragen hat E. Schrödinger (Physik. Zeitschr. 20, 420, 450, 474, 497, 503 [1919]) eine erschöpfende kritische Uebersicht mit vielen neuen Anregungen gegeben, auf die zur Ergänzung des vorstehenden in erster Linie hingewiesen sei.

**Schmelzpunkt.** Lindemann<sup>1)</sup> hat die Annahme gemacht, daß der Schmelzpunkt dadurch bedingt wird, daß die Schwingungen der Atome um ihre Ruhelage kommensurabel mit ihrem Abstände werden, indem der Zusammenstoß der um ihre Ruhelage schwingenden Atome es ist, der das Gefüge des Kristalls zerstört.

Indem wir  $r_0$  gleich dem Radius des Schwingungskreises beim Schmelzpunkt  $T_s$  und ferner nach dem früheren

$$u = 2 \pi r_0 v$$

setzen, folgt sofort für die mittlere Energie eines Atoms

$$m u^2 = m 4 \pi^2 r_0^2 v^2.$$

Andererseits gilt nach Formel (5) S. 272 für die gleiche Größe

$$m u^2 = \frac{3 R}{N_0} \frac{\beta v}{e^{\frac{\beta v}{T_s}} - 1}.$$

Beachten wir noch, daß beim Schmelzpunkt das Gesetz von Dulong und Petit stets bereits so nahe erfüllt ist, daß  $\frac{\beta v}{T}$  klein gegen 1 wird, so vereinfacht sich obige Gleichung zu

$$m u^2 = \frac{3 R}{N_0} T_s$$

und es wird somit

$$4 \pi^2 m r_0^2 v^2 = \frac{3 R}{N_0} T_s,$$

oder es wird  $v$  proportional

$$\sqrt{\frac{T_s}{m r_0^2}}.$$

Setzen wir noch das Atomvolum  $V$  der festen Körper proportional der dritten Potenz des mittleren Abstandes  $r_0$  der Atome voneinander, so wird  $v$  proportional

$$\sqrt{\frac{T_s}{m V^{2/3}}}.$$

Die folgende Tabelle enthält schließlich die Prüfung der Formel von Lindemann, in welcher für  $m$  das Atomgewicht  $a$  eingeführt ist,

$$v = 2,80 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_s}{a V^{2/3}}}$$

<sup>1)</sup> Physik. Zeitschr. 11. 609 (1910); Dissertation Berlin 1911.

im Vergleich zu den nach Formel (5) ermittelten Schwingungszahlen:

	$a$	$T_s$	$V$	$\nu$ berechnet	$\nu$ beobachtet
	$\frac{7}{2}$				
<i>Al</i>	23,1	930	10,0	$7,6 \cdot 10^{12}$	$8,3 \cdot 10^{12}$
<i>Cu</i>	63,6	1357	7,1	$6,8 \cdot 10^{12}$	$6,6 \cdot 10^{12}$
<i>Zn</i>	65,4	692	9,2	$4,4 \cdot 10^{12}$	$4,8 \cdot 10^{12}$
<i>Ag</i>	107,9	1234	10,3	$4,4 \cdot 10^{12}$	$4,5 \cdot 10^{12}$
<i>Pb</i>	206,9	600	18,3	$1,8 \cdot 10^{12}$	$1,9 \cdot 10^{12}$
Diamant	12,0	3600(?)	3,4	$32,5 \cdot 10^{12}$	$40 \cdot 10^{12}$
<i>J</i>	127	386	25,7	$1,7 \cdot 10^{12}$	$2,0 \cdot 10^{12}$
<i>NaCl</i>	29,2	1083	13,5	$7,2 \cdot 10^{12}$	$5,9 \cdot 10^{12}$
<i>KCl</i>	37,2	1051	18,9	$5,6 \cdot 10^{12}$	$4,5 \cdot 10^{12}$

Die Lindemannsche Formel erklärt in sehr anschaulicher Weise das Verhalten der Elemente gegenüber dem Gesetz von Dulong und Petit. Die Ausnahmestellung, die in erster Linie Diamant (bzw. Graphit), ferner auch Bor und Silicium besitzen, wird nunmehr dadurch verständlich, daß diese Stoffe niedriges Atomgewicht mit sehr hohem Schmelzpunkte vereinigen. Lithium gehorcht bei Zimmertemperatur trotz seines kleinen Atomgewichts diesem Gesetz, weil es einen niedrigen Schmelzpunkt besitzt. Auf der anderen Seite folgen Blei und Jod bis zu sehr tiefen Temperaturen dem Gesetze, weil hier sehr hohes Atomgewicht mit ziemlich niedrigem Schmelzpunkt und hohem Atomvolumen sich vereinigen. Die praktische Bedeutung der Lindemannschen Formel besteht ferner darin, daß sie aus der Messung sehr bequem zugänglichen Daten bei Elementen und auch, wie Koref<sup>1)</sup> gezeigt hat, bei einfacheren Verbindungen den Gang der spezifischen Wärme bis zu den tiefsten Temperaturen recht sicher zu berechnen gestattet.

Es ist nicht ohne Interesse darauf hinzuweisen, daß man unabhängig von jeder optischen Messung die Quantenhypothese vollständig aus Messungen der spezifischen Wärme und aus dem Atomgewichte, dem Schmelzpunkte und dem Atomvolumen der Elemente hätte ableiten können. Doch ist kein Zweifel, daß die optische Bestimmung der Schwingungszahl bei weitem die sicherste ist, und es scheint daher sehr erwünscht, die Methoden hierzu möglichst zu verfeinern und auf möglichst viele Fälle anzuwenden. Allerdings versagt diese Methode, wenn wir es, wie z. B. beim Diamant, mit unelektrischen Atomen zu tun haben.

**Elastizität.** Die Kräfte, welche ein Atom bei seiner Entfernung aus der Ruhelage in letztere zurückzubringen suchen und die wir, gleichgültig wie das zwischen den Atomen wirkende, wenn nur stetige, Kraftgesetz beschaffen ist, für kleine Verschiebungen aus der Ruhelage jedenfalls dieser Verschiebung proportional setzen dürfen, bestimmen nicht nur den oben so viel benutzten fundamentalen Begriff der Schwingungszahl  $\nu$ , sondern sind maßgebend offenbar auch für das ganze Verhalten fester Körper. Insbesondere ist zu erwarten, daß diese Kräfte auch die elastischen Eigenschaften der festen Körper bedingen.

Sutherland<sup>2)</sup> vermutete bereits richtig, daß longitudinale Wellen,

<sup>1)</sup> Physik. Zeitschr. 13, 183 (1912).

<sup>2)</sup> Phil. Mag. (6) 20. 657 (1910).

deren halbe Wellenlänge  $\frac{\lambda}{2}$  von der Größenordnung des mittleren Abstandes  $\delta$  der Atome ist, eine Schwingungszahl

$$\nu = \frac{2v}{\lambda} \approx \frac{v}{\delta},$$

worin  $v$  die Schallgeschwindigkeit in dem betreffenden Körper ist, besitzen. Genauer wurde der Zusammenhang zwischen der Kompressibilität und der Schwingungszahl durch von Madelung<sup>1)</sup> und später von Einstein<sup>2)</sup> angestellte Betrachtungen zu ermitteln gesucht. Beide Autoren machen die Annahme, daß nur die Nachbaratome aufeinander einwirken; eine Voraussetzung, die freilich diskutabel ist. Nimmt man an, daß die Atome in der dichtesten Packung gelagert sind, so findet unter diesen Voraussetzungen F. A. Lindemann

$$\nu = 3,58 \cdot 10^7 a^{-1/3} \rho^{-1/6} \kappa^{-1/3}$$

( $a$  Atomgewicht,  $\rho$  Dichte,  $\kappa$  Kompressibilität); Einstein fand unter Annahme kubischer Lagerung als Zahlenfaktor den nahe stehenden Wert  $2,77 \cdot 10^7$ .

	$a$	$\rho$	$\kappa \cdot 10^{12}$	$\nu$ ber. $\cdot 10^{12}$	$\nu$ beob. $\cdot 10^{12}$
<i>Al</i>	27,1	2,6	1,4	8,15	8,3
<i>Cu</i>	63,6	8,9	0,75	7,08	6,6
<i>Ag</i>	108	10,5	0,98	5,02	4,5
<i>Pb</i>	207	11,4	2,4	2,71	1,9

Als „einatomig“ im Sinne der obigen Betrachtungen wird man solche Stoffe ansehen dürfen, die der Formel (7) S. 275 oder (9) S. 277 mit nur einem  $\nu$ -Wert gehorchen<sup>3)</sup>. Die Uebereinstimmung ist der Größenordnung nach gut.

Die obenstehende Gleichung ist nur eine grobe Näherungsformel; sehr viel weiter führt die Theorie von Debye, nach welcher im Gebiet des  $T^4$ -Gesetzes für den Energieinhalt nach S. 278 gilt

$$E = \frac{3}{5} \pi^4 \frac{R}{(\zeta \nu)^3} T^4;$$

andererseits gilt allgemein für einen festen elastisch-isotropen Körper

$$E = 1,0823 \frac{48 \pi \hbar}{v^3} \left( \frac{RT}{N_0 \hbar} \right)^4 \cdot z,$$

worin der Zahlenfaktor  $z$  für den Lichtäther den Wert 1, für einen festen Körper den Wert 1,5 hat. Der Zahlenfaktor 1,0823 würde sich ändern, wenn die Plancksche Strahlungsformel einer Korrektur bedürfte. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $v$  der Wellen ist beim Lichtäther natürlich

<sup>1)</sup> Physik. Zeitschr. 11. 898 (1910).

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys. [4] 34. 170 (1911).

<sup>3)</sup> Nach einer Bemerkung von F. A. Lindemann (Conseil Solvay 1911) wären dies die im regulären System kristallisierenden Stoffe.

die Lichtgeschwindigkeit, bei einem festen Körper ist die „mittlere“ Schallgeschwindigkeit einzusetzen ( $\frac{3}{v^3} = \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3}$ ,  $v_l$  und  $v_t$  longitudinale und transversale Schallgeschwindigkeit). Wegen der Prüfung dieser Formel vgl. die Untersuchung von A. Eucken<sup>1)</sup>. Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Formeln nur für sehr tiefe Temperaturen und nur für wirklich elastisch-isotrope Körper (z. B. nicht für die gewöhnlichen Metalle, die ein Aggregat von Mikrokristallen sind) gelten, liefert die Kombination der beiden obigen Gleichungen wohl die genaueste  $\nu$ -Bestimmung.

Sehr merkwürdig und offenbar von prinzipieller Bedeutung für die künftige Fortbildung der Theorie fester Körper ist die von A. Eucken gemachte Beobachtung, daß die Wärmeleitung kristallisierter Stoffe bei tiefen Temperaturen sehr groß wird (Ann. d. Phys. [4] 34, S. 185, 1911); Bergkristall leitet bei 20° abs. etwa halb so gut wie Kupfer bei Zimmertemperatur. Amorphe feste Stoffe besitzen auch bei tiefen Temperaturen nur eine viel kleinere Wärmeleitung. Offenbar handelt es sich hier um ein Resonanzphänomen, wenn wir auch über die Natur der Wärmeleitung bei Temperaturen, bei denen Atomwärme und somit auch Energieinhalt sehr klein geworden sind, uns zurzeit keine nähere Vorstellung bilden können. Nur bei Kristallen wird durch Temperaturerniedrigung der Synchronismus der Atomschwingungen erhöht, nicht bei amorphen Körpern; neuere optische Messungen von Rubens und Hertz (Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. vom März 1912) haben diese Auffassung bestätigt.

**Weitere Methoden zur Bestimmung der Schwingungszahl der Atome.** Im vorstehenden haben wir bereits vier unabhängige Methoden zur Bestimmung der Schwingungszahl  $\nu$  kennen gelernt, die natürlich nur auf Elemente einfacher Konstitution, bei denen man von einer bestimmten Schwingungszahl des Atoms sprechen darf, anwendbar sind: 1. Atomwärme, 2. Reststrahlen, 3. Schmelzpunkt, 4. Kompressibilität.

Eine fünfte Methode wurde vom Verfasser (1911) und kurz darauf unabhängig von K. Onnes gefunden und zwar beruht sie auf der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle. Der Widerstand der Metalle sinkt bei tiefen Temperaturen auf sehr kleine Werte; es zeigt sich nun, daß dieser Abfall um so schneller erfolgt, je größer der  $\nu$ -Wert des betreffenden Metalles ist, wie insbesondere die Messungen und die Zusammenstellung von H. Schimank<sup>2)</sup> beweisen. Mit anderen Worten, der Temperaturkoeffizient des galvanischen Widerstands beträgt für die reinen Metalle bei höheren Temperaturen ca. 0,004 (bezogen auf den Widerstand beim Eispunkt); bei tieferen Temperaturen konvergiert er gegen sehr kleine Werte, und zwar um so früher, je größer der  $\nu$ -Wert ist, so daß eine offene Analogie zur Regel von Dulong und Petit und ihren Abweichungen hier vorliegt. Der Widerstand selber ist demnach ein ungefährtes Maß des Energieinhalts. Die theoretische Erklärung dieses auffallenden Parallelismus läßt sich noch nicht sicher geben, weil wir noch keine eingehende Theorie der galvanischen Leitfähigkeit besitzen (vgl. auch Kap. 11 dieses Buches).

<sup>1)</sup> Verhandl. d. Physik. Gesellsch. 15. 571 (1913).

<sup>2)</sup> Ann. d. Physik 45. 706 (1914); Ibid. 46. 176 (1915).



Eine sechste Methode verdanken wir E. Grüneisen<sup>1)</sup>; bezeichnet  $v$  das Volumen eines  $g$ -Atoms, so findet er für tiefe Temperaturen

$$\frac{dv}{dT} = \alpha C_p,$$

worin  $\alpha$  für einen gegebenen Stoff eine Konstante ist, die er zu

$$\alpha = z \kappa$$

( $\kappa$  Kompressibilität) ermittelt;  $z$  ist ein nicht näher bestimmter Zahlenfaktor. Durch Vergleich mit der S. 281 gefundenen Gleichung und nach empirischer Ermittlung des Zahlenfaktors folgt schließlich für kleine  $T$

$$v = 2,91 \cdot 10^{11} \sqrt{\frac{1}{\alpha v_0} \left( \frac{C_p}{v} \frac{dv}{dT} \right)}$$

In der folgenden Tabelle sind einige Anwendungen dieser Gleichung verzeichnet;  $C_p$  und  $\frac{1}{v} \frac{dv}{dT}$  müssen bei gleichen und zwar möglichst tiefen Temperaturen gewählt werden. Unter I befinden sich die nach obiger Formel berechneten, unter II die aus den Atomwärmern gefundenen Werte von  $\beta v$ .

	$\beta v$			$\beta v$	
	I	II		I	II
Diamant	1860	1940	<i>Pd</i>	284	—
<i>Mg</i>	336	—	<i>Ag</i>	210	222
<i>Al</i>	374	405	<i>Ir</i>	282	—
<i>Fe</i>	413	—	<i>Pt</i>	233	220
<i>Cu</i>	325	320	<i>An</i>	180	—
<i>Rh</i>	336	—	<i>Pb</i>	105	92

Es ist in neuerer Zeit vielfach der Versuch gemacht worden, eine Zustandsgleichung des festen Aggregatzustandes, wenn auch zunächst nur für den einfachen Fall einatomiger Elemente, d. h. von Elementen mit einem einzigen wohldefinierten  $v$ -Wert, zu entwickeln. Vgl. darüber G. Mie, Ann. d. Physik [4] 11. 657 (1903); E. Grüneisen, Ibid. 39. 257 (1912); R a t n o w s k y, Ibid. 38. 637 (1912). In der letzteren Arbeit findet sich auch eine eingehendere Berücksichtigung der Quantentheorie. In allen diesen Betrachtungen wird angenommen, daß anziehende und abstoßende Kräfte zwischen den Atomen wirken, von denen die letzteren rascher mit der Entfernung abnehmen. Man ist auf diesem Wege zur Erkenntnis einiger wichtiger Gesetzmäßigkeiten gelangt, wie zum Teil oben schon dargelegt wurde.

Derartige Betrachtungen unterliegen meines Erachtens größtenteils zwei Einwänden: 1. Ein der Potentialtheorie entnommener Ansatz gilt nur für den absoluten Nullpunkt, seine Verwendung bei endlichen Temperaturen setzt die Kenntnis der Wärmekapazitäten vor und nach der

<sup>1)</sup> Ann. d. Physik [4] 39. 257 (1912).

betrachteten Veränderung voraus, über die man in der Regel nicht verfügt; vgl. auch S. 251. 2. Es war bisher nicht möglich, aus einem der benutzten Kraftgesetze die Kristallstruktur abzuleiten und, solange dies Kardinalproblem nicht gelöst ist, dürften die gewonnenen Resultate einigermaßen in der Luft schweben. — Wir werden im Kap. 5 dieses Buches sehen, daß die Kräfte, welche die Atome eines festen Körpers zusammenhalten, identisch mit den chemischen Valenzkräften sind; hier liegt offenbar der Ausgangspunkt für jede künftige Theorie des festen Aggregatzustandes.

In ein neues Stadium sind diese Betrachtungen durch die Erkenntnis gelangt, die nach den am Schluß dieses Kapitels geschilderten Methoden gewonnen wurde und wonach in den Salzen die geladenen elektrochemischen Radikale die Bausteine des Kristalls bilden. Man hat geglaubt, infolgedessen den Nachdruck auf die gewöhnlichen elektrostatischen Kräfte legen zu müssen, meines Erachtens ohne hinreichende Begründung; denn z. B. die Atome des Diamants sind sogar äußerst fest aneinander gebunden, ohne daß hier optisch eine polare Ladung nachzuweisen wäre. Im nächstfolgenden Kapitel werden wir auf diese Fragen zurückkommen.

**Gegenwärtiger Stand des Gesetzes von Dulong und Petit.** Selbst in neueren Lehrbüchern findet man noch häufig Elemente wie Kohlenstoff und Bor als Ausnahmen dieses Gesetzes verzeichnet; dies ist eine durch unsere neueren Arbeiten vollkommen überholte, sachlich verkehrte Darstellungsweise.

Alle Elemente (und alle Verbindungen) weichen vom Dulong-Petitschen (bzw. vom Kopp-Neumannschen) Gesetz in der Weise ab, daß bei hinreichend niedriger Temperatur die Atomwärme nicht nur unter den Normalwert 6,4 bei höheren Temperaturen sinkt, sondern sogar gegen Null konvergiert. Diamant z. B. bildet also keine Ausnahme, sondern folgt lediglich genau wie die anderen festen Stoffe den Forderungen der Quantentheorie, nur daß wegen des hohen  $\nu$ -Wertes Diamant schon bei Zimmertemperatur eine weit unter dem Normalwert liegende Atomwärme aufweist, während die meisten anderen Stoffe in diesem Temperaturgebiet bereits die normale Atomwärme angenommen haben.

Aber auch die Gründe, aus denen z. B. Diamant einen hohen  $\nu$ -Wert besitzt und somit früher in seiner Atomwärme abfällt, müssen als in jeder Beziehung aufgeklärt angesehen werden, da wir doch in den vorhergehenden Abschnitten zahlreiche Methoden kennen gelernt haben, um den  $\nu$ -Wert wenigstens angenähert zu bestimmen. Speziell der hohe Schmelzpunkt, ferner die äußerst kleine Kompressibilität, die ungewöhnlich hohe Wärmeleitung, beim Graphit der kleine Temperaturkoeffizient der galvanischen Leitfähigkeit würden uns nicht nur die Abweichung vom Dulong-Petitschen Gesetz bei Zimmertemperatur vorhersehen, sondern sogar mit ziemlicher Genauigkeit quantitativ berechnen lassen, wenn uns etwa das Verhalten der Atomwärme des festen Kohlenstoffs unbekannt wäre.

Man kann gegenwärtig sogar noch einen Schritt weiter gehen und

ebenso, wie man das Gesetz von *Avogadro* nach eingehender Kenntnis seines exakten Gültigkeitsgebiets zu Präzisionsbestimmungen des Molekulargewichts benutzt hat, so auch das durch die Quantentheorie revidierte Gesetz von *Dulong* und *Petit* zu genauen Atomgewichtsbestimmungen verwenden. Freilich liegen hier noch manche Schwierigkeiten vor, doch konnten *Lindemann* und *Verfasser*<sup>1)</sup> beim Silber nachweisen, daß eine genaue Atomgewichtsbestimmung auf physikalisch-chemischem Wege hier bereits möglich ist.

**Anwendungen der Quantentheorie auf die spezifische Wärme der Gase.** In den Gasmolekülen sind die Atome untereinander gebunden, ähnlich wie die Atome im Kristallverbande und sogar höchstwahrscheinlich durch Kräfte analoger Art. Es war daher vorherzusehen, daß die Quantentheorie auch neue Gesichtspunkte für die spezifische Wärme der Gase liefern würde; diese Annahme hat sich nicht nur bestätigt, sondern es haben sich dabei auch ganz neuartige Anwendungen der Quantentheorie ergeben, die ihrerseits wieder zu Experimentaluntersuchungen von sehr merkwürdigen Ergebnissen führten.

Es ist natürlich auch hier einfacher, derartigen Betrachtungen  $C_v$ , nicht  $C_p$ , zugrunde zu legen, um nicht unnötig die äußere Arbeit bei der Erwärmung berücksichtigen zu müssen; übrigens ist nach S. 52 die Reduktion von  $C_p$  auf  $C_v$  für ideale Gase durch die einfache Formel

$$C_p - C_v = R = 1,985 \text{ cal.}$$

gegeben. Zur allgemeinen Uebersicht sind in der nachfolgenden Tabelle die Werte zusammengestellt, die in meinem Laboratorium von *Pier* und seinen Nachfolgern (S. 53) gefunden wurden und die durch die Messungen von *Regnault*, *E. Wiedemann*, *Strecker*, *Holborn*, *v. Henning* u. a. ergänzt worden sind.

 $C_v$ -Werte.

Gas	Wert für starre Moleküle	Celsiustemperatur					
		0°	100°	300°	500°	1200°	2000°
<i>A</i>	2,978	2,98	2,98	2,98	2,98	3,0	3,0
<i>H<sub>2</sub></i>	4,963	4,75	4,78	5,02	5,20	5,8	6,5
<i>N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, HCl</i>	4,963	4,90	4,93	5,17	5,35	5,75	6,22
<i>CO</i>							
<i>Cl<sub>2</sub></i>	4,963	5,85	5,88	6,12	6,30	5,94	6,38
<i>H<sub>2</sub>O</i>	5,955	5,93	5,97	6,45	6,95	8,6	12,1
<i>CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub></i>	5,955	6,80	7,43	8,53	9,43	11,1	11,5
<i>NH<sub>3</sub></i>	5,955	6,62	6,82	7,41	8,52	—	—
<i>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O</i>	5,955	ca. 32	32,6	41,6	—	—	—

Zunächst ist klar, daß die Energie der inneren Schwingungen bei tieferen Temperaturen wird verschwinden müssen, genau wie bei festen Körpern, und daß daher  $C_v$  gegen 4,963 bei zweiatomigen bzw. 5,955 bei drei- und mehratomigen Molekülen wird konvergieren müssen (vgl. S. 217);

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 17. 826 (1911).

sämtliche Messungen deuten hierauf hin, wenn auch bei höheratomigen Gasen dieser Grenzwert meistens bisher nicht erreicht wurde. Einatomige Gase behalten (vgl. z. B. Argon) bis zu den höchsten bisher gemessenen Temperaturen den Normalwert ( $= \frac{3}{2} R$ ).

Ein neues Moment, im Gegensatz zu den festen Körpern, ist bei Gasen die Rotationsenergie; wie ich 1911 zeigte<sup>1)</sup>, muß bei tiefen Temperaturen auch letztere, weil mit den Strahlungsgesetzen nicht verträglich, verschwinden und ich wies schon damals darauf hin, daß, wie in obiger Tabelle ersichtlich, Wasserstoff bereits bei Zimmertemperatur eine kleinere Molekularwärme besitzt als zweiatomige Molekülen nach der Theorie der Freiheitsgrade zukommen müßte. Die Messung von  $C_v$  bei tiefen Temperaturen, die A. E u c k e n<sup>2)</sup> in meinem Institut durchführte, zeigte dann, daß schon bei ca. 80° absolut die Rotationsenergie praktisch verschwunden ist, d. h. daß bezüglich der Molekularwärme Wasserstoff sich hier wie ein einatomiges Gas verhält. Bald darauf bestätigten in der Physikalisch-technischen Reichsanstalt S c h e e l und H e u s e<sup>3)</sup> nach einer ganz anderen Methode diesen gewiß merkwürdigen, aber theoretisch vorhergesagten Befund.

Eine zuverlässige quantitative Theorie des Verlustes der Rotationsenergie ist von der Quantenhypothese bisher nicht geliefert worden, die äußerst zahlreichen theoretischen Arbeiten auf diesem Gebiete kommen zu ganz verschiedenartigen Ergebnissen und ruhen größtenteils auf so schwachen Füßen, daß ein Eingehen darauf wohl überflüssig ist. Hingegen darf als experimentell sicher gelten, daß der Abfall genau oder wenigstens angenähert so erfolgt, wie die direkte Anwendung des Strahlungsgesetzes erwarten läßt<sup>4)</sup>:

$T$	=	40	90	197	273	773	1273
$C_v$ (beob.)	=	2,98	3,25	4,38	4,83	5,15	5,60
$C_v$ (ber.)	=	2,98	3,28	4,36	4,64	5,39	5,85

Die berechneten Zahlen sind unter Benutzung des modifizierten Strahlungsgesetzes gewonnen, das auch hier erheblich besser zutrifft, als das P l a n c k s c h e. Das allen zweiatomigen Gasen zukommende, noch nicht hinreichend erklärte Ansteigen der Molekularwärme bei höheren Temperaturen ist berücksichtigt.

Bei den anderen Gasen, deren Moleküle sämtlich erheblich größere Trägheitsmomente besitzen und nach der klassischen kinetischen Theorie daher langsamer rotieren, erfolgt der Abfall bei tieferen Temperaturen, die meistens dem Experimente nicht zugänglich sein werden<sup>5)</sup>. Daß aber bei hinreichender Abkühlung alle Gase die Atomwärme einatomiger

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 17. 265 (1911).

<sup>2)</sup> Ber. d. Akad. d. Wissensch. Berlin vom Febr. 1912.

<sup>3)</sup> Ann. d. Physik 40. 473 (1913).

<sup>4)</sup> N e r n s t und W u l f, Verhandl. Deutsch. physik. Ges. 1919, S. 336.

<sup>5)</sup> Eine wohl sichere Berechnung der betreffenden Temperaturgebiete ist mit Hilfe meines Wärmesatzes möglich; vgl. darüber die Dissertation von A m é l i e L a n g e n, Zeitschr. f. Elektrochem. 25. 25 (1919).

Gase annehmen müssen, wird gegenwärtig wohl nirgends mehr bezweifelt werden.

Auch die Tatsache, daß einatomige Gase, obwohl ihre Atome an sich rotieren könnten, keine merkliche Rotationsenergie besitzen — ein Umstand, dem strenggenommen die kinetische Theorie ratlos gegenüberstand — ist jetzt ohne weiteres verständlich; es handelt sich hier um so kleine Trägheitsmomente (die übrigens im Sinne des B o h r'schen Atommodells zu berechnen oder abzuschätzen sind), daß bis zu sehr hohen Temperaturen ihre thermische Rotationsenergie zu klein ist, um einen merklichen Beitrag zur Molekularwärme zu liefern (N e r n s t 1911).

Schließlich muß auch ein einatomiges Gas, wenn wir es unter Vermeidung von Kondensation uns abgekühlt denken, bei tiefen Temperaturen seine kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung schneller verlieren, als es die ältere kinetische Theorie verlangt, weil andernfalls wiederum eine Kollision mit dem Strahlungsgesetz eintreten würde (N e r n s t<sup>1)</sup> 1911); auch hier herrscht, was die qualitative Seite der Frage anlangt, unter allen Theoretikern volle Einigkeit, nicht aber was die Art und das (natürlich sehr tief gelegene) Temperaturgebiet des Abfalls anlangt. Macht man die zunächst wohl gegebene Annahme, daß die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung nach dem gleichen Gesetz abfällt wie die Rotationsenergie, so läßt sich für alle Gase eine einfache Zustandsgleichung aufstellen:

$$p v = R \frac{\beta v}{1 - e^{-\frac{\beta v}{T}}}, \quad v = \frac{h N_0 \frac{2}{3}}{4 \pi m v \frac{2}{3}}$$

( $m$  Masse des betreffenden Moleküls oder Atoms). Schon bei sehr wenig über dem absoluten Nullpunkt gelegenen Temperaturen ( $\beta v$  beträgt, wenn  $v$  bei Normalbedingungen gemessen wird,  $\frac{0,142}{M}$ ,  $M$  = Molekulargewicht) geht obige Gleichung in

$$p v = R T$$

über. Man nennt den, in seinem Wesen noch ganz dunklen Zustand, in den alle Gase bei äußerst tiefen Temperaturen gelangen müssen, „Entartung der Gase“; es scheint, daß die tiefere Erkenntnis über diesen Zustand uns mancherlei neue Aufschlüsse über das Wesen der Materie bringen wird und schon heute können die obigen Zustandsgleichungen zu mancherlei wichtigen Schlußfolgerungen benutzt werden.

### Ermittlung der Kristallstruktur mittels Röntgenspektroskopie.

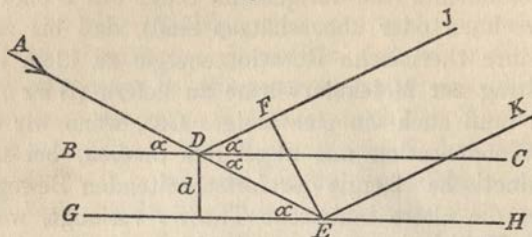
Im Jahre 1912 ersann M. v. L a u e ein neuartiges, höchst fruchtbares Verfahren, um die Röntgenstrahlen den spektroskopischen Methoden zu unterwerfen. Ausgehend von der zurzeit nirgends mehr bezweifelten Annahme, daß die Röntgenstrahlen Lichtwellen von sehr kurzer Wellenlänge sind, kommensurabel mit den Abständen der Atome im Kristall, benutzte er letzteren als Raumgitter, um, ähnlich wie es die Plangitter der ge-

<sup>1)</sup> Vgl. darüber die S. 274 erwähnte Monographie S. 166.

wöhnlichen Optik durch Beugung des Lichtes tun, die Röntgenstrahlen spektral zu zerlegen.

Eine besonders einfache, bald darauf von Bragg benutzte Anordnung zeigt Fig. 23. Ein monochromatischer Röntgenstrahl falle von *A* her unter dem Winkel  $\alpha$  auf die Oberfläche *BC* eines Kristalls, von wo

Fig. 23.



er teilweise unter dem gleichen Winkel nach *J* reflektiert wird, teilweise aber in unveränderter Richtung in das Innere dringt, um in *E* eine zweite zu *BC* parallele Gitterebene *GH* zu treffen, von der er nunmehr nach *K* reflektiert wird. Fällt man von *E* das Lot *EF* auf *DJ*, so sind die Phasen der Punkte *E* und *F* nicht mehr gleich, sondern unterscheiden sich um die Längendifferenz  $DE - DF$  der beiden Bahnen. Bezeichnen wir die Gitterkonstante, d. h. den Abstand der beiden Gitterebenen mit  $d$ , so können wir für  $DE$  setzen:  $\frac{d}{\sin \alpha}$ , und für  $DF$ :  $DE \cos 2\alpha$ , wie man aus obiger Figur ablesen kann. Wir erhalten also:

$$DE - DF = DE (1 - \cos 2\alpha) = \frac{d}{\sin \alpha} (1 - \cos 2\alpha).$$

Die Klammer ist bekanntlich gleich  $2 \sin^2 \alpha$ , so daß sich schließlich ergibt:

$$DE - DF = 2d \sin \alpha.$$

Beträgt dieser Gangunterschied ein ganzes Vielfaches  $n$  der Wellenlänge  $\lambda$ , so verstärken sich die Strahlen. Die Bedingung hierfür lautet also

$$2d \sin \alpha = n \lambda;$$

setzen wir für  $n$  der Reihe nach 1, 2, 3 ... ein, so erhalten wir ein 1. 2. 3. Reflexionsmaximum. Durch Messung des Winkels  $\alpha$  können wir somit bei bekanntem  $\lambda$  die Größe  $d$ , d. h. den Abstand der Gitterebenen ermitteln. Natürlich erhält man in Wirklichkeit nicht nur die Reflexion von der ersten und zweiten, sondern auch von einer sehr großen Anzahl dahinter liegender Ebenen, was am Resultat der Rechnung nichts ändert, aber für die Intensität des abgebeugten Lichtes sehr vorteilhaft ist.

Bei der praktischen Ausführung wird z. B. durch ein langsam laufendes Uhrwerk der passend orientierte Kristall gedreht; in der Zeit, in der der richtige Glanzwinkel  $\alpha$  sich eingestellt hat, erscheint automatisch auf der photographischen Platte eine vom abgebeugten Strahl herrührende Schwärzung.

Die Fruchtbarkeit der *Laue* schen Entdeckung liegt in drei Richtungen; es wurde zunächst das Wesen der Röntgenstrahlen vollkommen aufgeklärt, es wurde ferner das Bereich der Spektralanalyse außerordentlich weit in das Gebiet der kurzen Wellen hin erweitert und so unter anderem die Vorbedingung zu den bereits S. 207 besprochenen Arbeiten von *Moseley* geschaffen, und es wurde drittens, was uns hier besonders interessiert, die Möglichkeit einer optischen Bestimmung der Lagerung der Atome im Kristall gegeben. Man kann z. B. nach der oben skizzierten Versuchsanordnung den Abstand zweier Atomebenen („Gitterkonstante“) direkt mittels Röntgenlicht von bekannter Wellenlänge messen und somit auch sämtliche Scharen von äquidistanten Ebenen festlegen, die im Kristallgebäude vorhanden sind.

Auf die im einzelnen hier gewonnenen Resultate werden wir noch wiederholt zurückkommen.

**Literatur.** Außer den grundlegenden Experimentalarbeiten von *v. Laue*, *W. Friedrich* und *F. Knipping*; ferner später von den beiden *Bragg* (Vater und Sohn), *de Broglie* sei besonders auf die zusammenfassenden Darstellungen von *A. Sommerfeld* (vgl. S. 237), von *F. Rine*, dem wir besonders auch zahlreiche experimentelle Anwendungen der oben beschriebenen Methode auf die Lagerung der Atome im Kristallverbande verdanken (vgl. z. B. Zeitschr. anorg. Chem. 96. 317 [1916]; Naturwissensch. 1916, Heft 17 u. 18; Zentralbl. f. Mineralogie 1919, S. 161) und *A. Johnson*, Anordnung der Atome in den Kristallen, Jahrb. der Radioaktivität 14 Heft 1 (1917) hingewiesen. — Als ein Beispiel einer experimentell und theoretisch erschöpfenden Verwendung der Lauediagramme zur Klärstellung der Kristallstruktur sei die Arbeit von *E. Schiebold* über den Kalkspat (Dissertation Leipzig 1919, bei Teubner) erwähnt. — *P. Debye* und *P. Scherrer* haben eine wichtige Vereinfachung der oben beschriebenen Methode angegeben, die auf der Verwendung eines feinen Kristallpulvers beruht (Physik. Zeitschr. 17. 227 [1916]; *P. Scherrer*, Ibid. 19. 23 [1918]; *Debye* und *Scherrer*, Ibid. 19. 474 [1918]). Da die Kriställchen ganz verschiedenartig gelagert sind, so wird eine Anzahl den richtigen Glanzwinkel  $\alpha$  gegen die Richtung des Röntgenstrahls von einer bestimmten Frequenz aufweisen und so Beugungsbilder liefern. — Wegen Untersuchung komplizierterer Fälle vgl. *P. Nigli*, Physik. Zeitschr. 19. 225 (1918).

#### IV. Kapitel.

### Bestimmung des Molekulargewichts.

**Molekulargewicht gasförmiger Stoffe.** Da nach *Avogadro*s Regel (S. 214) bei gleichen Temperatur- und Druckverhältnissen die verschiedenen Gase im Liter die gleiche Anzahl Moleküle enthalten, so verhalten sich die Dichten zweier Gase wie ihre Molekulargewichte. Man pflegt die Dichte  $D$  eines Gases auf trockene atmosphärische Luft von gleicher Temperatur und gleichem Druck zu beziehen; da die Dichte der Luft bei  $0^\circ$  und Atmosphärendruck unter  $45^\circ$  Breite 0,0012932 bezogen auf Wasser von  $4^\circ$  beträgt, so würde die Dichte des betreffenden Gases unter gleichen Bedingung n

$$0,0012932 D$$

sein; da andererseits nach S. 50 ein Mol eines idealen Gases unter Normalbedingungen ein Volum von 22412 ccm erfüllt, also beim Molekulargewicht  $M$  eine Dichte von

$$\frac{M}{22412}$$

besitzt, so wird

$$M = 0,0012932 \cdot 22412 D = 28,983 D$$

oder hinreichend genau

$$M = 29,0 D.$$

Die üblichen Methoden der Gasdichtebestimmung laufen nun fast sämtlich darauf hinaus, daß man bei bekannter Temperatur und Druck die ein gemessenes Volum erfüllende Masse eines Gases, oder das von einer gewogenen Menge verdampfter Substanz erfüllte Volum oder schließlich bei gegebener Temperatur die durch Verdampfung einer bekannten Substanzmenge in einem gemessenen Volum erzeugte Druckzunahme ermittelt. Uebrigens bringt es die Praxis des Laboratoriums mit sich, daß man die Brauchbarkeit einer Methode der Dampfdichtebestimmung nicht so sehr nach dem mit ihr zu erreichenden Grad von Genauigkeit, als vielmehr nach der Einfachheit und Sicherheit der Ausführung bemißt; denn wenn durch die Elementaranalyse eines Stoffes seine Zusammensetzung gegeben ist, genügt meistens eine Genauigkeit der Dampfdichtebestimmung bis auf einige Prozente, um unter den möglichen, unter sich meist beträchtlich verschiedenen Molekulargewichten, die überhaupt in Frage kommen, das richtige auszuwählen.

**Regnaults Methode.** Zur Dichtebestimmung eines unter den gewöhnlichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes bereits gasförmigen Stoffes bediente sich *Regnault* zweier gläserner Ballons von nahe gleicher Größe, die an die beiden Arme einer empfindlichen Wage gehängt wurden. Der eine der beiden Ballons wurde einmal leerpumpt, sodann mit dem zu untersuchenden Gase von bekanntem Druck gefüllt gewogen; der zweite Ballon diente nur dazu, um die hier sehr beträchtliche Korrektur wegen des Auftriebes der Luft zu umgehen<sup>1)</sup>. Bekanntlich gelang es *Regnault* auf diesem Wege, die Dichte der permanenten Gase mit wünschenswerter Genauigkeit zu bestimmen (S. 50). Zum Gebrauch im Laboratorium kommen jedoch fast nur die für die unter gewöhnlichen Umständen flüssigen oder festen Stoffe ausgearbeiteten Methoden in Betracht. An *Regnaults* Methode erinnert am meisten

**Dumas' Methode (1827).** Ein leichter Glasballon von etwa 0,25 l Inhalt, der in eine lange dünne Spitze ausgezogen und gewogen ist, wird durch Aufsaugen nach vorhergegangener Erwärmung mit einigen Gramm der flüssigen Substanz beschickt und hierauf in ein Heizbad von konstanter und gemessener Temperatur gebracht, welche letztere über dem

<sup>1)</sup> In neuerer Zeit ist diese Methode von *Rayleigh*, *Crafts*, *Leduc*, *Morley* u. a. weiter ausgearbeitet worden; vgl. darüber z. B. *Morley*, Zeitschr. physik. Chem. 17. 87 (1895); 20. 68 u. 242 (1896).



Siedepunkte der zu vergasenden Substanz liegen muß. Nachdem gerade der Inhalt vollständig verdampft ist, schmilzt man mittels einer Stichelampe die Spitze zu. Der abgekühlte und gut gereinigte Ballon wird wiederum gewogen und hierauf durch Abbrechen seiner Spitze unter Wasser mit letzterem gefüllt; nur wenn dieses fast vollständig geschieht, also nur minimale Spuren von Luft im Ballon zurückgeblieben sind, kann der Versuch als gelungen angesehen werden. Eine Wägung des gefüllten Ballons inkl. abgebrochener Spitze (hier genügt eine annähernde Wägung) liefert seinen Inhalt.

Bedeutet  $m$  das Gewicht des mit Luft,  $m'$  dasjenige des mit Dampf,  $M$  schließlich dasjenige des mit Wasser erfüllten Ballons,  $t$  und  $b$  Temperatur und Barometerstand im Augenblick des Zuschmelzens,  $t'$  und  $b'$  dieselben Größen bei der ersten Wägung und  $\lambda$  das Gewicht eines Kubikzentimeters Luft, dem Drucke  $b'$  und der Temperatur  $t'$  entsprechend, so wird

$$D = \left( \frac{m' - m}{M - m} \frac{1}{\lambda} + 1 \right) \frac{b'}{b} \frac{1 + 0,00367 t}{1 + 0,00367 t'}$$

Da 1 ccm atmosphärischer Luft bei 0° und 760 mm Druck 0,001293 g wiegt, so berechnet sich

$$\lambda = \frac{0,001293}{1 + 0,00367 t'} \frac{b'}{760}$$

**Gay-Lussac-Hofmanns Methode** (1868). In die Leere eines Gefäßbarometers läßt man eine gewogene Menge  $m$  der in einem kleinen, mittels Glasstöpsels verschlossenen Fläschchen befindlichen Flüssigkeit aufsteigen; durch einen von dem Dampfe einer geeignet siedenden Heizflüssigkeit durchströmten Heizmantel bringt man die Barometerröhre auf genügend hohe Temperatur, so daß der Inhalt des Fläschchens sich vergast.

Aus dem von der verdampften Substanzmenge schließlich bei der Temperatur  $t$  eingenommenen Volumen  $v$  berechnet sich

$$D = \frac{m}{v} \frac{1}{\lambda},$$

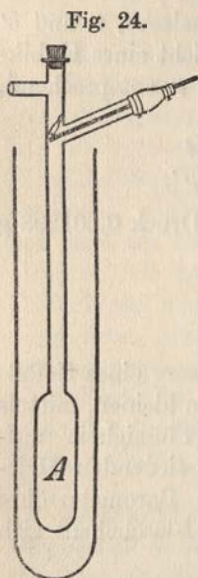
worin  $\lambda$ , das Gewicht eines Kubikzentimeters Luft unter den Druck- und Temperaturverhältnissen der verdampften Substanz, sich wiederum aus der Formel ergibt:

$$\lambda = \frac{0,001293}{1 + 0,00367 t} \frac{b - h - e}{760},$$

indem der Druck, unter welchem der im Barometer befindliche Dampf steht, gleich dem äußeren auf 0° reduzierten Barometerstand  $b$  während des Versuches ist, vermindert um die gleichfalls auf 0° reduzierte Höhe  $h$  der Quecksilbersäule, über welcher der Dampf sich befindet, und um die Dampfspannung des Quecksilbers  $e$  bei der Temperatur  $t$ .

**V. Meyers Methode der Luftverdrängung** (1878). An Einfachheit und Sicherheit werden die obigen Methoden bei weitem von der nun zu beschreibenden übertroffen, welche überdies mit der Hofmann-

schen den Vorteil einer Anwendung sehr geringer Substanzmengen teilt. Ein längliches Gefäß *A*, die „Birne“ des Apparats (Fig. 24), wird durch die Dämpfe einer Heizflüssigkeit<sup>1)</sup> oder sonst auf eine geeignete Weise auf konstanter, über dem Siedepunkte der zu untersuchenden Substanz gelegener Temperatur erhalten, die man übrigens zur Berechnung der Dampfdichte nicht zu kennen braucht. An die Birne schließt sich ein langes Rohr von geringem Lumen an; dasselbe ist an seinem oberen Ende verschlossen und enthält in der Nähe desselben zwei Ansatzröhren; die eine führt zu einer pneumatischen Wanne oder zu einer Gasbürette, die andere ist von einem Glasstabe durchsetzt, der durch ein übergezogenes und mit Ligaturen gut schließend gemachtes Stück Gummischlauch mit jener verbunden ist, und bildet die Fallvorrichtung (in Fig. 24 stark vergrößert gezeichnet). Auf dem Glasstabe ruht die zu untersuchende gewogene Substanz, wenn flüssig, in einem Stöpselgläschen eingeschlossen, wenn fest, in Gestalt eines kleinen Stäbchens, welches durch Aufsaugen der geschmolzenen Substanz in ein Glasrohr erhalten wird. Nachdem das Temperaturgleichgewicht sich hergestellt hat, was man am Aufhören der Gasentwicklung in der pneumatischen Wanne erkennt, zieht man an dem Glasstabe, der durch die Elastizität des verbindenden Kautschuks nach dem Herunterfallen der Substanz wieder in seine alte Lage zurückkehrt; die Substanz gelangt auf den Boden der Birne, welche zur Vermeidung von Zertrümmerung mit Asbest, Drahtspiralen, Quecksilber od. dgl. bedeckt ist, und verdampft rasch. Der entwickelte Dampf schiebt die über ihm



lagernde, gleichsam als Sperrflüssigkeit dienende Luftart vor sich her, und wenn die Verdampfung in kürzerer Zeit vor sich geht, ehe merkbare Mengen der Substanz durch Diffusion in den kälteren Teil des Apparates gelangen und sich daselbst verdichten können, so entspricht offenbar das aus dem Apparate verdrängte und im Eudiometer der pneumatischen Wanne oder in einer Gasbürette gemessene Luftvolum demjenigen, welches die untersuchte Substanz als Gas unter den Bedingungen der Temperatur und des Druckes, bei welchen jenes gemessen ist, einnehmen würde. Es ergibt sich so

$$D = \frac{m}{b} \frac{760}{0,001293} \frac{1 + 0,004 t}{v} = 587800 \frac{m}{b v} (1 + 0,004 t).$$

Hierin bedeutet *m* die angewendete Substanzmenge in Grammen, *b* den Druck in Millimetern und *t* die Temperatur, bei welchen das verdrängte Luftvolum *v* (in Kubikzentimetern ausgedrückt) gemessen ist; der Faktor 0,004 ist anstatt des Ausdehnungskoeffizienten 0,00367 genommen, um der Luftfeuchtigkeit Rechnung zu tragen.

<sup>1)</sup> Die Beschreibung eines einfachen Heizbades siehe V. Meyer, Ber. deutscher chem. Ges. 19. 1861 (1886).

Man kann übrigens die Substanz allenfalls auch einfach während möglichst kurzen Lüftens des verschließenden Stopfens in die Birne fallen lassen. Bei Anwendung nicht zu hoher Temperaturen ist Birne wie Heizmantel aus Glas hergestellt.

Zu beachten ist aber, daß der Partialdruck, unter welchem die vergaste Substanz sich befindet, kein bestimmter oder konstanter ist, sondern vom Boden an, wo die Substanz nur wenig durch die darüber befindliche Luftart verunreinigt und jener demgemäß fast dem Atmosphärendruck gleich sein wird, nach oben bis zum Drucke Null sinkt, und daß er in jedem Punkte mit fortschreitender Diffusion im Abnehmen begriffen ist. Diese Aenderung des Partialdruckes infolge der Verdünnung mit der als Sperrflüssigkeit dienenden Luftart ist nur dann für die Messung (nämlich für die Menge verdrängter Luft) irrelevant, wenn der entwickelte Dampf sich wie ein ideales Gas verhält und dem Boyleschen Gesetze gehorcht, denn nur in diesem Falle ist die verdrängte Luftmenge ebenso groß, wie wenn gar keine Vermischung durch Diffusion stattgefunden hätte. Ganz anders aber liegen die Verhältnisse, wenn die untersuchte Substanz sich im Dissoziationszustande (Kap. 7) befindet, also mit abnehmendem Partialdruck sich immer mehr dissoziiert. Dann wird die verdrängte Luftmenge um so größer sein, je schneller die Vermischung vor sich geht, und die erhaltenen Zahlen sind keiner einfachen Deutung mehr fähig, weil man eben nicht weiß, wie weit die Vermischung während der Messung vor sich gegangen ist und welches die Druckverhältnisse sind, unter denen man die vergaste Substanz untersucht hat. Das Luftverdrängungsverfahren läßt also wohl qualitativ entscheiden, ob die verdampfte Substanz sich normal verhält oder sich im Dissoziationszustande befindet, aber sie ist im letzteren Falle für genauere Messungen unbrauchbar und liefert nur annähernde Resultate (vgl. dazu auch Buch III, Kap. 2, Abschn. „Einfluß indifferenten Gase“).

**Dampflichtbestimmung bei sehr hoher Temperatur.** Das Hofmannsche Verfahren versagt wegen der zu großen Dampfspannung des Quecksilbers und aus anderen Gründen bei höheren Temperaturen; das Dumasche Verfahren wird hier in der Ausführung ziemlich schwierig, weil die Anwendung von Glasballons bei höheren Wärmegraden (über  $650^{\circ}$ ) sich verbietet und man sich nach dem Vorgange von Deville und Troost (1860) porzellanener Ballons bedienen muß, deren Spitzen mit dem Knallgasgebläse verschlossen werden. Hingegen hat sich das Luftverdrängungsverfahren bis zu sehr hohen Temperaturen ( $2000^{\circ}$ ) fortsetzen lassen.

Zur Erwärmung dienen Bäder siedenden Schwefels ( $444^{\circ}$ ), siedenden Phosphorpentasulfids ( $518^{\circ}$ ), siedenden Zinnchlorürs ( $606^{\circ}$ ) und für noch höhere Temperaturen ein Kohlenofen oder ein Perrottscher Gasofen<sup>1)</sup>, die mit Gebläseluft gespeist werden. Wie die Versuche von Nilson und Pettersson (1889), sowie von Biltz und V. Meyer (1889) gezeigt haben, gelingt es auf diesem Wege, eine während der Ausführung der Messung hinreichend konstante Temperatur zu erzielen, die man durch geeignete Gaszufuhr bequem regulieren und bis auf  $1730^{\circ}$  steigern kann.

Benutzt man im Perrottschen Ofen Wassergas, so lassen sich nach Biltz<sup>2)</sup> Temperaturen bis  $1900^{\circ}$  erzeugen; es mangelte aber bis-

<sup>1)</sup> Eine Beschreibung des Perrottschen Ofens findet sich bei V. Meyer und C. Meyer, Ber. deutscher chem. Ges. **12**. 1112 (1879).

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. **19**. 385 (1896).

her (siehe weiter unten) an geeignetem Gefäßmaterial für so hohe Temperaturen.

Birne und Ansatzrohr werden entweder unter Vermeidung jeglicher Lösung mit fremdem Metall aus Platin oder aus innen und außen glasiertem Porzellan gefertigt; letzteres hat den Vorteil, daß es den Flammgasen direkt ausgesetzt werden kann, während ersteres wegen seiner großen Permeabilität für jene bei hoher Temperatur vor der direkten Berührung mit der Flamme durch einen umhüllenden Porzellanmantel geschützt werden muß. Da die Porzellanbirnen bei  $1700^{\circ}$  zu erweichen beginnen, so empfiehlt es sich, sie mit dickem Platinblech zu umwickeln, um ihre Widerstandsfähigkeit zu erhöhen. Fallvorrichtung und Ableitung zur Gasbürette sind, wie früher, aus Glas gefertigt und mittels Kautschukverbindungen an das obere Ende des aus dem Ofen hinreichend weit herausragenden Ansatzrohres angesetzt; durch Schirme werden sie vor Erwärmung seitens des Ofens geschützt. Im übrigen ist die Ausführung der Messung in keinem Punkte von der bei niederen Temperaturen verschieden, außer daß man die Vergasung der Substanz wegen der außerordentlichen Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffs bei hoher Temperatur nicht in atmosphärischer Luft vor sich gehen läßt, sondern die Birne vor dem Versuche mit Stickstoff oder mit Kohlensäure beschickt.

Obwohl, wie bereits betont, eine Kenntnis der Temperaturen, bei denen die Substanz vergast wird, nicht erforderlich ist, hat sie doch besonders bei Untersuchung von Substanzen einen großen Wert, die ihren Molekularzustand mit der Temperatur ändern. Es ist in der Tat Nilson und Pettersson, V. Meyer u. a. gelungen, mit den Dampfdichtebestimmungen ohne erhebliche Komplikation des Apparates eine ziemlich zuverlässige Temperaturbestimmung zu verbinden.

Das eine Verfahren<sup>1)</sup> besteht einfach darin, daß man die Birne gleichzeitig als Luftthermometer benutzt, indem man die durch die Erhitzung von einer gemessenen Anfangstemperatur an ( $0^{\circ}$  oder Zimmertemperatur) aus ihr herausgetriebene Luftmenge bestimmt, aus welcher sich mittels des bekannten Ausdehnungskoeffizienten der Gase die Endtemperatur berechnet; als Korrektur ist ferner die Ausdehnung der Birne mit der Temperatur einzuführen, welche durch den kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Materials, aus dem sie besteht, gegeben ist. Nun ist aber zu beachten, daß nur die Birne selber auf der zu messenden Temperatur sich befindet und im Ansatzrohre letztere nach oben hin bis auf Zimmertemperatur abnimmt. Da die Anbringung einer diesbezüglichen Korrektur auf dem Wege der Rechnung Schwierigkeiten bietet, so bestimmt man sie direkt mittels des Kompensators, eines unten verschlossenen Hilfsrohres, welches aus gleichem Materiale und von gleicher Gestalt ist, wie das Ansatzrohr nebst den Glasaufsätzen, und letzterem möglichst nahe und parallel befestigt ist. Subtrahiert man von der aus dem Gasdichtebestimmungsapparate ausgetretenen Luftmenge die aus dem Kompensator getriebene, so erhält man das aus der

<sup>1)</sup> Nilson u. Pettersson, J. pr. Ch. [2] 33. 1 (1886); Biltz u. Meyer, Zeitschr. physik. Chem. 4. 249 (1889).

Birne selber infolge der Temperaturerhöhung verdrängte Volum, welches auf 0° und 760 mm reduziert  $v$  betrage; bedeutet ferner  $V$  den Inhalt der Birne (= Gesamtinhalt minus Inhalt des Kompensators),  $\alpha$  den Ausdehnungskoeffizienten der Gase (0,00367) und  $\gamma$  den kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Materials der Birne (0,0000108 für Porzellan, und 0,000027 für Platin), so ergibt sich durch eine einfache Rechnung die Endtemperatur

$$t = \frac{v}{V(\alpha - \gamma) - v\alpha}.$$

Bei sehr hohen Temperaturen, wo nur noch ca.  $\frac{1}{7}$  der anfänglichen Luftmenge im Apparat vorhanden ist, verliert die Messung an Genauigkeit, weil einer beträchtlichen Temperatursteigerung hier nur mehr der Austritt einer geringfügigen Luftmenge entspricht.

Genauer arbeitet das zweite, von Crafts und von V. Meyer<sup>1)</sup> gleichzeitig angewendete Verfahren, welches allerdings umständlichere Vorrichtungen erfordert und in der Verdrängung der im Apparat und im Kompensator bei abgelesener Zimmertemperatur und bei der Versuchstemperatur enthaltenen Luft- bzw. Stickstoffmenge durch Kohlensäure oder Salzsäure besteht; jene wird in einer Gasbürette gemessen, während die verdrängende, in raschem Strom durch den Apparat geleitete Luftart von der Sperrflüssigkeit der Gasbürette (Kalilauge bzw. Wasser) absorbiert wird. Die Zuleitung des verdrängenden Gases aus dem Gasentwicklungsapparat erfolgt mittels eines engen Rohres, welches unten an die Birne angeblasen und ihr, sowie dem Ansatzrohre, parallel hinaufgeführt ist; die Zuleitung zum Kompensator wird in gleicher Weise durch ein unten angeblasenes und ihm parallel geführtes Rohr vollzogen. Bei Anwendung von Porzellanbirnen scheidet die Anbringung einer solchen Einrichtung an technischen Schwierigkeiten, hat sich aber bei Birnen von Glas und Platin als sehr zweckentsprechend erwiesen. Bezeichnet  $V$  die Kapazität der Birne bei 0° und 760 mm,  $v$  den in dem erhitzten Apparat enthaltenen Stickstoff, trocken und bei 0° und 760 mm gedacht, so berechnet sich die Versuchstemperatur ähnlich wie oben

$$t = \frac{V - v}{v\alpha - V\gamma}.$$

$V$  sowohl wie  $v$  sind natürlich bereits durch Subtraktion der entsprechenden aus dem Kompensator getriebenen Luftmengen korrigiert angenommen.

In neuerer Zeit gelang es dem Verfasser<sup>2)</sup>, einerseits die oben beschriebenen, immerhin umständlichen Verfahren zu vereinfachen, andererseits das der Messung zugängliche Temperaturintervall bis auf ca. 2000° zu erweitern. Eine kleine, aus Iridium gefertigte Birne (hergestellt von

<sup>1)</sup> Crafts u. Fr. Meyer, Compt. rend. 90. 606 (1880); V. Meyer und Züblin, Ber. deutsch. chem. Ges. 13. 2021 (1880). Vgl. auch Langer und V. Meyer, Pyrochemische Untersuchungen, Braunschweig 1885; Mensching und V. Meyer, Zeitschr. physik. Chem. 1. 145 (1887).

<sup>2)</sup> W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie 1903 S. 622; vgl. ferner Löwenstein, Zeitschr. physik. Chem. 54. 707 (1906) und v. Wartenberg, Ber. chem. Ges. 39. 381 (1906); Zeitschr. f. anorg. Chemie 56. 320 (1908).

Heraeus in Hanau) von ca. 3 ccm Inhalt wird durch ein elektrisch geheiztes Iridiumrohr erhitzt; die verdrängte, natürlich sehr minimale Luftmenge wird durch Verschiebung eines Quecksilbertropfens in einer kalibrierten Glaskapillare gemessen. Zur Wägung der meistens nur nach Bruchteilen eines Milligramms zählenden Substanzmengen, die zur Vergasung gelangen, dient eine nach Art einer Briefwaage konstruierte Mikrowage, deren Wagebalken an einem horizontal aufgespannten Quarzfaden senkrecht befestigt ist. Die Temperaturmessung geschah durch Bestimmung der Lichtemission, welche vom Boden der Iridiumbirne ausging und sich durch Vergleich mit einem photometrierten elektrolitischen Glühstift sehr einfach bestimmen ließ. Mit diesem Apparat lassen sich ziemlich genaue Messungen relativ einfach und rasch ausführen.

**Berechnung von Atomgewichten aus Gasdichten.** Wie schon S. 179 auseinandergesetzt, kann man aus den nach Avogadro's Regel gefundenen Molekulargewichten die Atomgewichte ableiten; im allgemeinen wird man sich mit einer angenäherten Bestimmung des Atomgewichts auf diesem Wege begnügen und die genaue Ermittlung dann mit Hilfe der analytisch zu gewinnenden Verbindungsgewichte (S. 178) vornehmen.

Diesen Weg haben Rayleigh, Leduc und besonders in der letzten Zeit Daniel Berthelot in Paris und Philipp A. Guye in Genf mit bemerkenswertem Erfolge eingeschlagen.

Zur Reduktion der beobachteten Dichte auf den idealen Gaszustand sind eine große Anzahl Methoden ausgearbeitet worden, worüber Guye<sup>1)</sup> eine vortreffliche Uebersicht gegeben hat. Hier wollen wir lediglich mit der Zustandsgleichung von D. Berthelot (S. 257) operieren; wenn sich auch herausgestellt hat, wie insbesondere Guye an der angegebenen Stelle näher ausführt, daß bei Substanzen von höherem Siedepunkt und daher starker Abweichung vom Gaszustande bei gewöhnlichen Temperaturen die erwähnte Zustandsgleichung nicht völlig ausreicht, so hat sie doch den Vorzug sehr bequemer Anwendbarkeit; auch steht wohl zu hoffen, dadurch, daß man einen der Zahlenwerte der Zustandsgleichung durch eine Funktion der absoluten Temperatur  $T$  ersetzt, wenigstens bei nicht assoziierenden Substanzen zu einer noch größeren Genauigkeit zu gelangen.

Aus der Gleichung (2) S. 255 läßt sich sofort ableiten

$$D_0 = D \left[ 1 + \frac{9}{128} \frac{p}{\pi_0} \cdot \frac{\vartheta_0}{T} \left( 1 - 6 \left( \frac{\vartheta_0}{T} \right)^2 \right) \right],$$

worin  $D$  die bei dem Druck  $p$  beobachtete und  $D_0$  die auf den Druck Null reduzierte Dichte bedeutet. Nach dem Gesetz von Avogadro gilt dann für das Molekulargewicht eines beliebigen Gases von der Dichte  $D_0'$

$$M = 32,000 \frac{D_0'}{D_0} = \frac{D_0'}{0,0014279},$$

<sup>1)</sup> Journ. de chim. phys. 6. 769 (1908); vgl. daselbst auch die sonstige Literatur auf diesem Gebiete.

worin  $D_0 = \frac{32}{22412}$  die Dichte des Sauerstoffs im idealen Gaszustande unter Normalbedingungen bezeichnet.

Zur Ermittlung des Korrektionsgliedes kann auch die Messung der Kompressibilität eines Gases dienen; es wird mit hinreichender Annäherung

$$D_0 = D \left( 1 - \frac{A}{100} p \right),$$

d. h. es muß sich die auf Normalbedingungen reduzierte Dichte bei konstant erhaltener Temperatur linear mit dem Drucke  $p$  ändern. Wenn  $p v$  also bei verschiedenen Drucken gemessen wird, so kann man es durch geradlinige Extrapolation auf den Druck  $p = 0$ , d. h. den idealen Gaszustand, reduzieren und somit  $D_0$  berechnen. Auf diesem Wege findet D. Berthelot<sup>1)</sup> folgende Molekulargewichte:

	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
$d$	0,062865	0,87508	0,87495	1,0000	1,38324
$A$	- 0,064	+ 0,038	0,046	0,076	0,674 %
$M$	2,0145	28,013	28,007	32,000	44,000
	N <sub>2</sub> O	HCl	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	
$d$	1,38450	1,14836	0,81938	2,04835	
$A$	+ 0,761	0,790	0,840	2,358	
$M$	44,000	36,486	26,020	64,050	

Neben  $A$  sind die in der angegebenen Weise ermittelten Korrekturen in Prozenten verzeichnet, um welche die beobachteten Dichten zu verkleinern sind, um die wahren Molekulargewichte zu erhalten. Hieraus lassen sich folgende neben I verzeichnete Atomgewichte ableiten, während die Werte nach Tabelle S. 41 darunter neben II angeführt sind:

	O	H	C	N	S	Cl
(I)	16,000	1,0075	12,004	14,005	32,050	35,479
(II)	16,000	1,008	12,00	14,01	32,06	35,46

Die ausgezeichnete Uebereinstimmung beider Zahlenreihen ist ein wichtiger Beweis dafür, daß die Regel von Avogadro als Grenzgesetz mit großer oder vielleicht völliger Exaktheit zutrifft.

**Molekulargewichtsbestimmung aus dem osmotischen Drucke gelöster Stoffe.** Die Möglichkeit zur Ausführung einer Molekulargewichtsbestimmung von in einem beliebigen Lösungsmittel, aber in nicht zu großer Konzentration gelösten Stoffen ist durch die van't Hoff'sche Verallgemeinerung der Avogadro'schen Regel gegeben, wonach der osmotische Druck in einer Lösung, ebenso wie der Druck eines Gases, unabhängig von der Natur der Moleküle, einfach ihrer Zahl proportional und zwar ebenso groß wie der entsprechende Gasdruck ist (vgl. S. 162). Wenn also im Liter einer beliebigen Lösung  $c$  Gramm gelöster Substanz sich befinden, und der von diesen auf eine nur für das

<sup>1)</sup> Journ. de Phys. [3] 8. 263 (1899).

Lösungsmittel, nicht für den gelösten Stoff durchlässige Wand ausgeübte Druck  $p$  Atmosphären bei der Temperatur  $t$  beträgt, so berechnet sich das Molekulargewicht des gelösten Stoffes zu

$$M = 22,41 (1 + 0,00367 t) \frac{c}{p};$$

denn nach S. 42 übt ein Mol eines beliebigen Gases, eingeschlossen in dem Raume eines Liters, bei  $0^\circ$  einen Druck von 22,41, bei  $t^\circ$  einen Druck von  $22,41 (1 + 0,00367 t)$  Atmosphären aus, und der osmotische Druck ist gleich diesem, multipliziert mit dem Verhältnis der Molekülzahlen, nämlich  $\frac{c}{M} : 1$ , woraus sich obige Formel ergibt.

Nun stößt die direkte Bestimmung des osmotischen Druckes auf große experimentelle Schwierigkeiten, und deshalb sind osmotische Messungen zur Molekulargewichtsbestimmung nur gelegentlich benutzt worden, indem man z. B. nach der plasmolytischen Methode durch Vergleich des bekannten osmotischen Druckes einer Pflanzenzelle mit dem einer Lösung von Raffinose das Molekulargewicht dieser bestimmte<sup>1)</sup>. Hingegen sind wir im Besitze einer Anzahl Methoden zur indirekten Messung des osmotischen Druckes, deren Entdeckung man in erster Linie Raoult verdankt, und die einfacher und genauer zum Ziele führen; da die Erniedrigung des Gefrierpunktes, der Dampfspannung und der Lösungstension, welche ein Lösungsmittel durch Zusatz fremder Substanz erfährt, ihrem osmotischen Drucke proportional ist, so führt die Messung jener Erniedrigungen unmittelbar zu einer Molekulargewichtsbestimmung.

**Gefrierpunktserniedrigung.** Wenn ein Zusatz von  $m$  g eines Stoffes zu 100 g Lösungsmittel dessen Gefrierpunkt um  $t^\circ$  herunderdrückt, so berechnet sich das Molekulargewicht der gelösten Substanz (S. 156) zu

$$M = E \frac{m}{t};$$

$E$ , die „molekulare Gefrierpunktserniedrigung“, ist durch die Schmelzwärme  $w$  eines Grammes des Lösungsmittels, ausgedrückt in cal., und durch seine absolute Schmelztemperatur  $T_0$  gegeben:

$$E = R \frac{T_0^2}{100 w} = 0,02 \frac{T_0^2}{w}.$$

In der Tabelle S. 158 sind die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen der wichtigsten bisher untersuchten Lösungsmittel verzeichnet. Die Gültigkeit der Formel setzt voraus, daß aus der Lösung das Lösungsmittel rein, nicht etwa als Gemenge, mit dem gelösten Stoffe ausfriert (S. 174).

Zur Messung der Gefrierpunktserniedrigung sind eine große Anzahl, im Prinzip jedoch nur unwesentlich verschiedener Apparate<sup>2)</sup> angegeben

<sup>1)</sup> de Vries, Compt. rend. 106. 751 (1888).

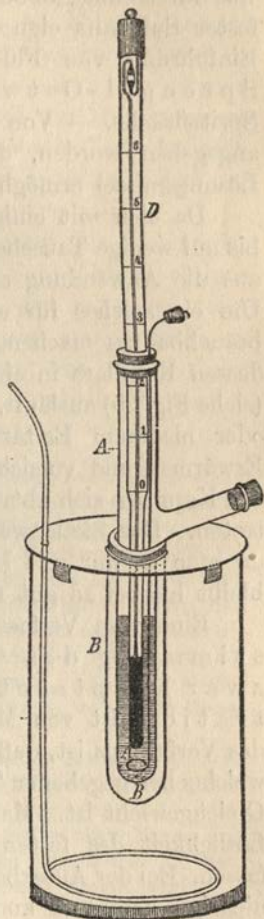
<sup>2)</sup> Raoult, Ann. chim. phys. [6] 2. 93 (1884); 8. (1886); Zeitschr. physik. Chem. 9. 343 (1892); Hollemann, Ber. deutsch. chem. Ges. 21. 860 (1888); Auwers, ibid. 701; E y k m a n n, Zeitschr. physik. Chem. 4. 497 (1889); F a b i n y i, ibid. 2. 964 (1888); K l o b u k o w, ibid. 4. 10 (1889).



worden; es möge die Beschreibung des von B e c k m a n n <sup>1)</sup> konstruierten folgen, der sich schnell eingebürgert hat und bei seiner Einfachheit mit großer Genauigkeit die Gefrierpunktsdepression zu messen gestattet. Das Gefäß *A* (Fig. 25), welches zur Aufnahme des Lösungsmittels bestimmt ist, besteht aus einem starkwandigen Probierrohr und seitwärts ange-  
 setztem Stutzen. Nachdem hierin 15 bis 25 g des Lösungsmittels abgewogen oder mit einer Pipette abgemessen sind, wird der aus dickem Platindrahte bestehende Rührer eingelassen und das Thermometer *D* mittels Korks eingesetzt. Um das Probierrohr befestigt man mittels eines übergeschobenen Korkes ein zweites weiteres *B*, welches als Luftmantel dient; das Ganze wird in das mit Kühlflüssigkeit versehene Batterieglas *C* eingesetzt, deren Temperatur während des Versuchs sorgsam konstant zu halten und zweckmäßig  $4^{\circ}$  unter dem Gefrierpunkte des Lösungsmittels zu wählen ist.

Die eigentliche Messung geschieht nun in der Weise, daß man zunächst das mit dem reinen Lösungsmittel beschickte Probierrohr direkt in die Kühlflüssigkeit eintaucht und unter beständigem Umrühren das Lösungsmittel ein wenig unterkühlt, bis eine Ausscheidung sehr fein verteilten Eises eintritt, wobei das Thermometer plötzlich bis zum Gefrierpunkt des Lösungsmittels ansteigt; hierauf erst wird das Probierrohr durch den Luftmantel vor allzu rascher Wärmeabgabe geschützt und die genaue Bestimmung des Gefrierpunktes des reinen Lösungsmittels ausgeführt. Sodann wird durch den Stutzen eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz eingeführt und der Gefrierpunkt der Lösung nach völligem Auftauen durch vorsichtiges Erwärmen genau in der gleichen Weise, wie der des reinen Lösungsmittels bestimmt. Nach einiger Uebung kann man jedoch schneller und hinreichend genau auch ohne aufzutauen in der Weise operieren, daß man nach Einbringen der Substanz das Probierrohr einige Zeit in das Kühlbad taucht. Durch Subtraktion beider Gefrierpunkte erhält man die stattgehabte Erniedrigung. Obwohl man hiernach bereits im Besitze aller Daten ist, um das Molekulargewicht der gelösten Substanz berechnen zu können, empfiehlt es sich doch durchaus, nach sukzessivem Einführen weiterer Substanzmengen, eine ganze Reihe von Bestimmungen auszuführen, um sich zu überzeugen, ob der Substanz ein von der Konzentration unab-

Fig. 25.\*



<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 2. 638 (1888); vgl. ferner besonders G. F u c h s, Anleitung zu Molekulargewichtsbestimmungen. Leipzig 1895, bei W. Engelmann.

hängiges Molekulargewicht zukommt oder ob sie sich in einem mit der Konzentration variierenden Dissoziationszustande befindet.

Bei Untersuchung von Lösungen größerer Konzentration muß die Menge des sich ausscheidenden Eises möglichst beschränkt werden, um von der durch Ausfrieren eines Teiles des Lösungsmittels hervorgebrachten Konzentrationsänderung nicht zu große Fehler herbeiführen zu lassen, was durch einige Uebung unschwer erreicht werden kann. Zur Einbringung fester Substanz eignet sich ein einseitig zugeschmolzenes Glasrohr; zur Einführung von Flüssigkeiten bedient man sich passend einer dem Sprengel-Ostwaldschen Pyknometer nachgebildeten kleinen Spritzflasche. — Von Beckmann ist ferner eine einfache Vorrichtung angegeben worden, die auch die Untersuchung stark hygroskopischer Lösungsmittel ermöglicht<sup>1)</sup>.

Da sich mit einiger Uebung die Bestimmungen des Gefrierpunktes bis auf wenige Tausendstelgrad ausführen lassen, so empfiehlt sich durchaus die Anwendung eines direkt in  $\frac{1}{100}$  Grade getheilten Thermometers. Um ein solches für ein größeres Temperaturintervall ( $-6$  bis  $+60^{\circ}$ ) brauchbar zu machen, hat Beckmann ein Thermometer konstruiert, dessen Kapillare in ein nach unten abgebogenes Quecksilberreservegefäß (siehe Fig. 25) ausläuft. Je nachdem man mit Lösungsmitteln von höherem oder niederem Erstarrungspunkt arbeitet, läßt man durch geeignetes Erwärmen und vorsichtiges Klopfen mehr oder weniger Quecksilber von der Kapillare sich abtrennen und in den unteren Teil des Reservoirs übertreten. Der Skalenwert des Thermometers, auf den es allein ankommt, da man es nur mit Messungen von Temperaturdifferenzen zu tun hat, bleibt hierbei so gut wie ungeändert.

Eine vom Verfasser gelegentlich angegebene Methode zur Bestimmung des Gefrierpunktes von Lösungen, und zwar hauptsächlich solcher von größerer Konzentration, ist von M. Roloff<sup>2)</sup> ausgearbeitet worden. Das Prinzip des Verfahrens ist, daß man die Zusammensetzung einer Lösung ermittelt, welche bei gegebener Temperatur mit dem gefrorenen Lösungsmittel im Gleichgewicht ist. Man kann diese Ermittlung auch als Bestimmung der Löslichkeit des festen Lösungsmittels in der betreffenden Lösung auffassen. Bei der Ausarbeitung der Methode erwies es sich zunächst schwierig, niedrige, genügend konstante Temperaturen herzustellen. Durch mechanisches Mischen von Schnee und Salzen hergestellte „Kryohydrate“ sind nicht fein genug verteilt, um wirklich konstante Temperaturen zu liefern. Bereitet man aber die Kryohydrate umgekehrt durch Gefrierenlassen gesättigter Salzlösungen, so behalten sie die kryohydratische Temperatur bis zum vollständigen Gefrieren mit genügender Genauigkeit bei. Durch zweckentsprechendes Mischen verschiedener Salze lassen sich so alle möglichen Temperaturen zwischen  $0^{\circ}$  und  $-30^{\circ}$  herstellen. Das Prinzip

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 7. 323 (1891); *ibid.* 22. 616 (1897).

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 18. 572 (1895). — Die später von Th. W. Richards (Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 291, 1903) beschriebene Methode ist damit durchaus identisch.

dieses Verfahrens läßt sich auch so aussprechen, daß man, anstatt den Gefrierpunkt einer gegebenen Lösung zu bestimmen, umgekehrt die Zusammensetzung der Lösung ermittelt, die einem gegebenen Gefrierpunkte entspricht<sup>1)</sup>.

**Gefrierpunktsbestimmungen sehr verdünnter Lösungen.** Von Wichtigkeit ist es, auch an sehr verdünnten Lösungen hinreichend genaue Messungen der Gefrierpunktserniedrigung anstellen zu können, sowohl weil in theoretischer Hinsicht solche Lösungen besonders bemerkenswert sind, wie auch zur Praxis der Molekulargewichtsbestimmung sehr schwerlöslicher Stoffe. Nachdem eine Reihe Beobachter bei der Untersuchung verdünnter wässriger Lösungen, um die es sich ja in erster Linie handelt, ziemlich fehlerhafte Werte gefunden hatten, scheinen in neuerer Zeit auf diesem Gebiete beachtenswerte Erfolge erzielt worden zu sein.

Es hat sich nämlich herausgestellt, daß der Einfluß des Kühlbades, wie auch der durch das Rühren entwickelten Wärme Fehler bis zu einigen Tausendstelgraden und mehr hervorbringen kann, die zwar bei sorgsamem Arbeiten für die Molekulargewichtsbestimmung von in nicht zu geringen Konzentrationen gelösten Stoffen ohne Belang sind, aber bei der Untersuchung sehr verdünnter Lösung natürlich durchaus vermieden werden müssen und auch vermieden werden können.

Im nachfolgenden wollen wir die Theorie der Einstellung des Gleichgewichts beim Gefrieren kurz entwickeln (Nernst u. A begg, Zeitschr. physik. Chem. 15. 681, 1894). Gegeben sei eine große Menge einer gefrierenden Flüssigkeit; der wahre Gefrierpunkt, d. h. diejenige Temperatur, bei der der abgesonderte feste Bestandteil und die zurückbleibende Flüssigkeit miteinander im Gleichgewichte sind, sei  $T_0$ , die Temperatur zur Zeit  $z$  sei  $t$ . Dann wird sich  $t$  in dem Sinne ändern, daß es sich  $T_0$  nähert, indem entweder festes Lösungsmittel schmilzt oder ausfriert und die damit verbundene Absorption oder Entwicklung von Wärme die Temperatur der Flüssigkeit erniedrigt oder erhöht, je nachdem  $t$  über oder unter  $T_0$  liegt. Eine Beeinflussung durch die Außentemperatur ist ausgeschlossen, da wir eine sehr große Menge Flüssigkeit voraussetzen.

Nach den bisherigen Erfahrungen über die Auflösung fester Körper (vgl. dazu Buch III, Kap. 5) können wir die Lösungsgeschwindigkeit des festen Lösungsmittels unter sonst gleichen Umständen der Entfernung vom Gleichgewichtspunkte proportional annehmen, d. h. da die absorbierte Wärmemenge der gelösten Menge proportional ist, so können wir die Temperaturänderung in jedem Augenblicke der Entfernung von der wahren Gefriertemperatur proportional setzen. Somit wird

$$dt = K (T_0 - t) dz \dots \dots \dots (1)$$

Die Bedeutung der Größe  $K$  brauchen wir hier nicht zu untersuchen, bemerkt sei nur, daß sie der Gesamtoberfläche des festen Lösungsmittels und seiner Schmelzwärme direkt proportional ist. Das Integral liefert die zu den Zeiten  $z_1$  und  $z_2$  gehörigen Temperaturen  $t_1$  und  $t_2$

$$K (z_2 - z_1) = \log \text{nat} \frac{T_0 - t_1}{T_0 - t_2} \dots \dots \dots (2)$$

In Wirklichkeit wird wegen der begrenzten Dimensionen der Lösungsmasse infolge von Strahlung u. dgl. ein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfinden, wie auch außerdem durch das Rühren Wärme entwickelt werden. Bezeichnen wir

<sup>1)</sup> Wegen Anwendungen dieser Methode vgl. H. Jahn, Zeitschr. physik. Chem. 50. 129 (1904); 51. 31 (1907); F. Flügél, ibid. 71. 577 (1912); Adams, Journ. amer. chem. Soc. 37. 481 (1916).

mit  $t_0$  diejenige Temperatur, der die Lösung zustreben würde, wenn kein Gefrieren stattfände (man bezeichnet sie passend als „K o n v e r g e n z t e m p e r a t u r“), so ergibt sich der Gang der Temperatur in dem Falle, daß keine Ausscheidung von festem Lösungsmittel sich vollzieht, aus der bekannten Gleichung von Newton

$$dt = k(t_0 - t) dz; \quad \dots \quad (3)$$

das Integral liefert

$$k(z_2 - z_1) = \log \text{nat} \frac{t_0 - t_1}{t_0 - t_2}. \quad \dots \quad (4)$$

Auch um die physikalische Bedeutung von  $k$  brauchen wir uns nicht zu kümmern, bemerkt sei nur, daß diese Größe um so kleiner wird, je größer das Verhältnis von Wärmekapazität der Lösungsmasse zur Oberfläche ist.

Der wirkliche Gang der Temperatur beim Gefrieren einer begrenzten Menge Lösung ergibt sich durch Superposition von (1) und (3), d. h. es wird

$$dt = [K(T_0 - t) + k(t_0 - t)] dz \quad \dots \quad (5)$$

und das Integral liefert

$$(K + k)(z_2 - z_1) = \log \text{nat} \frac{K T_0 + k t_0 - (K + k)t_1}{K T_0 + k t_0 - (K + k)t_2}. \quad \dots \quad (6)$$

Die Endtemperatur  $t'$ , die wir passend als die scheinbare Gefriertemperatur der Flüssigkeit bezeichnen können, ergibt sich aus

$$\frac{dt}{dz} = K(T_0 - t') + k(t_0 - t') = 0$$

zu

$$t' = T_0 - \frac{k}{K}(t' - t_0). \quad \dots \quad (7)$$

Die feste Einstellung des Thermometers liegt also nicht bei  $T_0$ , sondern bei der mehr oder weniger davon verschiedenen Temperatur  $t'$ ; letztere nähert sich um so mehr der ersteren, je weniger die Konvergenztemperatur  $t_0$  von der wahren Gefriertemperatur  $T_0$  verschieden ist, und je größer  $K$  im Verhältnis zu  $k$  ist; ein Zusammenfallen der scheinbaren mit der wahren Gefriertemperatur findet also nur statt, wenn entweder

$$t_0 = t'$$

oder

$$K = \infty$$

ist. Um richtige Werte zu erhalten, muß man also entweder die Temperatur des Kühlbades sehr sorgfältig so regulieren, daß die Konvergenztemperatur mit der Einstellung des Thermometers hinreichend nahe zusammenfällt, oder den Betrag der Korrektur  $\frac{k}{K}(t' - t_0)$  durch besondere Versuche ermitteln (vgl. darüber besonders die bereits S. 149 zitierten Arbeiten von A b e g g und R a o u l t). — Zu bemerken ist noch, daß bei Elektrolyten der (natürlich auch von der Art der Eisabscheidung im höchsten Maße abhängige) Wert von  $K$  meistens so groß ist, daß der Betrag der obigen Korrektur, ebenso wie es bei reinem Wasser der Fall ist, verschwindet; anders bei Nichtelektrolyten, wie z. B. Rohrzucker, woselbst R a o u l t (Zeitschr. physik. Chem. 9. 343, 1892), J o n e s (ibid. 11. 529 u. 12. 623, 1893) u. a. ganz fehlerhafte Werte erhielten, die erst durch die an der Hand der obigen Theorie von A b e g g und mir ausgeführten Versuche richtiggestellt wurden. Erst späterhin haben auch R a o u l t (l. c.) und L o o m i s (Zeitschr. physik. Chem. 32. 584, 1900) sich auf den von uns vertretenen Standpunkt gestellt. — Durch Verfeinerung der Temperaturbestimmung gelang es H a u s r a t h (Wied. Ann. N. F. 9. 522, 1902), den Gefrierpunkt verdünnter Lösungen bis auf 0,00001° zu bestimmen. Wie die Genauigkeit der Gefrierpunktmessungen unter Berücksichtigung obiger Korrekturen zu steigern ist (z. B. durch elektrisches Rühren), zeigte B e c k m a n n (Zeitschr. f. physik. Chem. 44. 161, 1903).

**Dampfdruckerniedrigung.** Der von van't Hoff theoretisch, von Raoult experimentell begründete Satz, nach dem die relative Dampfdruckerniedrigung, welche ein Lösungsmittel durch Zusatz eines nicht flüchtigen Stoffes erfährt, gleich der Anzahl gelöster Moleküle, dividiert durch die Anzahl Moleküle des Lösungsmittels ist, führt unmittelbar zu einer Molekulargewichtsbestimmung. Sei  $p$  der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels bei einer beliebigen Temperatur,  $p'$  derjenige einer Lösung, in welcher auf 100 g Lösungsmittel  $m$  g gelöster Substanz kommen, so wird nach obigem Satze

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{m M_0}{M 100},$$

wenn  $M$  das Molekulargewicht der gelösten Substanz,  $M_0$  dasjenige des Lösungsmittels, wie es sich aus einer Dampfdruckbestimmung ergibt, bedeutet. Es erscheint also

$$M = M_0 \frac{m p'}{100 (p - p')},$$

in lauter der Messung direkt zugänglichen Größen ausgedrückt.

Allein der praktischen Anwendung dieser Formel stellen sich nicht unbedeutende experimentelle Schwierigkeiten in den Weg. Es ist aus mancherlei Gründen keine einfache Aufgabe, den Dampfdruck einer Lösung genau zu messen, und da in obige Formel die Differenz zweier nur um wenige Prozente verschiedener Dampfdrucke eingeht, so ist man zu ihrer erfolgreichen Anwendung auf eine sehr exakte Messung der Dampfdrucke angewiesen. Auch die Wahl einer Versuchsanordnung<sup>1)</sup>, welche die Differenz von Dampfdruck des reinen Lösungsmittels und der Lösung direkt und einfach zu messen gestattet, hat sich bis jetzt nicht erfolgreich treffen lassen. Erst später ist Beckmann<sup>2)</sup> auf einem Umwege zum Ziele gekommen, indem er nach dem Vorgange von Raoult an Stelle der Dampfdruckerniedrigungen die jenen proportionalen Siedepunktserhöhungen bestimmte. Machen wir mit Gleichung (6) S. 146 die gleiche Umformung wie auf S. 156, so folgt

$$M = E \frac{m}{t},$$

worin  $m$  die frühere Bedeutung hat und  $t$  die beobachtete Siedepunktserhöhung darstellt.  $E$ , die „molekulare Siedepunktserhöhung“, berechnet sich aus der Verdampfungswärme  $l$  von 1 g des Lösungsmittels und aus seinem Siedepunkte in absoluter Zählung  $T$ . ganz analog der molekularen Gefrierpunktserniedrigung

$$E = \frac{0,02 T^2}{l}.$$

Dieselbe findet sich, wie sie sich in guter Uebereinstimmung zwischen

<sup>1)</sup> Raoult, Ann. chim. phys. [6] 20. (1890); Will u. Bredig, Ber. deutsch. chem. Ges. 22. 1084 (1888); Beckmann, Zeitschr. physik. Chem. 4. 532 (1889).

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 4. 532 (1889) und 6. 437 (1890). Vgl. auch Raoult, Compt. rend. 87. 167 (1878).

Rechnung und Versuch ergeben hat, in der folgenden Tabelle für die wichtigsten bisher untersuchten Lösungsmittel verzeichnet:

	<i>E</i>	<i>T</i> — 273		<i>E</i>	<i>T</i> — 273
Benzol . . . . .	26,7	80	Aethylalkohol . . .	11,5	78
Chloroform . . . . .	36,6	61	Aethylacetat . . .	25,1	75
Aethylenbromid . . .	63,2	132	Aethyläther . . . .	21,2	35
Schwefelkohlenstoff .	23,7	46	Aceton . . . . .	16,7	56
Essigsäure . . . . .	25,3	118	Anilin . . . . .	32,2	182
Phenol . . . . .	30,4	132	Wasser . . . . .	5,2	100
Nitrobenzol . . . . .	50	205			

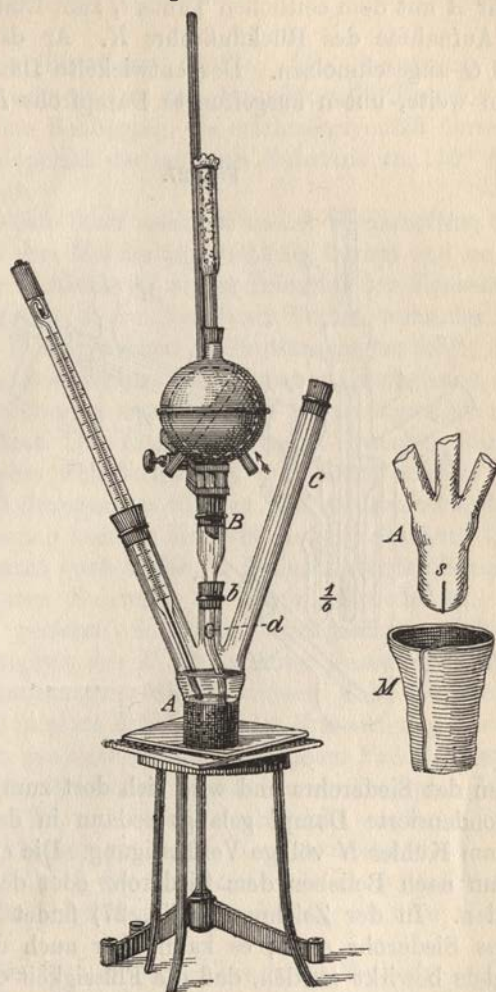
Die Messung der Siedepunkterhöhung läßt sich in dem nebenstehend abgezeichneten Apparate (Fig. 26) mit großer Genauigkeit ausführen<sup>1)</sup>. Als Siedegefaß dient ein dreifach tubuliertes Kölbchen *A*, dessen Boden von einem mit Einschmelzglas umgebenen, dicken Platindrahte durchsetzt und welches zur Hälfte mit Glasperlen ausgefüllt ist. Durch den einen Tubus wird das Thermometer eingeführt, das wie beim Gefrierapparat mit einem Quecksilberreservoir an seinem oberen Ende versehen und so für ein sehr weites Temperaturintervall brauchbar gemacht wird. Durch den mittleren Tubus *b* geht ein Rückflußrohr *B*, welches mit einem Dampfloch *d* versehen ist, das als Weg für die Dämpfe zum Rückflußkühler frei bleibt; als solchen verwendet man wegen seiner energischen Kühlung zweckmäßig den von Soxhlet angegebenen und verschließt ihn zum Schutze gegen die Feuchtigkeit der Luft mit einem Chlorcalciumrohr. Der dritte Tubus *C* dient zum Einführen der zu lösenden Substanz. Bei Ausführung der Messung wird das Kölbchen mit einer gewogenen oder auch mittels Pipette abgemessenen Quantität Lösungsmittel beschickt und, von dem Asbestmantel *M* zum Schutze gegen zu raschen Wärmeaustausch umgeben, mittels einer konstant brennenden und passend regulierten Gasflamme erhitzt; man richtet die Wärmezufuhr so ein, daß etwa alle 10 bis 20 Sekunden aus dem Rückflußkühler *B* ein Tropfen herunterfällt. Um die oberen Teile des Apparates gegen Erhitzung zu schützen, dienen zwei Asbestplatten, von denen die obere kreisförmig ausgeschnitten ist, als Unterlage. Die Wärmezufuhr wird größtenteils durch den am Boden des Siedegefaßes angebrachten Platindraht vermittelt, welcher die untere Asbestplatte berührt; infolgedessen entwickeln sich die Dampfblasen in der kochenden Flüssigkeit an seinem oberen Ende, müssen wegen des Füllmaterials in Schlangelinien die darüberstehende Flüssigkeit passieren und haben so die genügende Zeit, sich mit ihr in das dem äußeren Drucke und der Konzentration der Lösung entsprechende Temperaturgleichgewicht zu setzen. Nachdem die Temperatur bis auf wenige Tausendstelgrad konstant geworden ist, wird der zu lösende Körper in gewogenen

<sup>1)</sup> Beckmann, Zeitschr. physik. Chem. 4. 543 (1889); vgl. besonders auch die bereits S. 279 erwähnte kleine Monographie von Fuchs und ferner Beckmann, Zeitschr. physik. Chem. 40. 129 (1902); 44. 161 (1903).

Quantitäten durch den Tubus *C* eingeführt; wie bei der Gefriermethode empfiehlt es sich auch hier, mehrere Bestimmungen hintereinander mit immer zunehmenden Konzentrationen auszuführen.

Späterhin hat Beckmann<sup>1)</sup> eine abgeänderte Form seines Siedeapparates beschrieben, wodurch die Methode auch für höher siedende

Fig. 26.



Lösungsmittel brauchbar gemacht und gleichzeitig in eine Form gebracht worden ist, die mit bedeutend weniger Lösungsmittel und zu lösender Substanz genaue Bestimmungen ermöglicht. Einen Siedeapparat neuerer Konstruktion<sup>2)</sup>, bei welchem die Erhitzung der Lösung durch Anwendung

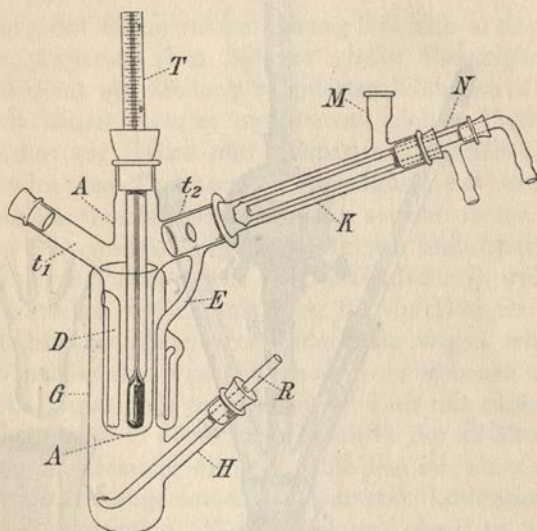
<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 8. 223 (1891); vgl. ferner Beckmann, Fuchs und Gernhardt, *ibid.* 18. 473 (1895).

<sup>2)</sup> Beckmann, Zeitschr. physik. Chem. 40. 129 (1902); einige weitere Neuerungen in der Methode (z. B. Heizen der Flüssigkeit durch den elektrischen Strom) sind Zeitschr. f. physik. Chem. 63. 177 (1908) angegeben.

strömenden Dampfes des Lösungsmittels erfolgt, zeigt Fig. 27; der Apparat beruht also auf der Erscheinung, daß der Dampf des Lösungsmittels sich teilweise in der Lösung infolge ihrer niederen Dampfspannung kondensiert und so durch die freiwerdende Kondensationswärme die Lösung genau auf die Temperatur ihres Siedepunktes bringt.

Das Siederohr besteht, entsprechend dem früheren Apparat, aus dem Glasrohr *A* mit dem seitlichen Tubus  $t_1$  zum Einführen der Substanz und  $t_2$  zur Aufnahme des Rückflußrohrs *K*. An das Siederohr ist der Siedemantel *G* angeschmolzen. Der entwickelte Dampf tritt durch das außen 7 mm weite, unten ausgefrante Dampfrohr *D* bis nahe auf den

Fig. 27.



flachen Boden des Siederohrs und wird sich dort zum Teil kondensieren; der nicht kondensierte Dampf gelangt sodann in das Rückflußrohr *K* und erfährt am Kühler *N* völlige Verflüssigung. Die entstandene Flüssigkeit kann nun nach Belieben dem Siederohr oder dem Siedemantel zugeführt werden. In der Zeichnung (Fig. 27) findet ein direktes Rückfließen in das Siederohr statt; es kann aber auch durch Drehung des Rückflußkühlers bewirkt werden, daß die Flüssigkeit durch eine Bohrung des Schliffes in das am Tubus angeschmolzene Ueberlaufrohr *E* und von da zurück in den Siedemantel gelangt. Hierdurch hat man es in der Gewalt, die Flüssigkeitsmenge im Siederohr passend zu wählen. Die Bestimmung der Konzentration erfolgt durch Wägung der eingebrachten Substanzmenge und durch Messung des Volums der Lösung, zu welchem Zwecke das Siederohr mit einer Millimeterteilung versehen ist. Der seitliche Tubus *H* dient zum Einfüllen von Flüssigkeit in den Siedemantel; *R* ist ein Sicherheitsröhrchen, das ein Zurücksteigen von Flüssigkeiten aus dem Siederohr in den Siedemantel unmöglich macht. Der Tubus *M*



kann mit einem Chlorcalciumrohr versehen werden. Die Heizung erfolgt durch einen vor Luftzug geschützten Bunsenbrenner.

Die Genauigkeit der Messung ist wohl bei dem zuerst beschriebenen Siedeapparat am größten; da aber zur Ermittlung des Molekulargewichtes in der Praxis eine mäßige Genauigkeit ausreicht, so wird man in der Regel den an letzter Stelle beschriebenen und in der Handhabung bequemeren Apparat verwenden.

**Untersuchung flüchtiger Stoffe.** Die Benutzung der oben angegebenen Formel setzt voraus, daß der gelöste Stoff an der Verdampfung nicht teilnimmt, eine Bedingung, die erfahrungsgemäß hinreichend erfüllt ist, wenn der Siedepunkt der gelösten Substanz ca.  $130^{\circ}$  über dem des Lösungsmittels liegt.

Nimmt der gelöste Stoff merklich an der Verdampfung teil, so besitzt er nach S. 159 gleiches Molekulargewicht als Dampf und im Zustande der Lösung, wenn der Partialdruck seines Dampfes der Konzentration in der Lösung proportional ist, oder mit anderen Worten, wenn der Dampf der gelösten Stoffe dem H e n r y schen Absorptionsgesetze folgt; hat die gelöste Substanz ein anderes Molekulargewicht als im Gaszustande, so treten sehr auffallende Abweichungen von einfacher Proportionalität auf, auf deren Gesetze wir in Buch III, Kap. 3, näher zu sprechen kommen werden.

Es bietet keine Schwierigkeit<sup>1)</sup>, auf Grund dieser Betrachtungen die Theorie des Siedeapparates für den Fall zu erweitern, daß der gelöste Stoff eigene Spannung besitzt; hier wollen wir jedoch nur kurz andeuten, daß der Siedeapparat auch in diesem Falle Auskunft über den Molekularzustand der gelösten Substanz zu geben imstande ist. Hinreichende Flüchtigkeit der gelösten Substanz vorausgesetzt, wird sich nämlich offenbar die Gültigkeit des H e n r y schen Gesetzes darin äußern, daß die Siedepunktänderungen (die in diesem Falle je nach Umständen [vgl. auch S. 115] in einer Erhöhung oder Erniedrigung bestehen können), der Konzentration proportional sind; in diesem Falle besitzt die Substanz in Lösung gleichen Molekularzustand wie als Dampf. — Ist letztere Bedingung nicht erfüllt, so findet auch nicht entfernt Proportionalität zwischen Siedepunktänderung und Konzentration statt.

Für Messungen nach der Gefriermethode ist es natürlich völlig gleichgültig, ob die gelöste Substanz leicht flüchtig ist oder nicht.

**Löslichkeitserniedrigung.** Eine dritte Methode, welche in neuerer Zeit zu den beiden soeben beschriebenen R a o u l t - v a n ' t H ö f f schen Methoden hinzugekommen ist, beruht auf dem vom Verfasser theoretisch und experimentell begründeten Satze (S. 147 u. 155), wonach die relative Erniedrigung der Löslichkeit, welche ein Lösungsmittel (z. B. Aether) einem zweiten (z. B. Wasser) gegenüber infolge Zusatzes eines fremden Stoffes erfährt, gleich der Anzahl gelöster Moleküle des

<sup>1)</sup> N e r n s t, Zeitschr. physik. Chem. 8. 16 (1891); B e c k m a n n, *ibid.* 17. 110 (1895).

fremden Stoffes, dividiert durch die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels ist. Bezeichnet also  $L$  die Löslichkeit des reinen,  $L'$  die Löslichkeit des in  $m$  g Substanz 100 g enthaltenden Lösungsmittels dem zweiten gegenüber, so berechnet sich das Molekulargewicht der gelösten Substanz genau wie aus der Dampfdruckerniedrigung (S. 303) in lauter direkt bestimmbarer Größen ausgedrückt zu

$$M = M_0 \frac{m L'}{100(L - L')},$$

worin  $M_0$  das Molekulargewicht des ersten Lösungsmittels, welches ihm gelöst im zweiten zukommt, bedeutet.

Zur Bestimmung der Löslichkeiten kann man sich einer beliebigen chemischen oder physikalischen Methode bedienen, und zwar gebraucht man nicht die absoluten Werte jener, sondern nur das Verhältnis der Löslichkeiten vor und nach dem Zusatze der Substanz. Bei Anwendung von Aether und Wasser<sup>1)</sup> kann man sich vorteilhaft zur Bestimmung der Aenderung der Löslichkeit des Beckmannschen Gefrierapparates bedienen, welcher mit 20 ccm Aether und 5 ccm Wasser beschickt wird. Der Gefrierpunkt des Wassers liegt dann bei derjenigen Temperatur, welche der durch seinen der Sättigung entsprechenden Aethergehalt bedingten Gefrierpunktserniedrigung ( $-3,85^\circ$ ) entspricht. Löst man nun einen dritten Stoff im Aether auf, so sinkt nach dem voranstehenden Satze die Löslichkeit des Aethers im Wasser seinem Molekulargehalte an fremder Substanz entsprechend, und der Gefrierpunkt des Wassers wird steigen. Diese Gefrierpunktserhöhung läßt sich scharf bestimmen, und die Methode ist, wie zahlreiche Versuche gezeigt haben, derselben Genauigkeit fähig wie die Raoult-van't Hoff'schen. Voraussetzung ist, ähnlich wie bei Bestimmungen nach der Siedemethode die Nichtflüchtigkeit, so hier die Unlöslichkeit der betreffenden Substanz in Wasser.

Die obige Methode ist weiter ausgearbeitet von F. W. Küster (Ber. deutsch. chem. Ges. 27. 324 u. 328, 1894), der als das eine Lösungsmittel Phenol, als das andere eine gesättigte Kochsalzlösung wählt und die Löslichkeit des Phenols titrimetrisch bestimmt; ferner von Tolloczko (Zeitschr. physik. Chem. 20. 389, 1896), der die infolge Abnahme der Löslichkeit durch fremden Zusatz aus einer relativ großen Menge Wasser aufgenommene Aethermenge direkt an der Volumzunahme des letzteren abliest; die letztgenannte Methode dürfte besonders bei Untersuchung konzentrierter Lösungen an Einfachheit nichts zu wünschen übrig lassen.

**Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln.** Eine sehr einfache und genaue Methode, um den Molekularzustand eines Stoffes in zwei einander nur beschränkt lösenden Flüssigkeiten miteinander zu vergleichen, besteht in der Bestimmung der Abhängigkeit seines Teilungsverhältnisses von der Konzentration; es ist dieses nämlich davon unabhängig, wenn dem gelösten Stoffe in beiden Lösungsmitteln der gleiche Molekularzustand zukommt (S. 160); wenn letzteres nicht der Fall ist, so variiert der Teilungskoeffizient mit der

<sup>1)</sup> Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 6. 573 (1890).

Konzentration in ausgesprochenster Weise. (Näheres darüber s. Buch III, Kap. 3.)

**Rolle des Lösungsmittels.** Die im vorangehenden dargelegten Methoden, um das Molekulargewicht von in Lösung befindlichen Stoffen zu bestimmen, beruhen sämtlich auf dem gleichen Prinzip, welches eben in der Messung ihres osmotischen Druckes und seiner Verwertung im Sinne der von van't Hoff verallgemeinerten Avogadro'schen Regel besteht. Demgemäß haben bis jetzt diese Methoden, die an sich so verschiedenartig zu sein scheinen, immer zu dem gleichen Resultate geführt, wo es sich um die Untersuchung gleicher in gleichen Lösungsmitteln gelöster Stoffe handelte. Wohl aber sind zahlreiche Fälle bekannt, in denen dem nämlichen gelösten Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln ein verschiedener Molekularzustand zukommt; so besteht Essigsäure, in Benzol zu nicht zu geringer Konzentration gelöst, fast ausschließlich aus der Formel  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2 = 120$ , in Aether aus der Formel  $\text{CH}_3\text{COOH} = 60$  entsprechenden Molekülen, und in Wasser ist sie, wie wir später sehen werden, sogar elektrolytisch in die Ionen  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  und  $\text{H}^+$  gespalten; im Gaszustande schließlich finden wir diesen Stoff je nach den äußeren Umständen mehr oder weniger vollständig aus den „normalen“ Molekülen  $\text{CH}_3\text{COOH}$  bestehend.

Dieses Resultat spricht natürlich keineswegs gegen die Richtigkeit der Methode und ist auch nicht einmal befremdlich; der Molekularzustand eines vergasten oder gelösten Stoffes ändert sich eben nicht nur mit den äußeren Bedingungen der Temperatur und des Druckes, wofür ja zahllose Beispiele vorliegen, sondern er kann auch je nach der Natur des Lösungsmittels, von dem wir den Stoff lösen lassen, verschieden werden.

Es erhebt sich nun die Frage, ob nicht die veränderte Molekulargröße eines im Gaszustande und eines in Lösung befindlichen Stoffes auf eine chemische Einwirkung des Lösungsmittels zurückzuführen ist. Die Beantwortung dieser Frage beansprucht hervorragendes Interesse, war zu erbringen jedoch bisher nicht möglich. Denn es muß betont werden, daß eine etwaige Verbindung der Moleküle des Lösungsmittels mit denen des zu geringer Konzentration gelösten Stoffes keine Änderung der gelösten Molekülzahl und daher auch keine des osmotischen Druckes der letzteren zur Folge hat, so daß sie auch nicht in den für die Gefrierpunktserniedrigung usw. erhaltenen Zahlen zum Ausdruck gelangt. Ob vielleicht die „dissoziierende Kraft“ (Beckmann) gerade des Wassers als Lösungsmittels in seiner Fähigkeit, mit den gelösten Stoffen eine Verbindung einzugehen<sup>1)</sup>, sie zu hydratisieren, begründet ist, wissen wir nicht sicher, ist aber wahrscheinlich. Und es gilt allgemein, was oft übersehen wurde, daß die osmotische Methode über eine etwaige Zusammenlagerung der Moleküle des Lösungsmittels mit denen des gelösten Stoffes keinen Aufschluß gibt. (Näheres siehe Buch III, Kap. 2.)

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 18. 514 (1895) u. 27. 319 (1898).

Ebenso muß vor einem zweiten, oft begangenen Irrtume bezüglich obiger Methode gewarnt werden; man hat gemeint, daß sie auch über die Molekulargröße des Lösungsmittels selber im tropfbarflüssigen Zustande Aufschluß gäbe. So meinten Raoult und Recoura<sup>1)</sup>, als sie für die Dampfdruckerniedrigung der Essigsäure anstatt der Formel (S. 303)

$$M = 60 \frac{m p'}{100 (p - p')},$$

worin 60 das Molekulargewicht der Essigsäure bedeutet,

$$M = 1,61 \cdot 60 \frac{m p'}{100 (p - p')}$$

fanden, schließen zu dürfen, daß das Molekulargewicht flüssiger Essigsäure

$$M_0 = 1,61 \cdot 60 = 97$$

zu setzen sei. Dieser Schluß ist jedoch hierdurch nicht begründet, vielmehr erklärt sich der Befund jener Forscher daraus, daß die Dichte des gesättigten Essigsäuredampfes bei der Versuchstemperatur (118°) nahe 1,61mal so groß ist, als dem theoretischen Werte (2,08) entspricht, und daß das hieraus berechnete Molekulargewicht (97) in die Formel eingesetzt werden muß. Gleichzeitig beweisen diese Versuche, daß der osmotische Druck gelöster Substanzen der normale ist, d. h. den Gasgesetzen gehorcht, auch wenn der Dampf des Lösungsmittels sich abnorm verhält.

Auf eine Beziehung, die zwischen der dissoziierenden Kraft des Lösungsmittels und seiner Dielektrizitätskonstanten besteht, werden wir in Kap. 8 dieses Buches zu sprechen kommen.

**Molekulargewichtsbestimmung hochmolekularer Stoffe durch Diffusion.** Wenn eine Substanz von hohem Molekulargewicht in einem Lösungsmittel diffundiert, so ist nach den Erwägungen von S. 163 die treibende Kraft bekannt. Der Widerstand, den die gelösten Moleküle bei ihrer Bewegung im Lösungsmittel erfahren, läßt sich angeben, wenn man annimmt, daß die gelösten Moleküle kugelförmig seien und daß ihre Reibung wie die einer Kugel nach den Reibungsgesetzen berechnet werden kann. Man findet so leicht die Formel<sup>2)</sup>

$$D = \frac{R T}{6 \pi N} \cdot \frac{1}{\eta \rho}$$

( $N$  die Zahl der Moleküle pro Mol,  $\eta$  die innere Reibung des Lösungsmittels,  $\rho$  der Radius des Moleküls,  $D$  der Diffusionskoeffizient).

Bezeichnet man mit  $v$  das spezifische Volumen der gelösten Substanz im festen Zustande, so kann man mit einer gewissen Annäherung auch setzen

$$M v = N \frac{4}{3} \pi \rho^3,$$

worin  $M$  das Molekulargewicht der gelösten Substanz bedeutet.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 110. 402; Zeitschr. physik. Chem. 5. 423 (1890).

<sup>2)</sup> A. Einstein, Zeitschr. f. Elektrochemie 14. 237 (1908).

Durch Kombination obiger Gleichungen ergibt sich

$$M = \frac{R^3}{152 \pi^2 N^2} \left( \frac{T}{\eta D} \right)^3 \cdot \frac{1}{v},$$

wodurch es ermöglicht wird, das Molekulargewicht aus lauter der Messung zugänglichen Größen zu berechnen.

Diese Gleichung wurde in einer interessanten Notiz von R. O. Herzog<sup>1)</sup> abgeleitet; indem er für  $N$  den Wert  $7,05 \cdot 10^{23}$  einführt, wie ihn Perrin aus Messungen an suspendierten Kügelchen gefunden hat (vgl. Schlußkapitel dieses Buches), gelangt er zu folgender Tabelle, welche in der letzten Kolumne die nach obiger Formel berechneten Molekulargewichte enthält und die Brauchbarkeit der neuen Methode beweist:

	$D_{20}^0$	$v$	$M_{\text{theor.}}$	$M_{\text{ber.}}$
Arabinose . . . . .	0,540	0,618	160	120
Rohrzucker . . . . .	0,382	0,630	342	332
Milchzucker . . . . .	0,377	0,656	342	331
Maltose . . . . .	0,373	0,667	342	336
Raffinose (wasserfrei) . . . .	0,316	0,666	504	553
Eiweiß (Ovalbumin) . . . . .	0,059	0,777	(?)	73 000

Die Methode wird in der Praxis natürlich nur dann zweckmäßig sein, wenn das Molekulargewicht so groß ist, daß die osmotischen Methoden zu ungenau werden; gerade unter diesen Umständen aber wird die obige Formel am genauesten gelten.

Im Sinne der Diffusionstheorie der Elektrolyte (vgl. Kap. 8 dieses Buches) kann man anstatt aus der Diffusion unter gewissen Bedingungen auch aus der elektrischen Leitfähigkeit (Ionenbeweglichkeit) den Reibungswiderstand des gelösten Stoffes ermitteln und so das Molekulargewicht ableiten.

**Molekulargewicht von stark komprimierten Gasen und Flüssigkeiten.** Für stark komprimierte Gase versagt mit den Gasgesetzen auch die Regel von Avogadro, doch haben wir im vorigen Kapitel gesehen, daß hier die Theorie von van der Waals wenigstens qualitativ zutrifft. Dieselbe setzt bei ihrer Ableitung voraus, daß bei der Kompression der Molekularzustand sich nicht ändert; umgekehrt wird man also, wenn eine Substanz auffallend stark von dieser Theorie abweicht, den Rückschluß ziehen dürfen, daß die obige Bedingung nicht erfüllt ist<sup>2)</sup>.

In ähnlicher Weise, halb empirisch, halb theoretisch, können die im vorigen Kapitel für sich normal verhaltende Substanzen gewonnenen Regeln zu entsprechenden Schlußfolgerungen benutzt werden.

Wir sahen S. 245, daß die kritische Dichte das 3,7—3,8fache der theoretischen ist. Bei Aethylalkohol beträgt jenes Verhältnis 4,02, was

<sup>1)</sup> Ibid. 16. 1003 (1910).

<sup>2)</sup> Allerdings darf man nicht übersehen, daß das Charakteristikum eines Moleküls, die freie Beweglichkeit, schon wegen der Größe  $a$  in der Theorie von van der Waals, außerhalb des idealen Gaszustandes nicht mehr streng zutrifft. — Bei festen amorphen Stoffen ist, wie bei Kristallen, jedes Stück als ein Molekül anzusehen (vgl. w. u. S. 319).

im Einklange mit allen sonstigen Erfahrungen auf eine sehr beträchtliche Polymerisation hindeutet. Ein weiteres Kriterium<sup>1)</sup> ist die Abweichung von der Regel von Cailletet und Mathias (S. 242), die der Alkohol ebenfalls in ausgeprägter Weise zeigt. Besonders empfindlich scheint der Verlauf der Dampfdruckkurven für Polymerisation im flüssigen Zustande zu sein, wie wir bereits S. 248 am Beispiel des Alkohols und des Wassers gesehen haben. Dem Umstande entsprechend schließlich, daß mit der Polymerisation der Moleküle bei der Verflüssigung eine Wärmeentwicklung verbunden ist, die sich in einer starken Erhöhung der Verdampfungswärme ausspricht, werden wir bei der Besprechung dieser Größe im folgenden Abschnitt einen ebenfalls sehr sicheren Nachweis etwaiger Polymerisation kennen lernen.

So bestimmt wir also auch (vgl. dazu auch die zwei folgenden Abschnitte) die Frage entscheiden können, ob im flüssigen Zustande Assoziation vorhanden ist oder nicht, so fehlt es leider bisher an einer sicheren Methode zur genauen quantitativen Bestimmung des Assoziationsgrades.

**Molekulargewicht und Verdampfungswärme.** Nach S. 68 besteht für die molekulare Verdampfungswärme bei nicht zu großen Dampfdrucken die Beziehung

$$\lambda = R T^2 \frac{d \ln p}{d T}, \dots \dots \dots (1)$$

oder umgeformt

$$\frac{\lambda}{T} = R \frac{d \ln p}{d \ln T} = R \frac{d \ln \pi}{d \ln \vartheta} \dots \dots \dots (2)$$

Nach der Theorie der übereinstimmenden Zustände (vgl. insbesondere S. 245) muß der rechtsstehende Differentialquotient für korrespondierende Zustände den gleichen Wert für alle Substanzen besitzen. Nun zeigt sich aber, worauf G u l d b e r g<sup>2)</sup> aufmerksam machte, daß der Siedepunkt in absoluter Zählung bei den verschiedensten Substanzen nahe  $\frac{2}{3}$  der kritischen absoluten Temperatur beträgt, wie folgende Tabelle illustriert:

Substanz	Abs. Kritische Temp. ( $T_1$ )	Abs. Siedepunkt ( $T_2$ )	$\frac{T_2}{T_1}$
Wasserstoff . . . . .	32	20,4	0,64
Sauerstoff . . . . .	155	90	0,58
Stickoxydul . . . . .	309	184	0,60
Chlor . . . . .	414	240	0,58
Schwefeldioxyd . . . . .	429	263	0,61
Aethyläther . . . . .	467	308	0,66
Aethylalkohol . . . . .	516	351	0,68
Phenol . . . . .	691	454	0,66

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu besonders G u y e (Archives des sciences phys. et nat. de Genève 31. 38 [1894]).

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 5. 374 (1890).

So folgt das Resultat, daß der Quotient von molekularer Verdampfungswärme und Siedepunkt in absoluter Zählung annähernd konstant sein müßte. In der Tat ist dieses Gesetz aufgestellt und bis in die neueste Zeit als wenigstens annähernd richtig angesehen worden (Regel von Trouton); der Wert obiges Quotienten wurde zu 20—22 bestimmt.

Eine genauere Prüfung unter Berücksichtigung von Substanzen mit sehr verschiedenen Siedetemperaturen zeigt jedoch, daß obiger Quotient keineswegs konstant ist, sondern ausgesprochen und regelmäßig mit der Temperatur ansteigt<sup>1)</sup>.

In experimenteller Hinsicht sei bemerkt, daß die direkte Bestimmung der Verdampfungswärme kalorimetrisch sich meistens mit großer Genauigkeit wird ausführen lassen; einfacher und zugleich ebenfalls sehr genau ist die Berechnung aus der Dampfdruckkurve nach Formel (1). Da aber nach S. 68 für gesättigten Dampf schon bei Atmosphärendruck die Gasgesetze nicht mehr hinreichend exakt gelten, so bedarf Formel (1) einer Korrektur, für deren Anbringung ich folgende zwei Wege angegeben habe.

Für Fluorbenzol gilt mit hinreichender Annäherung bis zu Drucken von etwa 15  $\text{Atm.}^2)$

$$p(v_0 - v_0') = RT \left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right), \quad \dots \quad (3)$$

worin  $p$ ,  $v_0$ ,  $v_0'$  Dampfdruck, Molekularvolum des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit bedeuten. Da für die Volumverhältnisse bei übereinstimmenden Drucken das Theorem der übereinstimmenden Zustände (S. 245) ziemlich gut erfüllt ist, so muß Formel (3) allgemein brauchbar sein. Eingeführt in die von jeder Vernachlässigung freie Formel von Clausius-Clapeyron

$$\lambda = T \frac{dp}{dT} (v_0 - v_0') \quad \dots \quad (4)$$

folgt leicht

$$\lambda = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} \left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right) \quad \dots \quad (5)$$

oder auch

$$\lambda = -R \frac{d \ln p}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right) \quad \dots \quad (6)$$

Nun haben wir S. 247 gesehen, daß  $\ln p$  sich mit  $\frac{1}{T}$  nahezu linear, wenigstens innerhalb eines größeren Temperaturintervalls, ändert; die Auswertung des Differentialquotienten in Formel (6) ist also nach der Formel

$$-\frac{d \ln p}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{p_2}{p_1} \quad \dots \quad (7)$$

<sup>1)</sup> Nernst, Gött. Nachr. Heft 1, 1906; vgl. auch Bingham, Journ. Amer. Chem. Soc. 28. 723 (1906).

<sup>2)</sup> Nernst, Gött. Nachr. Heft 1 (1906).

selbst dann mit großer Genauigkeit möglich, wenn  $T_2$  und  $T_1$  zwar benachbarte, aber nicht gerade wenig verschiedene Temperaturen und  $p_2$  und  $p_1$  die dazugehörigen Dampfdrucke bezeichnen.

Anstatt der Formel (3) kann man aber auch, meistens mit noch etwas größerer Genauigkeit, die S. 254 besprochene Zustandsgleichung von D. Berthelot benutzen und findet dann sofort<sup>1)</sup> ganz entsprechend

$$\lambda = -R \frac{d \ln p}{d \left( \frac{1}{T} \right)} \left( 1 + \pi \frac{9}{123} T (1 - 6 T^2) - \frac{v_0'}{v_0} \right), \quad (8)$$

wobei in das sehr kleine Korrektionsglied  $\frac{v_0'}{v_0}$

$$v_0 = \frac{RT}{p}$$

eingeführt werden kann. Für die Auswertung des Differentialquotienten gelten natürlich dieselben Bemerkungen, wie oben. — Ersetzt man die natürlichen Logarithmen durch gewöhnliche, so tritt für  $R$  der Proportionalitätsfaktor

$$1,985 \cdot 2,303 = 4,571$$

ein, falls, wie üblich,  $\lambda$  in g-cal. ausgedrückt werden soll.

Sowohl Formel (6) wie (8) geben nun in der Tat mit den direkten Messungen gut übereinstimmende Werte; meistens werden die damit berechneten Zahlen genauer als die kalorimetrisch bestimmten Verdampfungswärmen sein.

In der folgenden Tabelle befinden sich für einige Substanzen die Werte der Siedetemperatur  $T_0$  und der Verdampfungswärme  $\lambda$  bei dieser Temperatur, berechnet nach Formel (6).

Substanz	$T_0$	$\lambda$	$\frac{\lambda}{T_0}$
Helium . . . . .	4,29	ca. 22	5,1
Wasserstoff . . . . .	20,4	214	10,5
Stickstoff . . . . .	77,5	1 362	17,6
Argon . . . . .	86,0	1 460	17,0
Sauerstoff . . . . .	90,6	1 664	18,3
Methan . . . . .	108	1 951	18,0
Aethyläther . . . . .	307	6 466	21,1
Schwefelkohlenstoff . . . . .	319	6 490	20,4
Benzol . . . . .	353	7 497	21,2
Propylacetat . . . . .	375	8 310	22,2
Anilin . . . . .	457	10 500	23,0
Methylsalicylat . . . . .	497	11 000	22,2

So konnte ich also nachweisen, daß die Regel von Trouton nur für mittlere Temperaturen gilt, in extremen Fällen aber weitgehend ver-

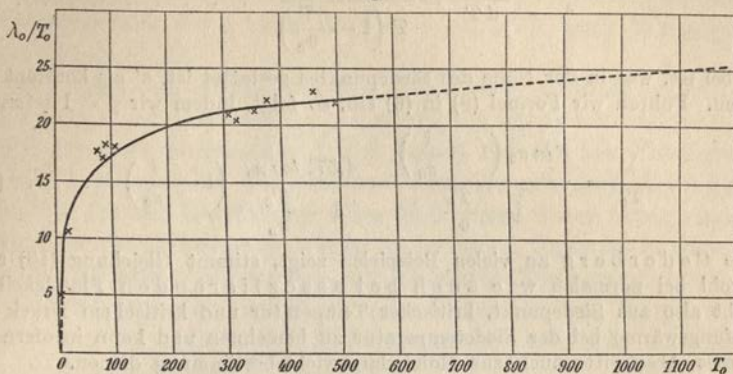
<sup>1)</sup> Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie 1916, S. 185.



sagt. Fig. 28 zeigt den wahren Verlauf des Troutonschen Quotienten und stellt somit die „revidierte Regel von Trouton“ dar, wonach der Quotient in regelmäßiger Kurve mit der Temperatur des Siedepunkts ansteigt. Die punktierten Teile der Kurve sind extrapoliert.

Substanzen, die sich im flüssigen Zustande merklich polymerisieren,

Fig. 28.



aber im Gaszustande normale Dampfdichte besitzen, weisen höhere Werte, als Fig. 28 zu entnehmen ist, auf:

	$T_0$	$\lambda$	$\frac{\lambda}{T_0}$	ber.
Alkohol	351	9448	26,9	21,6
Wasser	373	9650	25,9	21,7

Es ist so ein weiteres Kriterium für Assoziation im flüssigen Aggregatzustande gewonnen. Da übrigens offenbar durch Assoziation sowohl  $\lambda$  wie  $T_0$  vergrößert werden muß, so ist zu schließen, daß der erstere Wert stärker beeinflußt wird als der zweite.

Bemerkenswert ist das Verhalten der Essigsäure:

	$T_0$	$\lambda$	$\frac{\lambda}{T_0}$	ber.
Essigsäure	391	5400	13,8	21,9

Nun besitzt aber Essigsäure im Gaszustande nach S. 310 bei der Siedetemperatur ein mittleres Molekulargewicht von 97 anstatt des normalen Wertes  $\text{CH}_3\text{COOH} = 60$ ; beziehen wir  $\lambda$  entsprechend auf 97 g Essigsäure, so nimmt  $\frac{\lambda}{T_0}$  den Wert  $\frac{8730}{391} = 22,1$  an, fällt also mit dem berechneten (21,9) praktisch zusammen. Daraus kann man wohl mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit schließen, daß Essigsäure auch im Flüssigkeitszustande ein mittleres Molekulargewicht von 97, einer weitgehenden Polymerisation entsprechend, besitzt (van 't Hoff).

Von I. W. Cederberg (Thermodyn. Berechnung chem. Affinitäten, Berlin 1916 bei R. Friedländer) ist eine sehr bemerkenswerte Formel gefunden worden, die die Berechnung des Quotienten  $\frac{\lambda}{T_0}$  aus den kritischen Daten ermöglicht. Durch Differentiation der ein wenig umgeformten Gleichung (2) S. 248

$$\ln \frac{p}{\pi_0} = a' \left(1 - \frac{\vartheta_0}{T}\right)$$

findet man

$$\frac{d \ln p}{dT} = a' \frac{\vartheta_0}{T^2}$$

und durch Division

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\ln \frac{\pi_0}{p}}{T \left(1 - \frac{\vartheta_0}{T}\right)} \dots \dots \dots (9)$$

Dabei ist, was in der Nähe des Siedepunktes gestattet ist,  $a'$  als konstant angenommen. Führen wir Formel (9) in (6) ein, so folgt, indem wir  $p = 1$  setzen,

$$\frac{\lambda}{T_0} = \frac{R \ln \pi_0 \left(1 - \frac{1}{\pi_0}\right)}{1 - \frac{T_0}{\vartheta_0}} = \frac{4,571 \log \pi_0}{1 - \frac{T_0}{\vartheta_0}} \left(1 - \frac{1}{\pi_0}\right) \dots \dots (10)$$

Wie Cederberg an vielen Beispielen zeigt, stimmt Gleichung (10) sehr gut, sowohl bei normalen wie auch bei assoziierenden Flüssigkeiten; sie erlaubt also aus Siedepunkt, kritischer Temperatur und kritischem Druck die Verdampfungswärme bei der Siedetemperatur zu berechnen und kann insofern im Sinne dieses Abschnitts auch zur Molekulargewichtsbestimmung dienen.

**Molekulargewicht und Oberflächenspannung.** Eine sehr wichtige Methode, das Molekulargewicht von Flüssigkeiten zu bestimmen, verdankt man E ö t v ö s<sup>1)</sup>, der durch eine Reihe Versuche folgende auffallende Gesetzmäßigkeit bestätigt fand: bezeichnet  $\gamma$  die in Dynen pro cm ausgedrückte Oberflächenspannung einer Flüssigkeit (S. 65),  $v$  ihr Molekularvolum (Molekulargewicht mal spezifischem Volum, d. h. den von einem Mol der Flüssigkeit eingenommenen Raum), so gilt die Beziehung

$$\gamma v^{\frac{2}{3}} = k (T_0 - T), \dots \dots \dots (1)$$

worin  $T_0$  eine von der kritischen nicht sehr verschiedene Temperatur und  $k$  eine von der Natur der Flüssigkeit unabhängige Konstante bedeutet. Diese Beziehung wurde späterhin von Ramsay und Shields<sup>2)</sup> eingehend experimentell geprüft und ein guter Anschluß an die Beobachtungen dadurch erzielt, daß Gleichung (1) auf die Form

$$\gamma v^{\frac{2}{3}} = k (\tau - d) \dots \dots \dots (2)$$

gebracht wurde, worin  $\tau$  abwärts von der kritischen Temperatur zu zählen und  $d$  in der Regel nahe gleich 6 zu setzen ist; Gleichung (2) gilt jedoch genau nur, wenn  $\tau$  größer als ca. 35° gewählt wird, erstreckt sich also nicht auf die nächste Nachbarschaft des kritischen Punktes.

Denken wir uns das Mol der betreffenden Flüssigkeit in Kugelgestalt, so ist ihr Radius  $\sqrt[3]{v}$ , ihre Oberfläche also  $v^{\frac{2}{3}}$  proportional, und es ist demgemäß  $\gamma v^{\frac{2}{3}}$  eine der molekularen Oberflächenenergie der

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 27. 452 (1886).

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 12. 433 (1893).

Kugel proportionale Größe. Die Gleichungen (1) und (2) besagen dann einfach, daß der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie (in nicht zu großer Nähe des kritischen Punktes) unabhängig von der speziellen Natur der Flüssigkeit ist.

Setzen wir die molekulare Oberflächenenergie gleich  $\gamma v^{\frac{2}{3}}$ , so ist ihr Temperaturkoeffizient  $k$  nach E ö t v ö s ca. 2,27, nach R a m s a y und S h i e l d s ca. 2,12.

Man kann das Gesetz von E ö t v ö s auch so aussprechen: die zur Bildung der Oberfläche eines kugelförmigen Mols einer Flüssigkeit verbrauchte Arbeit ändert sich für alle Flüssigkeiten in gleicher Weise mit der Temperatur. Dasselbe gilt nach A v o g a d r o s Regel für die zur Entstehung eines Mols eines Gases unter einem konstanten Druck verbrauchte Arbeit; in letzterem Falle ist ja diese Arbeit nach der Gasgleichung einfach der absoluten Temperatur proportional.

Es verhalten sich normal, d. h. es liefern für den Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenspannung einen nahe an 2,12 liegenden Wert u. a. folgende Flüssigkeiten:

	$k$
Stickstoffoxydul . . . . .	2,27
Benzol . . . . .	2,17
Chlorbenzol . . . . .	2,08
Tetrachlorkohlenstoff . . . . .	2,11
Aethyläther . . . . .	2,17
Schwefelkohlenstoff . . . . .	2,02
Benzaldehyd . . . . .	2,16
Nitrobenzol . . . . .	2,09
Anilin . . . . .	2,05
Pyridin . . . . .	2,23
Phosphorchlorür . . . . .	2,10

ferner eine große Reihe untersuchter Ester<sup>1</sup>).

Anomale (niedrigere und von der Temperatur abhängige) Werte von  $k$  liefern die Alkohole (1,0—1,6), die organischen Säuren (0,8—1,6), Aceton (1,8), Phenol (1,7), Propionitril (1,5), Nitroäthan (1,7), Methylurethan (1,6), Valeroxim (1,7), Wasser (0,9—1,2). Um den Normalwert der Temperaturkoeffizienten zu erhalten, müßte bei diesen Flüssigkeiten der Wert des Molekulargewichts erhöht, d. h. auf Assoziation der Moleküle geschlossen werden. Allein eine sichere Berechnung des Grades der Assoziation aus der Abweichung vom Normalwert scheint bei dem bisherigen Stande unserer Kenntnisse nicht möglich.

Eine theoretische Begründung der Regel von E ö t v ö s ergibt sich auf folgendem Wege. Die Arbeit, um ein Molekül einer Flüssigkeit aus dem Innern in die Oberflächenschicht zu bringen, ist gleich der-

<sup>1</sup>) R a m s a y u. A s t o n, Zeitschr. physik. Chem. 15. 98 (1894); G u y e und B a u d, ibid. 42. 379 (1903); G r u n m a c h, Drudes Ann. 15. 401 (1904); B o l l e und G u y e, Journ. chim. phys. 3. 38 (1905).

jenigen, die erforderlich ist, um ein Molekül aus der Oberfläche in den Dampfraum zu überführen<sup>1)</sup>. Der ersteren Größe ist die molekulare Oberflächenenergie, der zweiten die molekulare Verdampfungswärme proportional; somit folgt, daß auch beide Größen untereinander proportional sein müssen, wobei der Proportionalitätsfaktor von den gewählten Maßeinheiten abhängt. Nun sahen wir oben, daß nach der Theorie der übereinstimmenden Zustände der Quotient von molekularer Verdampfungswärme und Temperatur bei gleichen reduzierten Temperaturen für alle Flüssigkeiten gleich sein müßte; dasselbe sollte also auch für den Quotienten von molekularer Oberflächenenergie und Temperatur gelten.

Schreibt man nun die (empirische) Gleichung (1)

$$\frac{\gamma v^{\frac{2}{3}}}{T} = k \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right),$$

so muß also nach obigem  $k$  von der Natur der betreffenden Flüssigkeit unabhängig sein — Regel von E ö t v ö s<sup>2)</sup>.

Somit erlaubt eine starke Abweichung des Wertes von  $k$  vom Normalwert zunächst lediglich auf eine starke Abweichung der betreffenden Substanz vom Theorem der übereinstimmenden Zustände und nur indirekt auf eine Assoziation zu schließen; gleichzeitig erhellt, wie schon oben betont, daß eine Berechnung des Grades der Assoziation aus der Abweichung, die der Zahlenwert von  $k$  einer Substanz vom Normalwert aufweist, zurzeit nicht statthaft ist. Es hat aber den Anschein, als ob der Wert von  $k$  durch die Ungenauigkeit des Theorems der übereinstimmenden Zustände nur wenig, durch eine Polymerisation jedoch stark beeinflusst wird, und dieser Umstand dürfte es bedingen, daß die Regel von E ö t v ö s offenbar ein so brauchbares Mittel zur Entscheidung des Molekularzustandes von Flüssigkeiten ist. Immerhin wird nach Analogie zur Regel von T r o u t o n (S. 313) Vorsicht auch in der Anwendung der Regel von E ö t v ö s bei sehr tief oder bei sehr hoch siedenden Flüssigkeiten geboten sein.

Die oben ausgesprochene Vermutung hat sich in der Tat inzwischen bestätigt, indem P. W a l d e n eingehend zeigen konnte (Zeitschr. f. physik. Chem. 75. 555 [1911]), daß bei hochsiedenden Stoffen ganz abnorm große Werte des Koeffizienten  $k$  eintreten können. So ergab sich für Tristearin  $k = 5,35$  bis  $6,21$ , Tripalmitin  $k = 4,92$  bis  $5,57$ . Wir finden also in der Tat ähnliche Verhältnisse wieder, wie oben bei der Regel von T r o u t o n, und es entsteht die Aufgabe, die Temperaturabhängigkeit von  $k$  näher zu bestimmen, um mit größerer Sicherheit die Regel von E ö t v ö s anwenden zu können. — Geschmolzene Salze zeigen abnorm kleine Werte von  $k$ , doch bringt hier vielleicht die elektrolytische Dissoziation Störungen noch unbekannter Art. Vgl. hierüber wie auch über zahlreiche weitere experimentelle Ergebnisse die eingehende Studie von F. M. J a e g e r, Zeitschrift anorg. Chem. 101. 1—214 (1917).

Zu der oben gegebenen theoretischen Ableitung dieser Regel ist noch zu bemerken, daß es streng genommen nicht statthaft ist, die Arbeit, die erforderlich ist,

<sup>1)</sup> S t e f a n, Wied. Ann. 29. 555 (1886); vgl. dazu besonders auch A. B r a n d t, Drudes Ann. 10. 783 (1903).

<sup>2)</sup> Vgl. ferner die theoretischen Betrachtungen von v a n d e r W a a l s, Zeitschrift physik. Chem. 13. 713 (1894).

um ein Molekül aus dem Innern einer Flüssigkeit an die Oberfläche und von dort in den Dampfraum zu bringen, nach den Gesetzen der Potentialtheorie zu berechnen, d. h. anzunehmen, daß es sich um die Dislokation von Massenpunkten handelt, die der Wirkung von Kräften unterworfen sind. Vielmehr wird sicherlich bei der erwähnten Ortsveränderung der Moleküle sich die innere Energie wie auch die Energie der Rotationsbewegung und höchstwahrscheinlich auch die Energie der fortschreitenden Bewegung mehr oder weniger ändern und wir wissen zurzeit nicht, wie groß diese Aenderungen sind, um sie mit Hilfe des neuen Wärmesatzes in Rechnung setzen zu können (vgl. auch S. 251).

Die oben erwähnte Analogie von molekularer Oberflächenenergie und Verdampfungswärme würde übrigens für die Differenz der Molekulärwärmen von Flüssigkeit und Dampf die gleichen Beziehungen verlangen wie für  $k$ ; hierüber ist aber bisher nichts bekannt. —

Eine weitere Methode, die zur Untersuchung des Molekularzustandes einer Flüssigkeit benutzt werden kann, siehe im Kap. 6 dieses Buches, Abschnitt Siedepunktregelmäßigkeiten. Von *Linebarger*<sup>1)</sup> ist ferner in einer interessanten Studie über die Dampfspannung von Gemischen der Partialdruck der Komponenten zur Entscheidung der Frage herangezogen worden, ob Assoziatiion stattfindet. — Es sei am Schlusse dieses Abschnittes noch betont, daß alle hier erwähnten Methoden mit bemerkenswerter Uebereinstimmung darauf hinweisen, daß die Mehrzahl der untersuchten Flüssigkeiten sich nicht polymerisiert, wohl aber gewisse Körperklassen, wie die Säuren, Alkohole und besonders das Wasser, im flüssigen Aggregatzustande Komplexe (vielleicht vorwiegend Doppelmoleküle) bilden, wozu die letzterwähnten Stoffe auch im gasförmigen und gelösten Zustande Neigung verraten.

**Molekulargewicht fester Stoffe.** Das Molekulargewicht fester Stoffe hat offenbar eine wesentlich andere Bedeutung als bei Gasen und Flüssigkeiten. Wenn man, wie allgemein angenommen, unter Molekülen diejenigen Atomaggregate versteht, die gemeinsam sich im Raume bewegen, so müßte man folgerichtig jeden Kristall als ein Molekül bezeichnen, weil die Teilchen eines Kristalls sämtlich miteinander in so fester Verbindung sich befinden, daß die Bewegung eines Teilchens die aller übrigen nach sich zieht.

Seitdem es nunmehr als höchstwahrscheinlich gelten kann, daß die Atome eines Kristalls ganz analog miteinander verbunden sind, wie die Atome im Moleküle eines Gases, ist die vorstehende Auffassung auch chemisch vollkommen begründet; ein Diamantkristall besteht z. B. aus Kohlenstoffatomen, die genau so miteinander verkettet sind, wie die Kohlenstoffatome in den aliphatischen Verbindungen, so daß wir auch valenzchemisch hier von einem einzigen, freilich ungeheuer großen Molekül sprechen dürfen.

Auf der anderen Seite aber ist natürlich die Frage vollkommen berechtigt, inwieweit eine Unterteilung des im Kristall vereinigten Atomkomplexes möglich ist; die einzelnen Bausteine kann man dann als die

<sup>1)</sup> Amer. chem. Journ. 17. 615, 690 (1895).

eigentlichen Moleküle des Kristalls bezeichnen (wofür man allerdings besser „Radikale“ sagen sollte) und kann so von einer Molekulargewichtsbestimmung auch im festen Aggregatzustande sprechen. In diesem Sinne sind offenbar nunmehr die Versuche *Tammann's*<sup>1)</sup> zu deuten, der aus dem Zustandsdiagramm Schlüsse auf den Molekularzustand in Kristallen zog. Seitdem eine direkte Bestimmung der Lagerung der Atome in Kristallen durch die Röntgenspektroskopie möglich geworden ist, hat sich allerdings das Problem bedeutend vertieft; es drängt sich nach der (rein geometrischen) Behandlung der Anordnung der Atome auf Grund obiger Methode die Frage auf, welche Atomgruppen besonders fest im Kristallgefüge miteinander verbunden sind. Der Verlauf der Atomwärmen kann, wie ich bereits vor Benutzung der Röntgenspektroskopie gezeigt habe<sup>2)</sup>, in vielen Fällen die Frage nach der Größe der Kräfte, die bestimmte Atomgruppen miteinander besonders fest verbinden, beantworten; derartige Atomgruppen werden sich in einem geeigneten, tief gelegenen Temperaturgebiet bezüglich der spezifischen Wärme wie ein einziges Atom verhalten, nämlich dort, wo im Sinne der Quantentheorie die inneren Schwingungen in der betreffenden Atomgruppe abgestorben sind. — Im folgenden Kapitel werden wir auf diese Fragen nochmals einzugehen haben.

Die Hoffnung, daß die Anwendung der Regel von *Avogadro* auf Mischkristalle, die eine Komponente in großer Verdünnung enthalten, zu einer Bestimmung des Molekulargewichtes dieser Komponente führen würde, hat sich nicht erfüllt (vgl. hierzu S. 174—177); wenn, wie wohl nicht zu bezweifeln ist, auch die spezifische Wärme der Mischkristalle bei tiefen Temperaturen gegen Null konvergiert, so bedeutet dies offenbar die Ungültigkeit der Gasgesetze.

Die auf letzterem Wege gewonnenen Resultate sind in der Tat Bedenken unterworfen; vgl. dazu *Nernst*, *Zeitschr. physik. Chem.* **9**. 137 (1892), *Küster*, *ibid.* **13**. 445 (1894), **17**. 357 (1895), *Hoitsema*, *ibid.* **17**. 1 (1895), *Würfel*, *Dissertation*, Marburg 1896, *Bodländer*, *Neues Jahrb. f. Mineralogie Beil.* **12** (1898).

## V. Kapitel.

### Konstitution der Moleküle.

**Allotropie und Isomerie.** Die Eigenschaften aller Stoffe ändern sich mit den äußeren Bedingungen, unter denen wir sie untersuchen. Diese äußeren Bedingungen, welche auf das physikalische wie chemische Verhalten der Stoffe den größten Einfluß ausüben, sind in erster Linie *Temperatur und Druck*; aber auch *Magnetisierung, Elektrisierung, Belichtung* usw. vermag je nach Umständen auf die Eigenschaften in dem einen oder anderen Sinne modifizierend einzuwirken. Der Beschreibung des Verhaltens eines chemisch individualisierten Stoffes muß

<sup>1)</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **44**. 3618 (1911).

<sup>2)</sup> *Göttinger Vorträge* (1913 bei Teubner) S. 79 ff.

also stets die Angabe zugefügt werden, unter welchen äußeren Bedingungen er untersucht worden ist.

Ferner sind unter allen Umständen die Eigenschaften zweier Stoffe verschiedener chemischer Zusammensetzung verschieden; im physikalischen wie chemischen Verhalten einer Verbindung tritt stets eine Aenderung ein, wenn wir auch nur ein Atom in ihrem Moleküle durch ein anderes ersetzen, aber diese Aenderung ist von sehr variablem Betrage. Atome, die sich im Molekülverbände gegenseitig ersetzen können, ohne daß der ganze Habitus der Verbindung eine durchgreifende Umwandlung erfährt, nennen wir chemisch analog; in den Elementen, welche eine Vertikalkolumne des periodischen Systems (S. 190) ausfüllen, haben wir eine Anzahl Gruppen derartiger chemisch analoger Elemente kennen gelernt. Wenn also häufig auch die Aenderung der Eigenschaften einer Verbindung bei Ersatz eines Atoms durch dasjenige eines ähnlich sich verhaltenden Elementes nur eine geringfügige ist, so ist sie doch in allen Fällen unzweifelhaft vorhanden; zwei in allen Eigenschaften sich gleich verhaltende Stoffe müssen also gleiche Zusammensetzung besitzen.

Keineswegs aber ist der umgekehrte Schluß zulässig, daß, wenn sich zwei Stoffe, unter gleichen äußeren Bedingungen untersucht, verschieden verhalten, sie auch von verschiedener Zusammensetzung sein müssen. Weder bei Elementen noch bei Verbindungen trifft dies zu, wie bereits die Fähigkeit der Stoffe lehrt, unter gleichen äußeren Bedingungen verschiedenen Aggregatzustand anzunehmen. Wir kennen ferner viele im festen Aggregatzustande befindliche Elemente in verschiedenen Modifikationen, die wir „allotrope Zustände“<sup>1)</sup> nennen; Phosphor ist uns in der gelben und roten Modifikation bekannt, und dies Element ist in diesen beiden Zuständen bei gleichen äußeren Bedingungen so sehr in seinem physikalischen Verhalten wie in seiner chemischen Reaktionsfähigkeit verändert, daß man leicht glauben möchte, zwei auch stofflich verschiedene Körper vor sich zu haben; Kohle kommt in der Natur als Diamant, Graphit und sogenannter amorpher Kohlenstoff vor; Schwefel erscheint je nach seiner Darstellungsweise in rhombischer oder in monosymmetrischer Kristallform usw. Im Sinne der atomistischen Hypothese liegt die Annahme nahe, daß bei allotropen Stoffen die Atome in verschiedener Anzahl oder in verschiedener Weise zum Molekülverbände zusammengetreten sind, was sich auch überall bestätigt hat.

Viel häufiger noch finden wir den Fall, daß eine chemische Verbindung, und zwar nicht nur in fester Form, sondern in allen Aggregatzuständen in verschiedenen Modifikationen vorkommen kann. Derartige Verbindungen nennen wir isomer<sup>2)</sup>; gerade bei Erklärungen der Isomeriefälle hat die Molekularhypothese Ausgezeichnetes geleistet, indem sich an ihrer Hand neue Fälle isomerer Verbindungen häufig haben

<sup>1)</sup> Siehe hierzu die Monographie von Julius Meyer, Die Allotropie der chemischen Elemente. Ahrens' chem.-techn. Vorträge XV (1910).

<sup>2)</sup> Ein Beispiel einer Isomerie bei einem Elemente ist gewöhnlicher Sauerstoff und Ozon.

auffinden lassen, und umgekehrt finden wir in der Geschichte der theoretischen Chemie wiederholt die Tatsache, daß das Bestreben, gewisse neue Isomerieverhältnisse aufzuklären, zu einem weiteren Ausbau der Molekularhypothese geführt hat, welcher seinerseits wiederum fördernd auf die experimentelle Forschung zurückwirkte.

Zur Geschichte der Isomerielehre, die gleichzeitig diejenige der Konstitutionstheorie ist, sei folgendes bemerkt: 1823 fand Liebig, daß das von ihm analysierte knallsaure Silber mit dem 1822 von Wöhler untersuchten cyansauren Silber gleiche Zusammensetzung besitzt. 1825 konstatierte Faraday, daß das von ihm entdeckte Benzol mit Acetylen gleich zusammengesetzt ist, und 1828 gelang Wöhler die direkte Ueberführung eines Isomers in ein anderes, nämlich die Umwandlung von cyansaurem Ammonium in Harnstoff. Die Zahl der Isomeriefälle häufte sich bald außerordentlich; 1832 konstatierte Berzelius die Isomerie von Traubensäure und Weinsäure usw., und besonders viele Beispiele lieferte die organische Chemie, zumal nachdem ihr die theoretische Deutung gelungen war. — Für die Entwicklung der Stereochemie des Kohlenstoffs war besonders die von Wislicenus untersuchte Isomerie der Milchsäuren (1871) und diejenige von Fumar- und Maleinsäure (1887) von ausschlaggebender Bedeutung, während die Stereochemie des Stickstoffs in dem Isomeriefall der 1883 von Goldschmidt und 1888 von V. Meyer und Auwers entdeckten Benzildioxime ihr erstes experimentelles Material fand. Die ersten Beispiele für den fünfwertigen optisch-aktiven Stickstoff fanden 1891 Le Bel und 1899 Pope und Peachey. Einen optisch-aktiven Körper mit Chrom als Zentralatom stellte zuerst A. Werner 1911 dar.

**Konstitution der Moleküle.** Man kann nun zunächst fragen, ob die Verschiedenheit der Eigenschaften isomerer Verbindungen in einer Verschiedenheit der Molekulargröße begründet, also darauf zurückzuführen sei, daß die Atome zum Moleküle der Verbindung zwar in gleichem Mengenverhältnis, aber in ungleicher Zahl sich vereinigt haben. Die Erfahrung antwortet hierauf, daß zwar häufig dieser Umstand sicherlich zur stofflichen Verschiedenheit beiträgt, aber keineswegs zur Erklärung aller Isomerieverhältnisse hinreichend ist. Neben Stoffen von gleicher Zusammensetzung und verschiedener Molekulargröße, wie Acetylen,  $C_2H_2$ , und Benzol,  $C_6H_6$  (Isomerie im weiteren Sinne oder Polymerie), sind besonders unter den Kohlenstoffverbindungen viele Stoffe bekannt, die bei voneinander aufs deutlichste abweichendem physikalischen und chemischen Verhalten gleiche Molekulargröße mit gleicher Zusammensetzung vereinen (Isomerie im engeren Sinne oder Metamerie).

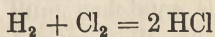
Die Existenz der letzteren Verbindungen gab hauptsächlich ein Mittel an die Hand, zu bestimmteren Vorstellungen über die Art des Zusammentritts der Atome zum Molekül überzugehen; sie schließt zunächst die Annahme aus, daß die Atome einer chemischen Verbindung im Molekülverbände, ähnlich etwa wie die Moleküle eines homogenen Flüssigkeitsgemisches, alle nur denkbaren Lagen gegeneinander einnehmen können; andernfalls müßte ja, ebenso wie durch Zusammenbringen bestimmter Substanzmengen verschiedener Stoffe, wie Wasser und Alkohol, nur ein einziges physikalisches Gemisch von ganz bestimmten Eigenschaften erzeugt werden kann, so auch bei einem Zusammentritt einer gewissen Anzahl



Atome verschiedener Elemente zum Moleküle einer chemischen Verbindung die letztere immer von gleichen Eigenschaften resultieren, was eben durch die Möglichkeit, zu metameren Verbindungen zu gelangen, widerlegt wird. Es muß vielmehr die Annahme gemacht werden, daß zwischen den Atomen im Moleküle gewisse Kräfte wirksam sind, welche ihre relative Lage bestimmen, und daß je nach der Art des Zusammentritts der Atome diese relative Lage wechseln kann. Die Verschiedenheiten des physikalischen und chemischen Verhaltens metamerer Verbindungen müssen also auf eine Verschiedenheit der Anordnung der Atome im Moleküle, oder, wie man sagt, auf eine verschiedene Konstitution des Moleküls zurückgeführt werden.

**Die chemischen Kräfte.** Weder über die Natur der Kräfte, welche die Atome im Molekülverbände zusammenhalten und sie daran hindern, ihrer Wärmebewegung folgend auseinanderzufahren, noch über ihr Wirkungsgesetz wissen wir zurzeit etwas Bestimmtes, wenn auch die Quantentheorie (vgl. folgenden Abschnitt) sicherlich auch hier berufen ist, den Schleier zu lüften. Jedenfalls aber haben wir viele Gründe zu der Annahme, daß diese chemischen Kräfte ähnlich wie die zur Erklärung der Kapillaritäts- und verwandter Erscheinungen angenommenen nur in unmittelbarer Nähe der Atome wirken und mit der Entfernung sehr schnell abnehmen. Zur Erklärung der verschiedenen Reaktionsfähigkeit der Elemente und der verschiedenen Festigkeit, mit der die Atome in den einzelnen Verbindungen aneinander gekettet sind, müssen wir ferner annehmen, daß die gegenseitige Wechselwirkung der Atome mit der Natur der letzteren im höchsten Maße sich ändert; zur Erklärung des Umstandes ferner, daß auch gleichartige Atome zu einem Moleküle sich vereinigen können, müssen wir weiterhin annehmen, daß auch zwischen den Atomen des gleichen Elementes chemische Kräfte wirksam sind, welche ebenfalls mit seiner Natur außerordentlich variabel sind.

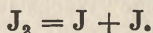
Die Beantwortung der Frage, wie diese Kräfte mit der Natur der reagierenden Elemente variieren, wird außerordentlich erschwert durch den Umstand, daß in der überwiegenden Mehrzahl von Reaktionen nicht eine einzige Wechselwirkung, sondern der Unterschied mehrerer Wechselwirkungen zur Geltung kommt. Bei der Bildung von Chlorwasserstoff z. B.



ist keineswegs die sogenannte Affinität zwischen Wasserstoff und Chlor allein maßgebend, sondern bevor je ein Atom der beiden reagierenden Elemente in Wechselwirkung treten kann, muß das Band gelockert sein, welches je zwei Atome derselben im Molekül  $\text{H}_2$  und  $\text{Cl}_2$  zusammenhält. Geht die Reaktion im Sinne obiger Gleichung von links nach rechts vor sich (wie es bei nicht zu hohen Temperaturen geschieht), so kommt sie gegen die Affinität der H- und Cl-Atome untereinander und im Sinne der Affinität zwischen H und Cl zustande; geht die Reaktion im Sinne obiger Gleichung von rechts nach links vor sich (wie es bei hoher Temperatur

geschieht), so kommt sie umgekehrt gegen die Affinität der zwischen verschiedenartigen und im Sinne der zwischen den gleichartigen Atomen wirkenden Affinität zustande, und ähnlich liegt die Sache bei fast allen näher studierten Reaktionen, so daß aus dem Verlauf einer Reaktion in den seltensten Fällen ein einfacher Schluß auf die Intensität der chemischen Kräfte gestattet ist. Die Affinität ändert sich mit den äußeren Bedingungen der Temperatur und des Druckes sicherlich in allen Fällen, wenn auch qualitativ sehr verschieden; aber wo die Änderung zu suchen ist, bleibt uns häufig gänzlich unbekannt. Wir vermögen z. B. nicht anzugeben, wie im obigen Falle die Affinität zwischen den gleichartigen und ungleichartigen Atomen mit der Temperatur sich ändert; wir können aus dem Reaktionsverlaufe nur schließen, daß bei niedriger Temperatur die Affinität zwischen den ungleichartigen, bei höherer Temperatur diejenige zwischen den gleichartigen überwiegt.

Um zu einem näheren Einblick in die Wirkungsweise der Verwandtschaftskräfte zu gelangen, muß man offenbar auf diejenigen Reaktionen zunächst das Augenmerk richten, wo jene in möglichster Einfachheit zum Ausdruck gelangen; diese ist nun dort anzutreffen, wo ein Molekülkomplex in einfachere sich spaltet (Dissoziation) oder umgekehrt mehrere Moleküle zu einem komplizierten zusammentreten (Addition); hier geht der chemische Umsatz entweder gegen den Sinn oder im Sinne nur einer Affinität vor sich. Der einfachste Fall ist hier wiederum der, daß zwei Elementaratome zu einem Moleküle sich vereinigen, oder umgekehrt ein zweiatomiges Molekül eines Elementes sich spaltet, wie es z. B. bei der Dissoziation des Joddampfes der Fall ist:



Die Untersuchung der Bedingungen, unter welchen derartige Reaktionen zustande kommen, unterrichtet uns über die Affinität, die zwischen den betreffenden Elementaratomen wirksam ist.

### Chemische Bindung der beiden Elektronen im Wasserstoffatom.

S. 199 haben wir ausführlich die Konstitution des Wasserstoffatoms kennen gelernt, das als eine chemische Verbindung zwischen dem positiven Elektron (Wasserstoffkern) und dem negativen Elektron aufzufassen ist. Das elektrisch neutrale Wasserstoffatom, das bei hohen Temperaturen durch Dissoziation des  $H_2$ -Moleküls entstehen muß und auch bei gewöhnlichen Temperaturen als „naszierender Wasserstoff“ dem Chemiker wohlbekannt ist, muß also als ein zweiatomiges Molekül aufgefaßt werden, das bei, allerdings äußerst hohen, aber nach dem neuen Wärmesatze sicher zu berechnenden Temperaturen in seine beiden Komponenten sich spalten muß, übrigens durch Ionenstoß auch bei gewöhnlichen Temperaturen zerlegt werden kann.

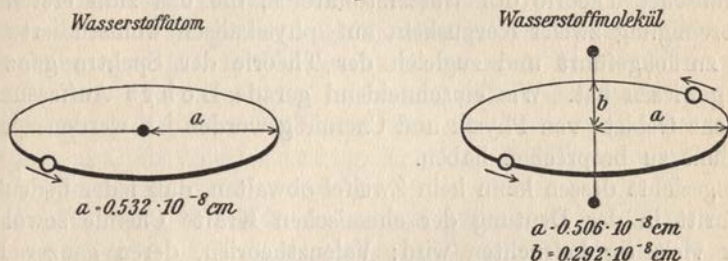
Das Rätsel der chemischen Bindung ist, wenn wir den allerdings geheimnisvollen Quantenansatz Bohrs als etwas Gegebenes ansehen, bei dieser einfachsten aller chemischen Verbindungen als völlig gelöst anzusehen; daß im neutralen Wasserstoffatom je ein Elektron der beiden

Arten sich vereinigt, erklärt sich natürlich aus der gleichen, aber entgegengesetzten elektrischen Ladung der beiden Elektronen; der Zusammenhalt der beiden Komponenten, der übrigens außerordentlich fest ist (Verbindungswärme nahe 300 000 Kalorien) kommt durch die Konkurrenz zwischen der genau bekannten elektrostatischen Anziehung und der Zentrifugalkraft des kreisenden negativen Elektrons zustande, wobei allerdings das Kreisen der letzteren im Sinne des Quantenansatzes, aber im Widerspruch zur klassischen Elektrodynamik erfolgt.

Fast alle Einzelheiten sind uns wohlbekannt, insbesondere auch die geometrischen Dimensionen des Atoms. Fig. 29 veranschaulicht die letzteren. Das negative Elektron umkreist den Kern  $6,2 \cdot 10^{15}$  mal pro Sekunde, legt also in dieser Zeit über 2000 km zurück.

Leider sind wir bisher über diesen einfachsten Fall noch nicht hinausgekommen, offenbar weil wir den Quantenansatz bei mehreren negativen

Fig. 29.



Elektronen noch nicht sicher kennen. Zwar hat Bohr<sup>1)</sup> ein Modell auch für das  $\text{H}_2$ -Molekül (vgl. Fig. 29) gegeben und Debye<sup>2)</sup> hat weitgehende Rechnungen damit angestellt, doch haben sich gewichtige Bedenken dagegen erhoben, so daß eine definitive Lösung der Art der Bindungen in dem (vieratomigen) Komplex  $\text{H}_2$  kaum angenommen werden darf. Immerhin wird die obige Lösung der Wahrheit wohl nahe kommen und so verdient das höchst originelle Modell des  $\text{H}_2$ -Moleküls die größte Aufmerksamkeit, schon weil darin offenbar der Keim einer künftigen physikalischen (nicht nur valenzschematischen) Theorie der chemischen Bindung zwischen gleichgeladenen Atomkernen zu erblicken ist. Der Valenzstrich in der Verbindung  $\text{H}-\text{H}$  ist durch einen aus zwei Elektronen gebildeten Ring ersetzt, die mit großer Geschwindigkeit rotieren und dadurch sowohl, wie durch elektrostatische Kräfte, die beiden positiv geladenen H-Kerne im bestimmten Abstand erhalten. Die Dimensionen des Modells, wie sie der (hier wohl unsichere) Quantenansatz liefert, sind in der obigen Figur verzeichnet.

Nun wird auch klar, warum alle älteren Versuche, die chemischen Valenzen auf physikalisch wohldefinierte Kräfte zurückzuführen, zum Scheitern verurteilt waren; jede künftige physikalische Theorie der Valenz wird mit den Quantenbedingungen zu operieren haben und diese waren

<sup>1)</sup> Phil. Mag. 1913, S. 857.

<sup>2)</sup> Sitzungsber. Münchner Akad. d. Wiss. 1915, Heft I.

nicht nur bis vor kurzem unbekannt, sondern scheinen es für alle komplizierteren Fälle auch heute noch zu sein. — Eine Besprechung der zahlreichen sonstigen Atom- und Molekülmodelle ist entbehrlich, weil alle bisherigen Betrachtungen über die Natur der chemischen Valenz, außer denen dieses Abschnitts, gänzlich in der Luft stehen dürften.

Vielleicht ist es nützlich, um die Flut der Veröffentlichungen neuer Valenztheorien etwas einzudämmen, auf folgende historische Tatsachen hinzuweisen. Das Valenzproblem ist von so grundlegender Bedeutung für die naturwissenschaftliche Forschung, daß ein neuartiger richtiger Ansatz sofort zu den weitgehendsten Entdeckungen führt. Dies war der Fall bei *Kekulé's* (rein formaler) Valenztheorie des Kohlenstoffs und ihrem weiteren stereochemischen Ausbau (vgl. w. u.), nicht minder bei *Werners* (ebenfalls rein formaler) Theorie der koordinativen Bindungen (vgl. w. u.), ferner in ganz besonders ausgezeichneter Weise bei *Bohrs* physikalischer Theorie des Wasserstoffatoms, die uns zum ersten Male die Vereinigung zweier Korpuskeln auf physikalisch wohlstudierte Prinzipien zurückgeführt und zugleich der Theorie der Spektren ganz neue Wege gewiesen hat. Wie einschneidend gerade *Bohrs* Auffassung für zahlreiche Gebiete von Physik und Chemie geworden ist, werden wir noch wiederholt zu besprechen haben.

Angesichts dessen kann kein Zweifel obwalten, daß jeder bedeutsame Fortschritt in der Deutung der chemischen Kräfte Chemie sowohl wie Physik vielseitig befruchtet wird; Valenztheorien, deren ganzer Erfolg in einer mehr oder weniger gekünstelten Erklärung bekannter Analogien besteht, können unmöglich das Richtige getroffen haben.

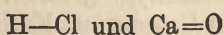
**Valenzlehre.** Ohne auf bestimmte Vorstellungen über die Natur der chemischen Affinität einzugehen, war es möglich, die Art der Verkettung der Atome im Molekül nach einem gewissen Schema zu betrachten, welches den Ueberblick und die Klassifizierung der chemischen Verbindungen nicht nur außerordentlich erleichtert, sondern auch ihre Reaktionsfähigkeit in mancher Hinsicht verständlich und dem Gedächtnisse leicht faßbar macht. Viele Beobachtungen führten zur Erkenntnis, daß häufig Elemente oder Radikale sich im Molekülverbände gegenseitig ersetzen können, ohne daß die Eigenschaften und insbesondere die Reaktionsfähigkeit der Moleküle eine durchgreifende Aenderung erfährt. In sehr vielen Fällen ist es z. B. möglich gewesen, in das Molekül an Stelle des Wasserstoffatoms ein Atom der Elemente F, Cl, Br, J, Li, Na, K usw. oder gewisse Atomgruppen wie  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  usw. einzuführen, immer zwar unter gleichzeitiger Aenderung des physikalischen und chemischen Verhaltens der Verbindung, aber andererseits niemals, ohne daß einzelne deutlich ausgesprochene Aehnlichkeiten zwischen der neuen und der ursprünglichen Verbindung bestehen blieben. Diese auf ein ungemein reichhaltiges Beobachtungsmaterial gegründete Erfahrung faßte man in dem Satze zusammen, daß solche Elemente oder Radikale einander *chemisch gleichwertig* oder *äquivalent* seien. Andere der-

artige chemisch gleichwertige Elemente sind O, Mg, Zn, Ca, Sr, Ba usw., die ebenfalls im Molekülverbände häufig sich leicht in einer Weise ersetzen lassen, welche den ganzen Habitus der Verbindung nicht von Grund auf ändert; in den Vertikalreihen der auf S. 190 befindlichen Tabelle ist eine Anzahl Gruppen derartiger Elemente aufgeführt.

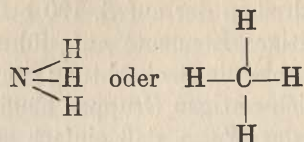
Man hat nun weiterhin die Beobachtung gemacht, daß auch Elemente von chemisch nicht gleichwertigen Gruppen häufig einander leicht ersetzen können, aber nicht in der Weise, daß einfach ein Atom eines Elementes an Stelle eines anderen in das Molekül eingeführt werden kann, sondern daß dieser Ersatz nur so erfolgt, daß an Stelle einer Anzahl Atome des Elementes der einen Gruppe eine *verschiedene* Anzahl Atome eines Elementes der anderen Gruppe tritt; zwei Atome H, Li, Na, F, Cl usw. können z. B. häufig ein Atom O, Mg usw. ersetzen. Auf diesem Wege gelangt man zu einer Vergleichung *des chemischen Wertes oder der Valenz* von zu verschiedenen Gruppen gehörigen Elementen und zu einer quantitativen Bestimmung derselben. Da kein Element bekannt ist, dessen Atome in größerer Anzahl als eines an Stelle des Wasserstoffs treten können, so gilt die Valenz des letzteren als Einheit, d. h. man bezeichnet den Wasserstoff und verwandte Elemente als einwertig. Dann müssen der Sauerstoff usw. als zweiwertig, der Stickstoff, Phosphor usw. als dreiwertig, Kohlenstoff, Silicium usw. als vierwertig aufgefaßt werden usw.

Zur Erklärung dieses Verhaltens nimmt man gewöhnlich an, daß die chemische Kraft der Elementaratome nicht gleichmäßig im Raum nach allen Richtungen wirkt, wie z. B. von der Anziehung eines gravitierenden Massenpunktes oder von der gegenseitigen Anziehung der Moleküle einer Flüssigkeit vorausgesetzt wird, sondern daß die Affinität *ausschließlich* oder vorzugsweise in gewissen Richtungen wirksam ist; die Zahl dieser bevorzugten Richtungen oder „Kraftstrahlen“ entspricht nach dieser Anschauung dem chemischen Werte des Atoms. Die chemische Kraft des Wasserstoffs wirkt also nur nach einer Richtung, diejenige des Sauerstoffs nach zweien, des Kohlenstoffs nach vieren usw. Den Zusammenhalt der Atome im Molekülverbände denkt man sich in der Weise erzeugt, daß je eine von einem Atome ausgehende Kraftlinie in die von einem anderen Atome ausgehende übergeht, daß mit anderen Worten die Valenzen der verschiedenen Atome sich gleichsam *gegenseitig sättigen*.

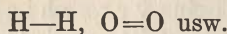
Durch die soeben dargelegten Anschauungen erhält man einen Ueberblick, wenn auch nicht über alle existenzfähigen Verbindungen, so doch wenigstens im großen und ganzen über die, welche sich vorzugsweise und leicht bilden und durch relativ große Beständigkeit ausgezeichnet sind. So werden zwei einwertige Elemente, wie Chlor und Wasserstoff, oder zwei zweiwertige, wie Calcium und Sauerstoff, im Sinne obiger Annahmen und im Einklang mit der Erfahrung zu folgenden Verbindungen von großer Stabilität



vorzugsweise zusammenzutreten geneigt sein; die verbindenden Striche sollen, wie allgemein üblich, die ineinander einmündenden Kraftlinien repräsentieren. Ähnlich wird die Bildungsfähigkeit von Molekülen wie



ohne weiteres verständlich. Daß auch gleichartige Atome zu Molekülkomplexen, wie



zusammentreten können, bietet nichts Ueberraschendes, weil man zur Erklärung ihrer Konstitution nach demselben Schema wie bei der Vereinigung ungleichartiger verfahren kann; wir müssen eben bezüglich der Sättigungsfähigkeit der Valenzen die Annahme machen, daß jede Valenz durch jede andere, gleichgültig, ob sie von einem gleichartigen oder ungleichartigen Atome ausgeht, gesättigt werden kann, wenn auch quantitative Unterschiede der durch die Sättigung vollzogenen Verkettung der Atome im weitgehendsten Maße vorhanden sind.

**Dualistische und unitarische Anschauungsweise.** Wenn man aber auch, wie soeben betont, daran festhalten muß, daß nach der bisherigen Erfahrung die gegenseitige Sättigungsfähigkeit der Valenzen eine fast unbeschränkte ist, daß also ähnlich, wie alle ponderable Materie sich gegenseitig anzieht, gleichgültig, welches ihre Beschaffenheit sei, so auch je zwei der als Valenzen bezeichneten Kraftlinien unter geeigneten Umständen wohl stets zur gegenseitigen Einwirkung zu gelangen vermögen, gleichgültig, von welchem Atome sie ausgehen, so ist andererseits die Intensität dieser Einwirkung im höchsten Maße sowohl von der Natur der beiden aneinander gereihten, wie von der Zahl und Beschaffenheit der anderen Atome abhängig, die außerdem noch im Molekülverbände zugegen sind. Und da ist es nun sehr auffallend, daß im großen und ganzen die Atome und die jenen in ihrem chemischen Verhalten vergleichbaren Atomkomplexe, die Radikale, sich in zwei Gruppen sondern lassen, zwischen denen ein polarer Gegensatz unverkennbar ist; während die zur nämlichen Gruppe gehörenden Atome und Radikale gegenseitig mehr oder weniger chemische Indifferenz zeigen, finden im allgemeinen zwischen den einzelnen Repräsentanten der einen und der anderen Gruppe sehr heftige Affinitätsäußerungen statt. Zur einen Gruppe gehören der Wasserstoff, die Metalle, Radikale wie  $\text{NH}_4$  usw., zur anderen die Halogene und die anderen Metalloide, ferner Radikale wie  $\text{OH}$ ,  $\text{SO}_4$  usw.

Die Existenz eines polaren Gegensatzes in der chemischen Wechselwirkung ist somit ganz unzweifelhaft und wird in ein noch helleres Licht durch die Vorgänge der Elektrolyse gerückt, bei welcher die Repräsentanten der ersten (positiven) Gruppe zur Kathode, diejenigen der zweiten

(negativen) Gruppe zur Anode wandern; die Entdeckung derselben führte Davy und besonders Berzelius (1810) zur Aufstellung der elektrochemischen Theorie, welche jenen unleugbar vorhandenen Dualismus der gegenseitigen Affinität zum Leitstern der chemischen Forschung erhob und jenen polaren Gegensatz aus demjenigen zwischen positiver und negativer elektrostatischer Ladung erklärte.

Allein alsbald erwies sich die Durchführung dieser Anschauung als unmöglich; abgesehen von der mangelhaften Berücksichtigung, welche diese Theorie der physikalischen Seite der Frage zuteil werden ließ und wodurch sie sich bereits in ihren Prämissen unhaltbar machte, lernte man chemische Vorgänge kennen, welche in entschiedenem Gegensatz zur ausschließlich dualistischen Auffassungsweise standen; wie sollte man sich von ihrem Standpunkte aus die gegenseitige und zwar sehr energische Bindungsfähigkeit zweier gleicher Atome, welche man in den Molekülen vieler Elemente (wie  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  usw.) konstatieren muß, wie das abnorme Verhalten des Kohlenstoffs erklären, der Wasserstoff und Chlor, also je eines der am ausgesprochensten positiven und negativen Elemente, gleich fest zu binden imstande ist?

Anstatt hieraus den Schluß zu ziehen, daß bei der chemischen Wechselwirkung neben polar (wie die elektrische Anziehung und Abstoßung) außerdem noch einheitlich (nach Art der Newtonschen Anziehung ponderabler Materie) wirkende Kräfte zur Geltung kommen, zog man es in der Folgezeit vor, im Gegensatz zum einseitig dualistischen Standpunkte von Berzelius sich einer nicht minder einseitigen unitarischen<sup>1)</sup> Anschauungsweise hinzugeben, was sich übrigens historisch sehr einfach aus dem Umstande erklärt, daß bei der Beschäftigung mit den Kohlenstoffverbindungen, die den Gegenstand der aufblühenden organischen Chemie bildeten, in der Tat die dualistische Auffassung unzureichend ist. Erst seit einigen Jahrzehnten, seit man den Erscheinungen der Elektrolyse wieder regeres Interesse entgegenbrachte, gelangte letztere mehr zu ihrem Rechte, und es bildet sich ein tieferes Verständnis für den Begriff des „positiven“ oder „negativen“ Verhaltens vieler Elemente oder Radikale heran.

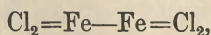
**Veränderlichkeit des chemischen Wertes.** Aus der Eigenschaft der chemischen Kräfte, mit den äußeren Bedingungen der Temperatur und des Druckes, der Gegenwart anderer Stoffe, schließlich am meisten mit der Natur der in Wechselwirkung tretenden Atome veränderlich zu sein, erklärt sich die Mannigfaltigkeit der chemischen Umwandlungen. Als die Hauptaufgabe der theoretischen Chemie muß bezeichnet werden,

<sup>1)</sup> Der im obigen, wie ich glaube, deutlich hervorgehobene Unterschied zwischen „polaren“ und „unitarischen“ chemischen Kräften findet sich in allen früheren Auflagen dieses Werkes (erste Auflage 1893). — A beg g führte später (1906) für den gleichen Unterschied die Bezeichnung „heteropolarer“ und „homöopolarer“ Verbindungen ein, ohne jedoch den tieferen Wesensunterschied derselben physikalisch begründen zu können. — Ich werde im folgenden meine, an die historische Entwicklung anknüpfende Benennung beibehalten.

die Art der Veränderlichkeit der Affinität von den bezeichneten Faktoren in Maß und Zahl auszudrücken. Inwieweit diese Aufgabe gelöst ist, wird in der Verwandtschaftslehre besprochen werden; hier sei nur das vom Standpunkte der Valenzlehre Wichtige vorausgeschickt.

Sowohl die Zahl der Valenzen, welche ein Atom im Molekülverbände betätigt, wie besonders die Intensität, mit welcher jene den Verband aufrecht erhalten, ist innerhalb gewisser Grenzen variabel. Während man über letzteren Punkt kaum je schwankend war, hat man die Lehre von der konstanten Valenz bis auf den heutigen Tag aufrecht zu erhalten gesucht, indem man einerseits die Möglichkeit, daß gewisse Valenzen ungesättigt bleiben können, zur Erklärung derjenigen Fälle einfuhrte, wo ein Atom weniger Valenzen betätigte, als ihm zugeschrieben werden, und andererseits durch Aufstellung des Begriffes der „Molekülverbindungen“ sich von der Existenzfähigkeit derjenigen Molekülkomplexe Rechenschaft gab, bei denen die Zahl der wirksamen Valenzen sich zu klein ergab, um ihren Zusammenhalt zu erklären. Es kann hier nicht erörtert werden, inwieweit bei diesen Erklärungsversuchen Worte sich zur rechten Zeit für den fehlenden Begriff des Wesens der Valenz einstellten; Tatsache bleibt es jedenfalls, daß es bisher nicht möglich war, unter die oben angedeuteten Strukturschemata alle chemischen Verbindungen zu rubrizieren, und daß also vorläufig nichts anderes übrig bleibt, als von dem Wechsel des chemischen Wertes Notiz zu nehmen, wodurch ja übrigens die gewaltige Bedeutung der Valenzlehre für die chemische Systematik nicht sonderlich beeinträchtigt wird.

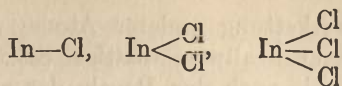
Allerdings hat sich für viele Verbindungen, bei denen auf den ersten Blick die Anzahl der betätigten Valenzen zu klein erschien, später eine mit der Valenzlehre im besten Einklange befindliche Konstitutionsformel auffinden lassen, wie besonders die unter Aufrechterhaltung der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs für die sogenannten „ungesättigten Verbindungen“ aufgestellten Strukturschemata überzeugend lehren; der einfache Kunstgriff, welcher hier zum gewünschten Endziele führte, bestand bekanntlich in Einführung der Annahmen, daß mehrere Valenzen zweier C-Atome sich gegenseitig sättigen und daß die C-Atome auch Ringe bilden können, Annahmen, welche (s. w. u.) in der Chemie der Kohlenstoffverbindungen theoretisch wie experimentell gleich bedeutende Triumphe gefeiert haben. Allein diese Erfolge, welche man der konsequenten Durchführung der Lehre von der konstanten Valenz verdankt, dürfen uns andererseits nicht blind machen Tatsachen gegenüber, die wenigstens vorläufig vom gleichen Standpunkte unerklärlich erscheinen. So haben Molekulargewichtsbestimmungen gezeigt, daß bimolekulare Formeln wie



die man aufgestellt hat, um die konstante Dreiwertigkeit des Eisens zu retten, unzulässig sind. Ein besonders merkwürdiger Fall ist von Nilson und Pettersson<sup>1)</sup> aufgefunden worden, welche die unzweifelhafte Existenz dreier Chloride des Indiums

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 2. 669 (1888).





selbst im Gaszustande nachwiesen; ja selbst bei den Kohlenstoffverbindungen ist ein wenn auch relativ äußerst seltener Wechsel der Valenz zu konstatieren.

In der Tat führen denn auch die Anschauungen der kinetischen Gastheorie zu dem Resultate, daß derartig einfache Verhältnisse, wie sie die Lehre von der konstanten Valenz postuliert, kaum zu erwarten sind. Die sogenannte Stabilität der chemischen Verbindungen erscheint hiernach als die Resultante zweier entgegengesetzter Kräfte, von denen die eine, die eigentliche chemische Kraft, die Atome im Molekülverbande festzuhalten sucht, während die andere, von der Wärmebewegung der Atome herrührend, den Molekülverband zu lockern strebt. Von letzterer ist augenscheinlich, daß sie mit der Temperatur sich ändern und zwar ohne Zweifel zunehmen wird; über die Natur der ersteren wissen wir nichts und können demgemäß auch nichts über eine etwaige Aenderung mit der Temperatur aussagen. Je mehr die chemische Anziehung überwiegt, um so stabiler wird die Verbindung sein. Wir treffen hier also Verhältnisse an, welche vergleichbar sind denen, zu welchen die kinetische Theorie der Flüssigkeiten hinführte (S. 228); und wie die Dampfspannung einer Flüssigkeit, welche aus der Konkurrenz der Kräfte entsteht, die von der Wärmebewegung der Flüssigkeitsmoleküle herrühren, und derer, die von der Anziehung zwischen letzteren resultieren, als das Maß ihrer Fähigkeit zu vergasen angesehen werden muß, so erscheint hiernach die Dissoziationsfähigkeit und damit auch die Reaktionsfähigkeit der Verbindungen durch die Konkurrenz analoger Kräfte bedingt. Im Sinne dieser Anschauungen erklärt sich ohne weiteres die vielfach beobachtete Abhängigkeit der Stabilität der Molekülkomplexe von den äußeren Bedingungen der Temperatur und des Drucks; die hier gültigen Gesetze werden in der Verwandtschaftslehre ausführlich auseinandergesetzt werden. Man kann sich auf diesem Wege auch über den vielfach beobachteten Wechsel des chemischen Wertes Rechenschaft geben, indem durch die Wärmebewegung der Atome im Molekül ja leicht die Wirkung einzelner der als Valenzen bezeichneten Kraftlinien zum Verschwinden gebracht werden kann.

**Die Molekülverbindungen<sup>1)</sup>.** Mehr Schwierigkeiten als die Erklärung derjenigen Fälle, wo das Auftreten ungesättigter Valenzen zu verzeichnen ist, oder mit anderen Worten Elementaratome in manchen Verbindungen weniger Valenzen betätigen, als ihnen von der Valenzlehre zuerkannt werden, bot die Bildung wohlcharakterisierter chemischer Verbindungen, bei denen mehr Valenzen vorhanden zu sein scheinen, als den sie zusammensetzenden Atomen nach ihrem sonstigen Verhalten zugesprochen werden können. Wasser und viele Salze müssen als in sich vollkommen gesättigte Verbindungen aufgefaßt werden, bei denen keine

<sup>1)</sup> Vgl. A. W e r n e r, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. 4. Aufl. Sammlung Die Wissenschaft. Braunschweig 1920.

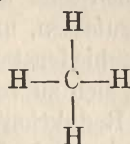
freien Valenzen zur Verkettung anderer Atome mehr verfügbar sind; trotzdem haben wir in den kristallwasserhaltigen Salzen offenbare chemische Verbindungen vor uns, die nach den Regeln der multiplen Proportionen zusammengesetzt sind. Der Bindung von Kristallwasser ist die Anlagerung von Ammoniak und substituierten Aminen sowie die Erscheinung vergleichbar, daß viele Salze als Doppelsalze ebenfalls in stöchiometrischen Verhältnissen zusammenkristallisieren. Methyläther vermag ein Molekül Salzsäure zu addieren, was mit der so hoch ausgebildeten Valenzlehre der organischen Verbindungen im strikten Widerspruch steht.  $MgCl_2$  addiert sechs Moleküle Methyl- oder auch Aethylalkohol; die gleiche Anzahl von Molekülen Ameisensäure oder Essigsäure lagern sich an  $MgBr_2$  an. Besonders ausgebildet ist die Additionsfähigkeit bei  $MgJ_2$ ; es vermag sechs Moleküle von Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Essigester und anderen Estern sowie von Dimethylketon aufzunehmen. Ebenfalls unvereinbar mit der Lehre von der konstanten Valenz, insbesondere der Zweiwertigkeit des Sauerstoffs, ist die Existenz von Molekülen der Größe  $(H_2O)_2$ , die wir im Wasserdampf wie in Lösungen annehmen müssen. Derartige, durch Addition gesättigter Verbindungen entstandene Molekülkomplexe nennt man „Molekülverbindungen“; man nimmt vom Standpunkt der Valenzlehre an, daß die Komponenten dieser Aggregate bis zu einem gewissen Grade ihre Selbständigkeit im neuen Komplex gewahrt haben.

Dies führt zur Unterscheidung von Verbindungen verschiedener Ordnung. Als solche erster Ordnung bezeichnet W e r n e r diejenigen, bei denen die einzelnen Bestandteile des Moleküls durch reine Valenzkräfte zusammengehalten werden, also z. B. die wasserfreien Halogenide oder die gesättigten Kohlenwasserstoffe. Verbindungen höherer Ordnung sind eben die sämtlichen Molekülverbindungen, in denen als Einheiten niederer Ordnung in sich gesättigte Komplexe existieren. Die beiden in valenzchemischer Hinsicht gesättigten Teile des Moleküls werden dann durch sogenannte N e b e n v a l e n z e n oder k o o r d i n a t i v e Bindungen zusammengehalten. Eine Zwischenstellung nehmen vielleicht die Salze der Sauerstoffsäuren ein; z. B. enthält die Verbindung  $Na_2SO_4$  zwar lediglich durch Valenzbindungen miteinander verknüpfte Atome, aber doch ist, wie die elektrolytische Dissoziation zeigt, die valenzchemisch zweiwertige Gruppe  $SO_4$  ein engerer Bestandteil des Moleküls. Wir werden weiter unten noch zahlreiche Anwendungen der äußerst fruchtbaren Auffassung W e r n e r s kennen lernen.

**Kohlenstoffverbindungen.** Fast ausnahmslos und mit großem und unzweifelhaftem Erfolge hat sich die Valenzlehre bei den Kohlenstoff- oder sogenannten organischen Verbindungen durchführen lassen, woselbst es teils schon gelungen ist, teils in naher Aussicht steht, für jede wirklich existierende Verbindung von hinreichend bekannter Reaktionsfähigkeit ein theoretisch mögliches Strukturschema aufzustellen, welches uns die Quintessenz ihres chemischen Verhaltens repräsentiert. Der Grund hiervon ist wohl einmal darin zu suchen, daß infolge der Fülle des Materials

und der Mannigfaltigkeit der Verhältnisse gerade hier jede Theorie reichliche Gelegenheit fand, sich der Feuertaufe des Experimentes zu unterwerfen; hauptsächlich aber findet die hohe Ausbildung der organischen Strukturchemie darin ihre Erklärung, daß nach allem, was wir wissen, die Verhältnisse bei den organischen Verbindungen in der Tat einfacher liegen als anderswo, und daß der Kohlenstoff bei aller Mannigfaltigkeit seiner Verbindungen ein in vieler Hinsicht regelmäßigeres Verhalten zeigt als andere Elemente.

Die Grundlage der organischen Strukturchemie bildet die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs, welche nach den vorbereitenden Arbeiten von Frankland mit Entschiedenheit gleichzeitig (1858) von Couper und Kekulé betont und von letzterem besonders in ihrer Fruchtbarkeit erkannt und nachgewiesen wurde. Indem man sich an Stelle der Wasserstoffatome des Methans



sukzessive andere einwertige Atome oder Radikale eingeführt oder zwei Wasserstoffatome durch ein zweiwertiges Atom oder Radikal usw. ersetzt denkt, gelingt es, für das ganze Heer der Kohlenstoffverbindungen Strukturformeln aufzustellen, welche nicht nur im Sinne der Valenztheorie als möglich angesehen werden müssen, sondern auch dem mit ihrer Sprache Vertrauten vieles über die Reaktionsfähigkeit und die physikalischen Eigenschaften der betreffenden Verbindung verraten.

Die Valenztheorie des Kohlenstoffs, wie auch der anderen Elemente, soweit es sich überhaupt um Verbindungen von einer bestimmten Konstitution handelt, betrachtet das Molekül als ein starres Gebilde, was bei hinreichend tiefen Temperaturen zunächst auch gewiß gestattet ist. Auf der anderen Seite aber haben wir oben (S. 325) bei Besprechung der Konstitution des atomistischen und des gewöhnlichen Wasserstoffs gesehen, daß Rotationserscheinungen („Nullpunktsenergien“) auch bei den tiefsten Temperaturen angenommen werden müssen, wie überhaupt jede potentielle Energie, also auch jede chemische Bindung, wahrscheinlich einst auf derartige Nullpunktsenergien zurückzuführen sein wird. Zurzeit ist, wie schon wiederholt betont, die Quantentheorie noch nicht soweit ausgebildet, um derartige Fälle sicher zu behandeln; der an sich gewiß vollkommen zweckmäßige Versuch A. v. Weinbergs<sup>1)</sup>, durch die Annahme rotierender oder vibrierender Atombewegungen das Verhalten der organischen Verbindungen näher verständlich zu machen, kann daher wohl erst eine Lösung bringen, wenn die Quantentheorie mehr ausgebaut sein wird.

**Eigentümlichkeiten der Kohlenstoffverbindungen.** Die Tatsache, daß es eine „organische Chemie“ gibt, läßt die Frage entstehen, durch

<sup>1)</sup> Kinetische Stereochemie (Braunschweig 1914, bei Vieweg); vgl. auch Berl. Ber. 52. 1501 (1920).

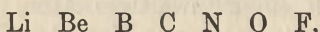
welche Eigentümlichkeiten die in diesem Zweige der Chemie behandelten Verbindungen so sehr ausgezeichnet sind, daß ihnen eine gesonderte und von dem Gesamtgebiete der Chemie losgelöste Behandlungsweise seitens des Lehrers nicht nur, sondern auch seitens des Forschers zuteil wird.

Zweifellos ist es der Kohlenstoff, welcher der „Chemie der Kohlenstoffverbindungen“ sein Gepräge aufdrückt; es wird also zu erörtern sein, inwiefern dieses Element eine gesonderte Stellung einnimmt. Von v a n't H o f f<sup>1)</sup> sind folgende Punkte angeführt worden:

1. Die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs bedingt es, daß die Derivatenzahl einer Kohlenstoffverbindung eine außerordentlich hohe ist.

2. Die Fähigkeit der Kohlenstoffatome, sich gegenseitig und zwar in sehr verschiedener Weise zu binden, läßt die mannigfachsten Kombinationen als möglich erscheinen.

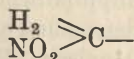
3. Das Verhalten des Kohlenstoffs ist als in der Mitte zwischen positiv und negativ stehend aufzufassen, und das verleiht ihm die eigentümliche Fähigkeit, mit den verschiedensten Elementen, wie Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor usw., sich zu verbinden; hieraus folgt auch die Fähigkeit, sich abwechselnd für Reduktions- und Oxydationsvorgänge zu eignen, die für das tierische und pflanzliche Leben von so hoher Bedeutung ist. Betrachten wir die erste Horizontalreihe des periodischen Systems



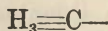
so finden wir den Kohlenstoff gleichsam am Wendepunkte der Affinitätsunterschiede, indem rechts die ausgesprochen negativen, links die ausgesprochen positiven Elemente stehen.

Einen deutlichen Einfluß übt übrigens die T e m p e r a t u r auf den Kohlenstoff aus; bei hohen Wärmegraden überwiegt seine Affinität zum Sauerstoff, er wird ausgesprochen p o s i t i v; möglicherweise würde starke Temperaturerniedrigung im entgegengesetzten Sinne wirken.

4. Je nach der Art und Weise, wie drei Valenzen eines Kohlenstoffatoms gesättigt sind, ist die vierte entweder ausgesprochen positiv, beziehungsweise negativ, oder aber mehr in der Mitte stehend. So ist die freie Valenz der Gruppe



häufig negativ; diejenige der Gruppe



(Methylgruppe) ist bezüglich ihrer Reaktionsfähigkeit dem Wasserstoff am besten vergleichbar und demgemäß ausgesprochen p o s i t i v; die Gruppe des Cyans schließlich



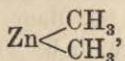
vermag bald positiv, bald negativ zu reagieren.

5. Eine weitere charakteristische Eigenschaft ist die T r ä g h e i t der Kohlenstoffverbindungen und die dadurch bedingte L a n g s a m k e i t d e r R e a k t i o n e n, wo Kohlenstoffbindungen gelöst oder geschlossen

<sup>1)</sup> Ansichten über die org. Chemie I S. 34 ff., II S. 240 ff. Braunschweig 1881.

werden müssen, welche die organische Chemie kennzeichnet und sich demgemäß in der Lebenstätigkeit der Tiere und Pflanzen wiederfindet.

So ist es wahrscheinlich, daß die Existenzfähigkeit einer Verbindung



während die entsprechende Wasserstoffverbindung



unbekannt ist, nicht so sehr aus der größeren Affinität der Methylgruppe, verglichen mit dem Wasserstoff, zum Zn, als vielmehr daraus sich erklärt, daß die erstere Verbindung viel langsamer zerfällt als die letztere; bekannt ist ferner die Erscheinung, daß viele Kohlenstoffderivate stabiler sind als die Muttersubstanz (Methylsulfonsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$  ist viel stabiler als die schweflige Säure  $\text{H} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ ; man kennt Ester der instabilen Orthokohlensäure usw.).

Die gleiche Trägheit der Kohlenstoffbindung ermöglicht es, Moleküle aufzubauen, deren Anordnung eine sozusagen übermäßig gekünstelte und demgemäß unnatürliche ist; durch einen mehr oder minder energischen Anstoß erfolgt dann ein Uebergang in eine stabilere Anordnung der Atome. Häufig wird hierbei eine sehr große Energiemenge in Freiheit gesetzt, und die Umlagerung wird dann zur Explosion; so erklärt es sich, daß die organische Chemie so zahlreiche Explosivstoffe aufzuweisen hat.

**Methoden zur Bestimmung der Konstitution.** Die hohe Entwicklung der organischen Strukturchemie und die außerordentlichen experimentellen Erfolge, welche man ihrer zielbewußten Durchführung verdankt, beweisen auf das schlagendste, wie glücklich die Aufstellung des Begriffes der „Konstitution der Moleküle“ gewesen ist. Im folgenden habe ich versucht, einer Darstellung v a n't H o f f s <sup>1)</sup> folgend, in Kürze die leitenden Prinzipien anzudeuten, nach denen die Organiker bei der Aufstellung ihrer Strukturschemata zu verfahren pflegen.

1. Bei der Untersuchung der Bindungsweise der Atome im Moleküle einer Kohlenstoffverbindung, welche man als einheitlich erkannt hat, und deren Zusammensetzung durch die Analyse und deren Molekulargröße durch eine der im Kap. 4 besprochenen Methoden vorher sichergestellt werden muß, gibt zunächst die V a l e n z der in der Verbindung enthaltenen Atome (Vierwertigkeit des Kohlenstoffs, Fünf- oder Dreiwertigkeit des Stickstoffs, Zweiwertigkeit des Sauerstoffs, Einwertigkeit des Wasserstoffs und der Halogene usw.) gewisse Anhaltspunkte, insofern als dadurch die Zahl der denkbaren Konstitutionsformeln sehr eingeschränkt wird, und zwar um so mehr, je konstanter die einzelnen Elemente sich in der Zahl ihrer Valenzen verhalten.

2. Nähere Anhaltspunkte liefert die D a r s t e l l u n g s a r t von Verbindungen unbekannter aus solchen bekannter Konstitution oder umgekehrt die Ueberführung der ersteren in letztere; in vielen Fällen kann

<sup>1)</sup> Ansichten über die org. Chemie. Braunschweig 1881.

man annehmen, daß die gebildeten Verbindungen eine mit der ursprünglichen verwandte Konstitution besitzen, und dies mit um so größerer Sicherheit, je leichter die Umwandlung und Rückverwandlung sich erzielen läßt und je geringer die mit dem Umsatze verbundenen Energieänderungen sind. Die eigentümliche Trägheit der Kohlenstoffbindungen, welche der Chemie dieses Elementes ihr besonderes Gepräge aufdrückt (S. 334), rechtfertigt im gegebenen Falle die Voraussetzung, daß bei der Umwandlung möglichst wenige Valenzen gelöst und neu gebunden werden. Diese Methode der Konstitutionsbestimmung ist die bei weitem zuverlässigste und in ihrer Anwendung häufigste; gerade sie aber ist wegen der Leichtigkeit, mit welcher die Valenzen in den anorganischen Verbindungen ihre Rolle zu wechseln pflegen, hauptsächlich auf die Kohlenstoffverbindungen beschränkt.

3. Auf Grund der vielfach gemachten Erfahrung, daß die Reaktionsfähigkeit gewisser Atomgruppen (wie OH, CO, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, NH<sub>2</sub> usw.) häufig unverändert bestehen bleibt, wie auch das Molekül im übrigen zusammengesetzt sei, kann man aus der Reaktionsfähigkeit einer Verbindung umgekehrt auf die Existenz der entsprechenden Gruppen in ihrem Moleküle schließen (Prinzip der Analogie in den Reaktionen).

4. Ein außerordentlich elegantes Prinzip besteht in der Untersuchung der Zahl der isomeren Derivate; indem man nämlich zusieht, wieviel neue Verbindungen bei einer gleichen Substitution (etwa eines Wasserstoffatoms durch ein Chloratom) entstehen können, erhält man einen sicheren Aufschluß, ob die verschiedenen substituierten Atome verschiedenartige Funktionen im Molekülverbände ausüben oder nicht; so führt die Tatsache, daß es nur ein Phenylchlorid (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl) gibt, zur Erkenntnis der identischen Bindung der Wasserstoffatome im Benzol; die Entdeckung dreier hydroxylierter Benzoesäuren machte die Unterscheidung der Ortho-, Para- und Metastellung notwendig, welche ebenfalls für die Auffassung der Benzolstruktur von fundamentaler Bedeutung wurde usw. (Vgl. auch die S. 341 mitgeteilte Diskussion über die Zahl der Methylchloride.)

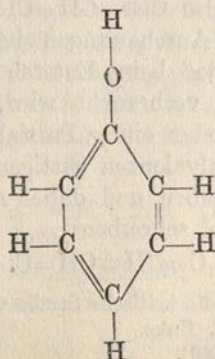
5. Aus der mehr oder weniger großen Leichtigkeit, mit welcher ein Abspaltungsprodukt von der Verbindung gebildet wird, kann man mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit den Schluß ziehen, ob die Komponenten des Abspaltungsproduktes im Moleküle der Verbindung einander nahe benachbart sind oder nicht. So wird eine Substanz unter sonst gleichen Umständen um so leichter ein Anhydrid bilden, je näher die abgespaltene Hydroxylgruppe und der abgespaltene Wasserstoff im Molekül aneinander gelagert sind. Wir werden weiter unten sehen, wie wichtige Dienste dies Prinzip der intramolekularen Reaktion gerade der Stereochemie geleistet hat.

6. Bisweilen findet im Molekülverbände eine gegenseitige Beeinflussung der Reaktionsfähigkeit gewisser Elemente oder Radikale statt, welche im allgemeinen um so deutlicher hervortritt, je näher die aufeinander wirkenden Atome sich befinden; umgekehrt kann man dann wieder aus der Reaktionsfähigkeit

einzelner in einer Verbindung unbekannter Konstitution enthaltener Elemente oder Radikale einen Schluß auf ihren gegenseitigen Abstand ziehen und so Anhaltspunkte für die Aufstellung ihrer Strukturformel gewinnen. So ist der große Einfluß sehr bemerkenswert, welchen verschiedene Elemente oder Radikale je nach ihrer Stellung im Molekülkomplexe auf die Reaktionsfähigkeit des aziden Wasserstoffatoms organischer Säuren ausüben.

7. Alle isomeren Verbindungen unterscheiden sich mehr oder weniger in ihren Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dichte, Lichtbrechung usw.; die Konstitution ist also neben der Zusammensetzung der Stoffe ein für ihr physikalisches Verhalten maßgebender Faktor. Wenn man nun durch Untersuchung einer großen Anzahl Verbindungen von bekannter Struktur Beziehungen zwischen einer physikalischen Eigenschaft der Verbindungen und ihrer Konstitution aufgefunden hat, so kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit häufig umgekehrt aus den physikalischen Eigenschaften einer unbekanntes Verbindung auf ihre Konstitution einen Rückschluß machen. Meistens sind derartige Beziehungen (wie z. B. die zwischen Konstitution und Lichtbrechung) vorwiegend empirischer Natur, und die Sicherheit, mit welcher man sich ihrer im gegebenen Falle bedienen kann, wächst dann einfach mit der Zahl der zutreffenden Fälle; bisweilen aber (wie es z. B. mit der Beziehung zwischen Konstitution und optischer Aktivität der Fall ist) stützen sie sich auf eine tiefere Erkenntnis ihres Wesens und können dann mit sehr großer Zuversicht verwertet werden. Das auf diesem Gebiete bisher Entdeckte findet man im Kap. 6 dieses Buches zusammengestellt.

**Benzoltheorie.** Nach den soeben beschriebenen Methoden ist es gelungen, die Konstitution einer fast täglich wachsenden Zahl von Kohlenstoffverbindungen mit großer Sicherheit zu ermitteln. Die so erhaltenen Konstitutionsformeln ziehen gewissermaßen in gedrängtester Form das Fazit aus vielen und mannigfaltigen Erfahrungstatsachen, und der Kundige, der ihre Sprache versteht, erfährt von ihnen vielerlei über die Natur der Verbindung, welche durch die Formel dargestellt wird. Betrachtet man z. B. die Konstitutionsformel des Phenols, wie sie nach Kekulé's Theorie folgt,

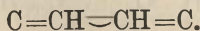


so erkennt man auf den ersten Blick, daß ein Wasserstoffatom ganz anders wie die übrigen reagieren wird, indem es sich verhältnismäßig leicht gegen positive Radikale austauscht, daß sich bei Substitution eines der übrigen Wasserstoffatome durch ein einwertiges Element oder Radikal, je nach der Stelle, wo es eintritt, verschiedene Isomere zu bilden vermögen, daß Lösung der Ringbindung eine durchgreifende Veränderung des molekularen Baues bedeutet usw.

Die drei Isomeren, die durch Ersatz eines direkt an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs im Phenol (und analogen Verbindungen) gebildet werden können, werden bekanntlich als Ortho-, Meta- und Paraverbindungen unterschieden; streng genommen sollte aber die Zahl der Isomeriefälle noch größer sein und es sollte z. B. einen Unterschied machen, welches der beiden der Hydroxylgruppe des Phenols benachbarten Wasserstoffatome substituiert wird. Der Umstand, daß dieser Isomeriefall bisher nicht realisiert werden konnte, hat mannigfache Erklärungen veranlaßt und zur Aufstellung mehrerer von der Kekulé'schen Auffassung abweichender Benzolformeln geführt<sup>1)</sup>. In neuester Zeit hat sich daraus eine veränderte Anschauung des Wesens der Doppelbindung überhaupt entwickelt, auf die hier kurz eingegangen sei.

Schon oft war früher bemerkt worden, daß der Ausdruck „doppelte Bindung“ wie auch das Symbol dafür  $C=C$  dem tatsächlichen Verhalten wenig entsprechen und namentlich den charakteristischen Eigentümlichkeiten der doppelten Bindung, ihrer Unbeständigkeit und Additionsfähigkeit, durchaus nicht Rechnung tragen. Eine Weiterbildung der Anschauungen über die doppelte Bindung, welche zwar ein neues hypothetisches Element hinzubringt, aber geeignet ist, eine große Anzahl beobachteter Tatsachen zusammenzufassen, hat J. Thiele<sup>2)</sup> angenommen. Er denkt sich, daß beim Entstehen einer Doppelbindung nur eine teilweise Sättigung der beiden Valenzen eintritt. Den wichtigsten Stützpunkt für seine Anschauungen findet Thiele in dem Verhalten der sogenannten konjugierten Doppelbindungen. Wenn nämlich der Atomkomplex  $C=CH-CH=C$  ein Molekül Wasserstoff oder Brom addiert, so wird nicht die eine Doppelbindung gelöst etwa unter Entstehung der Gruppe  $CBr-CHBr-CH=C$ , sondern beide verschwinden und an ihrer Stelle tritt in der Mitte eine Doppelbindung auf; es entsteht also  $CBr-CH=CH-CBr$ .

Nach den bisherigen Anschauungen ist das nicht zu verstehen. Thiele nimmt nun an, daß beim Entstehen einer Doppelbindung die Affinität nicht vollständig verbraucht wird, sondern an jedem Atom noch ein „Affinitätsrest“ oder eine „Partialvalenz“ übrig bleibt. Die beiden benachbarten Partialvalenzen sättigen sich gegenseitig, während die äußeren ungesättigt bleiben und daher additionsfähig sind; es läßt sich dafür folgendes Symbol schreiben:



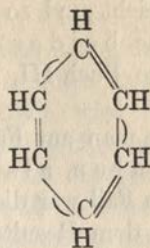
<sup>1)</sup> Vgl. darüber besonders die kritische Studie von W. Marcwald, Benzoltheorie. Stuttgart 1897, bei F. Enke.

<sup>2)</sup> Lieb. Ann. 306. 87 (1899).

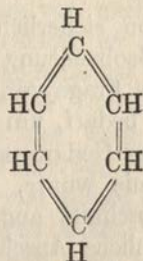


Der Addend lagert sich an die Kohlenstoffatome mit freien Partialvalenzen an, und so ist die Entstehung des Produktes  $\text{BrC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CBr}$  zu verstehen. In ähnlicher Weise erklären sich andere Additionserscheinungen, wie sie bei den Aldehyden, dem Chinon, dem Benzil usw. beobachtet sind.

Eine besonders schöne Anwendung finden diese Anschauungen auf das Benzolproblem. Die nach der Thieleschen Auffassung modifizierte Kekulé'sche Formel würde durch das Symbol:



oder auch, wenn man alle Bindungen als gleichwertig ansieht, durch folgendes:

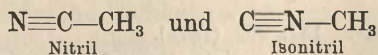


darzustellen sein.

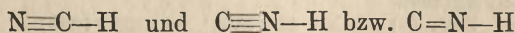
Da das Benzol nach dieser Formel sechs inaktive Bindungen enthält, so ist es eine gesättigte Verbindung, was dem chemischen Verhalten gut entspricht.

Wegen der vollkommenen Symmetrie der Thieleschen Formel verschwindet auch das oben dargelegte Bedenken gegen die Kekulé'sche Formel.

**Gültigkeitsbereich der Strukturformeln.** Die Erfahrung hat gelehrt, daß zur völligen Beschreibung der darstellbaren Verbindungen die Konstitutionsformeln nicht durchgängig ausreichend sind. Auf der einen Seite zeigte sich nämlich, daß nicht in allen Fällen die von den Konstitutionsformeln vorausgesehenen Verbindungen darstellbar sind; so sind zwar die beiden Isomere

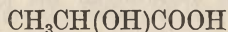


oder wohl richtiger  $\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$  (ebenso wie in  $\text{C}=\text{O}$  und  $\text{C}=\text{NOH}$ ) bekannt, aber man kennt, nur eine Blausäure, obwohl analog deren zwei



vorhanden sein sollten. Hier erweisen sich also die Konstitutionsformeln zu weit, indem weniger Verbindungen darstellbar, als nach ihnen zu erwarten sind. Bedenken gegen ihre Richtigkeit können hieraus jedoch nicht abgeleitet werden, denn es wäre ja sehr wohl möglich, daß die vermuteten Isomeren auch wirklich existieren, und daß man nur den richtigen Weg zu ihrer Darstellung und die Bedingungen ihrer Existenz noch nicht gefunden hat; in vielen Fällen liegt ferner die Annahme nahe, daß (wie auch z. B. in der Blausäure) die beiden Arten von Molekülen vorhanden sind, daß dieselben aber so leicht und so schnell ineinander übergehen, daß die Verbindung im Sinne beider Strukturformeln zu reagieren vermag (Näheres darüber siehe Buch III, Kap. Chemische Kinetik unter *Tautomerie*).

Anders lag die Sache, als man auf Fälle stieß, in denen mehr Isomere vorhanden waren, als die Theorie forderte und zuließ. Der klassische Fall war die Milchsäure, bei deren Untersuchung *Wislicenus*<sup>1)</sup> zu dem Resultate kam, daß es mehrere unzweifelhaft einer und derselben Formel



entsprechende Milchsäuren von sicherlich verschiedenen Eigenschaften gäbe. Durch diese Beobachtung in erster Linie angeregt, legte sich *van't Hoff*<sup>2)</sup> (1877) die Frage vor, welcher Abänderung oder Erweiterung die Structurchemie bedarf, um auf alle beobachteten Verbindungen anwendbar zu sein. Der Gedankengang, durch den *van't Hoff* zum Schöpfer der Stereochemie wurde, soll in seinen wesentlichsten Grundzügen im folgenden Abschnitt angedeutet werden. Zu gleicher Zeit entwickelte *Le Bel* ähnliche Anschauungen.

**Stereochemie des Kohlenstoffs.** Die wichtigste Grundannahme, auf der alle folgenden Betrachtungen fußen, besteht darin, daß die vier Valenzen des Kohlenstoffes in jeder Hinsicht gleichwertig sind. Die Richtigkeit dieser Annahme stützt sich zunächst auf das negative Ergebnis, daß nicht entfernt so viele Isomere bekannt sind, als vorhanden sein müßten, wenn eine oder mehrere Valenzen des Kohlenstoffes verschieden wären. Man kennt z. B. nur ein Methylchlorid, und es müßte deren notwendig mehrere geben, wenn die Bindung des Chloratoms je nach seinem Orte eine verschiedene sein könnte.

Die Frage nach der Zahl der Monosubstitutionsprodukte ist von *L. Henry*<sup>3)</sup> systematisch in Angriff genommen; wegen der außerordentlichen Wichtigkeit, die ihr für die Grundlage der Stereochemie zukommt, sei der Weg, den dieser Forscher einschlug, kurz angedeutet. Angenommen,

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 156. 3, 157. 302 (1871).

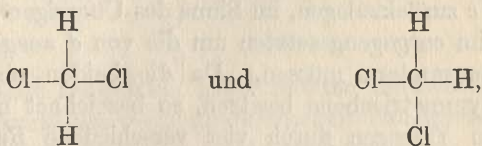
<sup>2)</sup> Dix années dans l'histoire d'une théorie, Rotterdam 1887. Lagerung der Atome im Raume. 3. Aufl. Braunschweig 1908. Vgl. ferner *A. Hantzsch*, Grundriß der Stereochemie. Breslau 1893; *A. Werner*, Lehrbuch der Stereochemie. Braunschweig 1905.

<sup>3)</sup> Bull. Acad. Belg. (3) 12. Nr. 12 (1886), 15. 333 (1888).

die vier Valenzen des Kohlenstoffes wären verschieden, so daß wir die Formel des Methans  $\text{CH}_I\text{H}_{II}\text{H}_{III}\text{H}_{IV}$  schreiben müßten, worin die römischen Indizes an den H-Atomen andeuten, daß sie in verschiedener Weise vom Kohlenstoff gebunden sind, so müßte es auch vier Monosubstitutionsprodukte geben, je nach dem Wasserstoffatom, welches substituiert ist. Man lasse nun das einwertige Radikal A einwirken, und es möge etwa die Stelle von  $\text{H}_I$  einnehmen, so daß die Verbindung entsteht  $\text{CAH}_{II}\text{H}_{III}\text{H}_{IV}$ . Wir ersetzen nun das Radikal A durch ein zweites ebenfalls einwertiges B, d. h. wir stellen die Verbindung  $\text{CBH}_{II}\text{H}_{III}\text{H}_{IV}$  dar und führen in diese Verbindung wiederum das Radikal A ein, das nun die Stelle eines anderen Wasserstoffatoms, etwa  $\text{H}_{II}$ , einnehmen muß, wodurch wir die Verbindung  $\text{CBAH}_{III}\text{H}_{IV}$  erhalten. Schließlich wird das Radikal B wieder durch Wasserstoff ersetzt, so daß  $\text{CH}_I\text{AH}_{III}\text{H}_{IV}$  entsteht. Ist die Valenz I und II verschieden, so müssen es auch die Eigenschaften von  $\text{CAH}_{II}\text{H}_{III}\text{H}_{IV}$  und  $\text{CH}_I\text{AH}_{III}\text{H}_{IV}$  sein, und in derselben Weise fortfahrend, kann man auch die anderen Valenzen des Kohlenstoffes untersuchen. Henry hat sukzessive auf diesem Wege alle vier Nitromethane dargestellt, gelangte jedoch stets zum gleichen Körper.

Legt man sich also die Frage vor, nach welchen Richtungen sich die Valenzen des Kohlenstoffes ausbreiten, so folgt aus der Gleichwertigkeit der vier Valenzen des Kohlenstoffes zunächst, daß sie symmetrisch im Raum verteilt sein müssen; eine derartige Verteilung ist aber nur in zweierlei Weise denkbar: es müssen die vier Valenzen entweder in einer Ebene liegen, und zwar je unter einem Winkel von  $90^\circ$ , oder sie müssen symmetrisch im Raum verteilt sein, wie die vier Ecken eines gleichseitigen Tetraeders.

Zwischen beiden Auffassungen haben wiederum die Isomerieverhältnisse zu entscheiden: ersetzt man zwei Wasserstoffatome des Methans durch zwei Chloratome, so würde man im ersteren Falle zu folgenden beiden isomeren Methylenechloriden gelangen können,



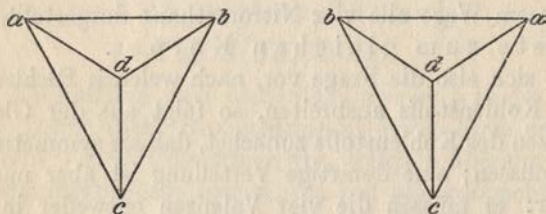
welche also dadurch unterschieden sind, daß im einen die beiden gleichartigen Atome einander gegenüber, im anderen nebeneinander gelagert sind. Sind hingegen die vier Kohlenstoffvalenzen tetraedrisch angeordnet, so müssen die beiden Cl-Atome, wie man sie sich auch in das Molekül eingeführt denkt, immer benachbart liegen, und man gelangt nur zu einem Methylenechlorid. In der Tat ist nun aber nur ein einziges Methylenechlorid bekannt. Ähnlich liegt die Sache, wenn zwei Wasserstoffatome durch zwei verschiedene Radikale oder wenn drei Wasserstoffatome durch zwei gleiche und ein drittes verschiedenes Radikal ersetzt sind; in allen diesen Fällen bietet sich, um der Annahme noch nicht beobachteter und sehr unwahrscheinlicher Isomeren zu entgehen, nur die Auffassung der tetraedrischen Anordnung der Valenzen im Raume dar.

**Optische Isomerie.** Im Sinne dieser Auffassung findet man als einzig mögliche Isomerie von Substitutionsprodukten des Methans den Fall, daß drei Wasserstoffatome durch drei verschiedene Radikale ersetzt, oder daß, allgemeiner ausgedrückt, die vier Kohlenstoffvalenzen durch vier verschiedene Radikale gesättigt sind.

Bezeichnen wir die verschiedenen Elemente oder Radikale, welche die Valenzen eines Kohlenstoffatoms sättigen sollen, mit  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ , so gelangen wir zu den beiden in Fig. 30 dargestellten Formelschemata, welche bei aller Aehnlichkeit doch zwei verschiedenen Verbindungen entsprechen müssen, weil sie sich nicht zur Deckung bringen lassen; ihr Unterschied ist vergleichbar mit demjenigen zwischen rechter und linker Hand oder zwischen Bild und Spiegelbild.

Der bloße Anblick der Zeichnung läßt sofort erkennen, daß diesen beiden Isomeren eine Verschiedenheit der meisten ihrer physikalischen

Fig. 30.



und chemischen Eigenschaften nicht zukommen kann. Die Atomabstände sind in beiden Fällen gleich groß, in beiden Fällen ist z. B. der Abstand zwischen  $a$  und  $b$  der gleiche. Der Unterschied besteht allein darin, daß, wenn wir eine beliebige Ecke der beiden Tetraeder herausgreifen, z. B. diejenige, an welcher das Radikal  $d$  angelagert ist, wir bei dem linksstehenden, um den Weg  $abc$  zurückzulegen, im Sinne des Uhrzeigers, bei dem rechtsstehenden aber im entgegengesetzten um die von  $d$  ausgehende Ecke des Tetraeders herumwandern müssen. Da die beiden oben gezeichneten Formen keine Symmetrieebene besitzen, so bezeichnet man ein Kohlenstoffatom, dessen Valenzen durch vier verschiedene Radikale gesättigt sind, als ein „*asymmetrisches*“.

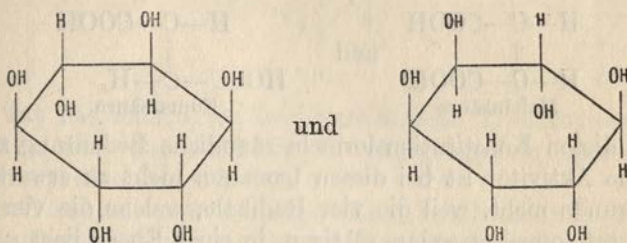
Es waren Le Bel und van't Hoff<sup>1)</sup>, die unabhängig und gleichzeitig 1874 die Ansicht aussprachen, daß die rechts und links optisch aktiven Verbindungen diesem Isomeriefalle entsprechen. In der Tat sind die gewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Isomeren genau die gleichen, und lediglich ihre Fähigkeit, die Polarisationsebene des Lichtes gleich stark, aber nach entgegengesetzter Seite zu drehen, deutet darauf hin, daß diesen Stoffen eine Verschiedenheit ihres molekularen Baues zukommt. Man bezeichnet daher diese Isomerie als „*optische*“; bei Besprechung der optischen Drehung im folgenden Kapitel werden wir hierauf näher eingehen.

<sup>1)</sup> Vgl. darüber die S. 340 erwähnte Literatur.

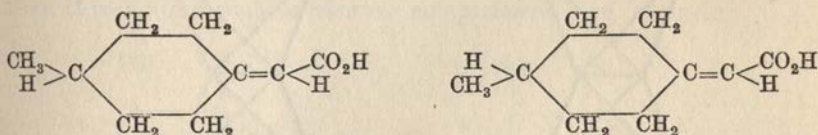
Im kristallisierten Zustande offenbart sich diese Isomerie häufig dadurch, daß die beiden Substanzen in den beiden enantiomorphen (in sich gewendeten) Formen kristallisieren.

Die beiden Fig. 30 gezeichneten Isomeren besitzen offenbar gleiche Konstitution, weil die Art der Bindungen bei beiden in jeder Hinsicht die gleiche ist; sie sind unterschieden nur durch die räumliche Anordnung der einzelnen Gruppen des Moleküls, oder sie besitzen, wie man sagt, verschiedene „Konfiguration“.

Auch ohne daß Verbindungen eigentliche asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, kann optische Isomerie auftreten, wenn die Raumformeln der Verbindungen keine Symmetrieebene besitzen, also mit ihrem Spiegelbild nicht kongruent sind. Einen Fall dieser Art bilden die optisch-aktiven Inosite von der Form  $C_6H_6(OH)_6$ , denen **B o n o c a u l t** (Bull. soc. chim. [3] 11, 144 [1894]) die folgenden Raumformeln zuerteilt:



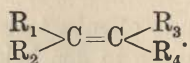
Einen zweiten Fall dieser Art haben **M a r c k w a l d** und **M e t h** (Ber. deutsch. chem. Ges. 39. 1171 [1906]) durch Synthese der optisch-aktiven Methylcyclohexyldienessigsäure



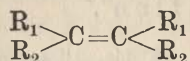
verwirklicht.

**Geometrische Isomerie.** Einen zweiten merkwürdigen und für die gewöhnlichen Strukturformeln unerklärlichen Isomeriefall trifft man bei der doppelten Bindung zweier Kohlenstoffatome an. Auch hier waren es wiederum in erster Linie die Experimentaluntersuchungen von **W i s l i c e n u s**<sup>1)</sup>, welche die Existenz einer derartigen Isomerie nachwiesen, während **v a n't H o f f** wiederum das Verdienst ihrer theoretischen Deutung gebührt. Wenn zwei Kohlenstoffvalenzen sich gegenseitig sättigen, wenn nach der Sprache der Stereochemie zwei Eckpunkte eines Tetraeders sich an zwei Eckpunkte eines anderen anlagern, so liegen die vier freien Eckpunkte in einer Ebene; wenn ferner die vier freien Valenzen durch vier Radikale  $R_1R_2R_3R_4$  gesättigt werden, so daß ein Kohlenstoffatom die beiden ersten, das zweite die beiden letzten Radikale bindet, so erhält man die Verbindung

<sup>1)</sup> Abh. d. kgl. sächs. Akad. 1887.

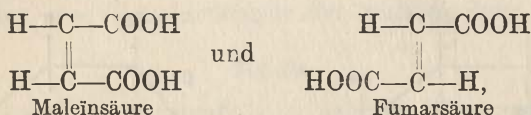


Die Anschauung von *van't Hoff's* läßt aber zwei derartige Verbindungen voraussehen, bei deren einer  $R_1$  und  $R_3$ , bei deren anderer  $R_1$  und  $R_4$  auf derselben Seite des Doppeltetraeders sich befinden. Der gleiche Isomeriefall ist auch dann zu erwarten, wenn die beiden Kohlenstoffatome die beiden gleichen Radikale an sich ketten, wenn man also die Verbindung



vor sich hat. Nachstehende, den letzteren Fall betreffende Zeichnung veranschaulicht die Isomerie von Fumar- und Maleinsäure.

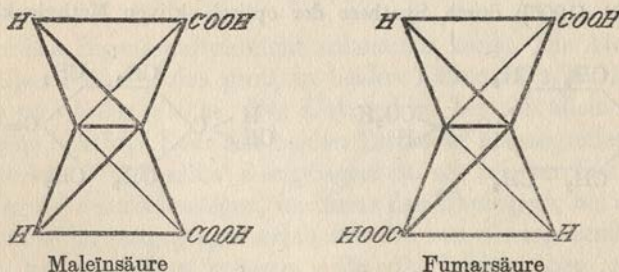
Man pflegt diese Isomerie übrigens durch folgende bequeme Schreibweise auszudrücken:



wobei man diesen Konstitutionsformeln räumliche Bedeutung zuschreibt.

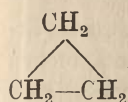
Optische Aktivität ist bei diesen Isomeren nicht zu erwarten, schon aus dem Grunde nicht, weil die vier Radikale, welche die vier Valenzen des Kohlenstoffdoppeltetraeders sättigen, in einer Ebene liegen; da ferner

Fig. 31.

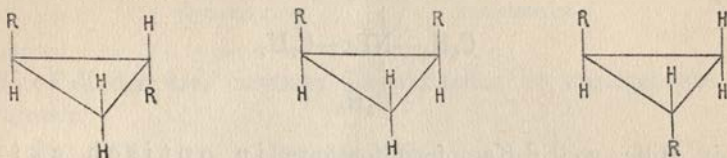


die wechselseitigen Atomabstände bei den Fig. 31 gezeichneten Gebilden nicht die gleichen sind, so verhalten sich die beiden Isomeren nach Reaktionsfähigkeit, Siedepunkt, Schmelzpunkt, Löslichkeit usw. verschieden. Was die Frage anlangt, welche Gruppen im jeweiligen Falle benachbart liegen, warum also in Fig. 31 das eine Gebilde der einen, das andere der anderen Säure entspricht, sei hier nur kurz erwähnt, daß sie u. a. nach dem Prinzip der intramolekularen Reaktion (S. 336) sich beantworten ließ, sofern nämlich die Carbonylgruppen in Nachbarstellung leichter unter Ringschluß (Anhydridbildung) miteinander reagieren.

Bei der dreifachen oder sogenannten „Acetylenbindung“ sieht die Theorie weder einen neuen Isomeriefall vorher, noch hat ihn die Erfahrung erbracht; wohl aber müssen analog wie beim Dimethylen (Aethylen), so auch bei den Polymethylenen Fälle geometrischer Isomerie auftreten. Betrachten wir etwa den einfachsten Kohlenstoffring, das Trimethylen

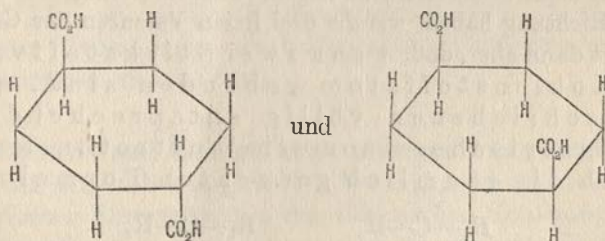


, und stellen uns die räumliche Anordnung desselben vor, so sehen wir sofort, daß hier beim Eintritt von zwei Substituenten an verschiedenen Kohlenstoffatomen geometrische Isomerie möglich sein muß, je nachdem die beiden in der „Cisstellung“ auf der gleichen Seite der Ebene des Ringes oder in der „Transstellung“ auf zwei verschiedenen Seiten eintreten. In letzterem Falle sind aber auch wieder zwei Isomere möglich, die nicht deckbare Spiegelbilder sind, so daß wir im ganzen zu drei Isomeren kommen, die durch folgende Modelle veranschaulicht werden können:



In der Tat hat man z. B. zwei verschiedene Trimethyldikarbonsäuren<sup>1)</sup>, deren eine wahrscheinlich in entgegengesetzt optisch aktive Komponenten spaltbar ist, erhalten.

Bei den Derivaten mehrgliedriger Ringe sind ebenfalls Fälle von geometrischer Isomerie bekannt; besonders reichhaltiges und die Theorie bestätigendes Material liefern die Untersuchungen v. B a e y e r s<sup>2)</sup> über die hydrierten Phthalsäuren. Während bei den einfach substituierten Derivaten des Hexamethylens kein Fall von Isomerie bekannt ist, kennen wir zwei Hexahydroterephthalsäuren, entsprechend den Formeln:



Die erste ist ein Analogon zur Fumar-, die zweite zur Maleinsäure.

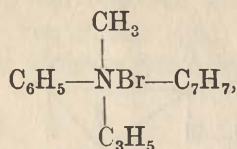
In gewissen Fällen, insbesondere bei der Erklärung der sogenannten „Waldenschen Umkehrung“ (vgl. darüber P. Walden, „Optische Umkehrerscheinungen“, Braunschweig 1919 bei Vieweg), stößt man, wie E. Fischer (Lieb-Ann. 381. 123 [1911]) gezeigt hat, auf Schwierigkeiten, die bei der Betrachtung des Substitutionsprozesses an doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen wiederkehren. Auf die Weiterbildung der Theorie kann hier jedoch nicht eingegangen werden.

**Stereochemie des Stickstoffs und anderer Elemente.** Neben der Stereochemie des Kohlenstoffs beginnt sich in neuerer Zeit eine Stereo-

<sup>1)</sup> E. Buchner, Ber. deutsch. chem. Ges. 23. 702 (1890).

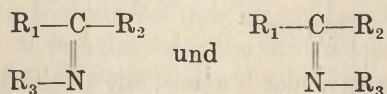
<sup>2)</sup> Lieb. Ann. 245. 103 (1888); 251. 258 (1889); 258. 1, 145 (1890).

chemie des Stickstoffs auszubilden, die bereits sehr beachtenswerte Erfolge aufzuweisen hat. Nach den bisherigen Erfahrungen entsprechen den beiden Gruppen stereoisomerer Kohlenstoffverbindungen völlig zwei Gruppen stereoisomerer Stickstoffverbindungen. Einerseits haben nämlich P o p e und P e a c h e y <sup>1)</sup> eine Verbindung dargestellt, in der anstatt des asymmetrischen Kohlenstoffatoms die Gruppe NX, wenn X ein einwertiges Radikal bedeutet, sich befindet; die vier freien Valenzen dieses Radikals sind durch vier verschiedene Radikale gesättigt. Die von P o p e und P e a c h e y dargestellte Verbindung war das Benzyl-Allyl-Phenyl-Methyl-Ammoniumbromid



das mit Hilfe von d-Kampfersulfonsäure in optisch aktiver Form erhalten wurde; die Aktivität blieb bestehen, als das Brom durch das Essigsäureradikal ersetzt wurde. Die obige Verbindung entspricht also vollkommen der optischen Isomerie des Kohlenstoffs<sup>2)</sup>.

Andererseits sind von H a n t z s c h und W e r n e r <sup>3)</sup> geometrisch isomere Stickstoffverbindungen dargestellt und als solche angesprochen worden, die aus den geometrischen Isomeren des Kohlenstoffs entstanden gedacht werden können, wenn man die Gruppe CR durch dreiwertigen Stickstoff ersetzt. Da letzteres erfahrungsgemäß häufig möglich ist, so liegt die Annahme nahe, daß die drei Stickstoffvalenzen nicht in einer Ebene liegen, sondern (wenigstens annähernd) die gleiche Richtung haben, wie die drei freien Valenzen der Gruppe CR. Hieraus folgt dann aber, daß, wenn zwei Stickstoffvalenzen an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, ein dem S. 344 beschriebenen völlig entsprechender Fall von geometrischer Isomerie auftreten muß, den wir durch die räumlich gedachten Formeln



zum Ausdruck bringen können. Besonders unter den asymmetrischen Oximen, d. h. Verbindungen, bei denen die Rolle des Radikals R<sub>3</sub> die Hydroxylgruppe spielt, sind zahlreiche Beispiele dieses interessanten Isomeriefalls aufgefunden worden. Welcher der beiden obigen Konfigurationen jedes der beiden Isomeren entspricht, läßt sich auf Grund des Prinzips der intramolekularen Reaktion (S. 336) räumlich benach-

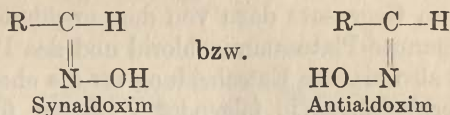
<sup>1)</sup> Trans. chem. soc. 77. 1127 (1899).

<sup>2)</sup> Näheres siehe bei E. W e d e k i n d, Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs. A h r e n s' chem.-techn. Vorträge XIV (1909).

<sup>3)</sup> Vgl. darüber die S. 317 erwähnte Literatur.



barter Gruppen bestimmen; wenn z. B. von den zwei stereoisomeren, aus Aldehyden und Hydroxylamin gebildeten Aldoximen  $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{R} \end{matrix} > \text{C} = \text{N} - \text{OH}$  die einen sehr leicht, die anderen dagegen nur schwierig in Nitrile  $\text{R} - \text{C} \equiv \text{N}$  und Wasser zerfallen, so liegt die Annahme nahe, daß in den ersteren die als Wasser austretenden Gruppen H und OH einander räumlich benachbart, in den letzteren voneinander entfernt sind, und daß den ersteren bzw. letzteren die Formel



zukommt.

Der Fall der drei isomeren Benzildioxime ist analogerwise durch die Formeln



zu deuten.

Außer Kohlenstoff und Stickstoff gelang es in neuerer Zeit, noch einige andere vierwertige Elemente als die Kerne optisch aktiver Moleküle nachzuweisen. So stellten *P o p e* und *P e a c h e y* Schwefel-

verbindungen<sup>1)</sup> und Zinnverbindungen<sup>2)</sup> (Beispiel:  $\text{Sn} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{J} \end{matrix}$ ), *P o p e*

und *N e v i l l e* eine aktive Selenverbindung dar<sup>3)</sup>. Zum Teil gelang es bei diesen Verbindungen, die beiden aktiven, entgegengesetzt drehenden Komponenten zu erhalten<sup>4)</sup>.

### Konstitution und Konfiguration anorganischer Verbindungen<sup>5)</sup>.

Während bei den bisher angeführten Verbindungen im wesentlichen die beiden typischen Stereoisomeren des vierwertigen Kohlenstoffs auftreten, hat sich neuerdings in der anorganischen Chemie eine Fortentwicklung der Stereochemie vollzogen, die ganz neue räumliche, von den *v a n 't H o f f* schen prinzipiell verschiedene Konfigurationsschemata in Betracht zieht. Unter den Molekülverbindungen gibt es solche, die ein mit vier Gruppen, sei es valenzchemisch, sei es koordinativ abgesättigtes Zentralatom enthalten und bei welchen also wieder die auf S. 341 erörterten

<sup>1)</sup> Journ. chem. soc., London 77. 1072 (1900).

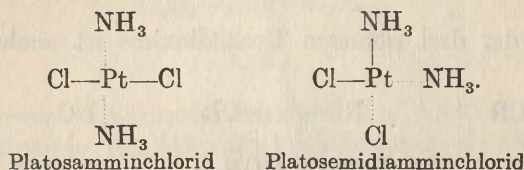
<sup>2)</sup> Proc. chem. soc. 16. 42 (1900).

<sup>3)</sup> Proc. chem. soc. 18. 198 (1902).

<sup>4)</sup> Näheres siehe *M. S c h o l t z*, Die optisch-aktiven Verbindungen des Schwefels, Selens, Zinns, Siliciums und Stickstoffs. *A h r e n s'* chem.-techn. Vorträge XI. Stuttgart 1907.

<sup>5)</sup> Siehe hierzu *W e r n e r*, Neuere Anschauungen über anorganische Chemie. 4. Aufl. Braunschweig 1920.

stereochemischen Fragen auftauchen. Es sind dies z. B. die Salze des zweiwertigen Platins, welche zwei Moleküle  $\text{NH}_3$  mit Hilfe von Nebenvalenzen addiert haben, wie die Verbindung  $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$ . Diese entspricht offenbar vollkommen dem Methylenchlorid (S. 341), und die Entscheidung zwischen der räumlichen Tetraeder- oder einer ebenen Viereckformel wird offenbar davon abhängen, ob eine solche Verbindung in einer oder zwei Formen existiert. Während aber das Methylenchlorid nur in einer Form auftritt, was die Entscheidung zugunsten der Raumformel gibt, so bestehen im Gegensatz dazu von dem erwähnten Platinsalz zwei Formen, das sogenannte Platosamminchlorid und das Platosemidiamminchlorid. Dies gibt also hier die Entscheidung für die ebene Formel, so daß wir die beiden Verbindungen in folgender Weise zu formulieren haben:



Beobachtungen über die Anlagerung von Pyridin an die beiden Verbindungen und über Wiederabspaltung von Ammoniak und Pyridin aus denselben gestatten die Verteilung der beiden Formelbilder auf die beiden vorliegenden Salze.

Während die eben besprochenen Verbindungen einigermaßen an die Isomerieverhältnisse der Malein- und Fumarsäure (S. 344) erinnern, wobei das Platinatom die gleiche Rolle wie dort der Rest  $>\text{C}=\text{C}<$  spielt, treten bei den valenzchemisch dreiwertigen, koordinativ aber sechswertigen Kobaltverbindungen Verhältnisse auf, die eine Beschränkung der Formelbilder auf eine einzige Ebene ausschließen. Die räumliche Deutung der Formeln gestaltet sich allerdings infolge der aus der Hexavalenz des Kobalt fließenden größeren Mannigfaltigkeit der möglichen Anordnungen hier etwas komplizierter als früher beim Kohlenstoff.

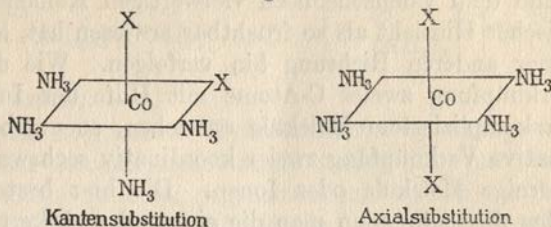
Für das valenzchemisch dreiwertige Radikal Hexamminkobalt zieht Werner<sup>1)</sup> entsprechend der Fragestellung beim Kohlenstoff (S. 341) die ebene Formel eines regulären Sechsecks mit dem Kobaltatom im Zentrum und die räumliche Formel eines regulären Oktaeders mit den sechs  $\text{NH}_3$ -Molekülen in den Ecken desselben in Betracht. Die erstere Formel ergibt wie das ihr analoge Benzolschema (S. 338) drei Disubstitutionsprodukte. Die zweite dagegen ergibt nur zwei solche, die offenbar (s. Fig. 32) dadurch charakterisiert sind, daß einmal, bei der Kantensubstitution, die Verbindungslinie der Substituenten eine Kante des Oktaeders vorstellt, das andere Mal dagegen, bei der Axialsubstitution, durch das Zentrum des Oktaeders geht. Die beiden Formen werden auch als Cis- und Transform voneinander unterschieden. Daß die zahlreichen, dem Typus  $\left[ \text{Me} \begin{array}{l} \text{R}_2 \\ \text{R}_4 \end{array} \right]$  entsprechenden Hydrate, Metallammoniakate

1) a. a. O. 276.

und andere komplexen Salze nur in zwei Formen auftreten, spricht für die oktaedrische Gruppierung. Die wichtigste Aufgabe ist natürlich auch hier wie bei der geometrischen Isomerie der Kohlenstoffverbindungen (s. oben S. 343) die Zuordnung der einzelnen wirklichen Verbindungen zur Axial- und Kantenformel.

Hierzu dienen die bei der gleichzeitigen Besetzung zweier Bindungsstellen am Metall durch einen koordinativ zweiwertigen Rest gemachten

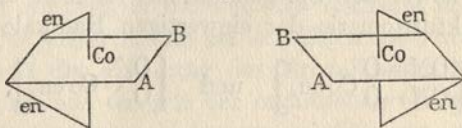
Fig. 32.



Erfahrungen im Verein mit dem Prinzip der intramolekularen Reaktion (vgl. oben bei Malein- und Fumarsäure S. 344). Hat man so einmal für eine bestimmte Salzreihe (Werner wählte hierzu die Karbonatotetramminkobaltisalze) die Konfiguration festgestellt, so führt die Konstitutionsbestimmungsmethode aus der Darstellungsart (S. 335 unter 2.) dazu, z. B. den violetten Dichlorotetramminkobaltisalzen (Violeosalze) die Kantenformel, den grünen (Praseosalze) die Axialformel zuzuschreiben.

Den eigentlichen Prüfstein für die Raumformel der Kobaltverbindungen bildet aber gerade wie bei den Kohlenstoffverbindungen nicht die geometrische, sondern vielmehr die optische Isomerie (s. oben S. 342). Von den zahlreichen Fällen, in denen eine oktaedrische Raumformel zwei zueinander spiegelbildliche Modifikationen voraussehen läßt, hat Werner<sup>1)</sup> zunächst einen solchen herausgegriffen, in dem (s. Fig. 33)

Fig. 33.



neben zwei einwertigen, voneinander verschiedenen Substituenten A, B zweimal die koordinativ zweiwertige Gruppe Aethylendiamin

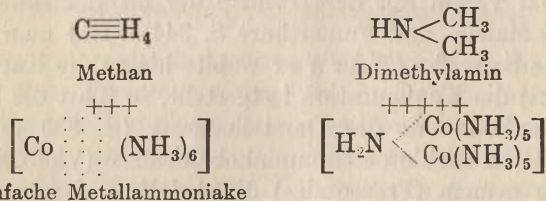


vorkommt. A und B waren im speziellen Falle  $\text{NH}_3$  und Br. Die Gruppe  $\left[ \begin{array}{c} \text{Br} \\ \text{Co}(\text{en})_2 \\ \text{NH}_3 \end{array} \right]$  ist das Kation einer valenzchemisch zweiwertigen Base, die sich mit Hilfe des d-Bromkampfersulfonats in der Tat in ihre beiden

<sup>1)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 44. 1887 (1911).

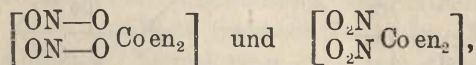
optisch aktiven Komponenten spalten läßt (s. unten S. 388 unter  $\alpha$ ). Auch eine der Asymmetrie der Inosite entsprechende Erscheinung hat Werner<sup>1)</sup> bei den in entgegengesetzt gleich stark aktive Formen spaltbaren Verbindungen des Typus  $[\text{Co en}_3] \text{X}_3$  aufgefunden. Außer dem valenzchemisch dreiwertigen Kobalt können auch die dreiwertigen Metalle Chrom<sup>2)</sup> und Rhodium<sup>3)</sup>, sowie das zweiwertige Eisen<sup>4)</sup> als Zentralatome optisch aktiver asymmetrischer Verbindungen dienen.

Die Analogie zwischen dem koordinativ sechswertigen metallischen Zentralatom und dem valenzchemisch vierwertigen Kohlenstoff, die sich in stereochemischer Hinsicht als so fruchtbar erwiesen hat, läßt sich auch noch nach einer anderen Richtung hin verfolgen. Wie durch valenzchemische Verknüpfung zweier C-Atome mit Hilfe der Imidgruppe im Dimethylamin kompliziertere Moleküle entstehen, so ergeben sich auch durch koordinative Verknüpfung zweier koordinativ sechswertiger Metallatome mehrkernige Moleküle oder Ionen. Die hier bestehenden Verhältnisse werden deutlich, wenn man die ein- und mehrkernigen Kohlenstoff- und Kobaltverbindungen einander gegenüberstellt<sup>5)</sup>:

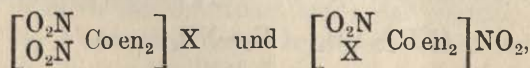


Derartige Komplexe existieren namentlich beim Kobalt in den mannigfaltigsten Kombinationen.

Wie in der organischen, so hat auch in der anorganischen Chemie der Einblick in eine größere Mannigfaltigkeit von Struktur- und Konfigurationsverhältnissen die Erkenntnis zahlreicher Isomerie- und Polymerieerscheinungen zur Folge gehabt. Als Beispiel hierfür seien die Diaciddiäthylendiaminokobaltisalze<sup>6)</sup> genannt, bei welchen außer der Cis- und Trans- sowie der Spiegelbildisomerie noch auftreten: 1. eine gewöhnliche Strukturisomerie der einwertigen Radikale



2. die sogenannte Ionisationsmetamerie, die aus einem Austausch des Anions in der äußeren Sphäre gegen eine Nitrogruppe des Oktaeders besteht, entsprechend den Formeln



<sup>1)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 45. 121 (1912).

<sup>2)</sup> Ebenda 44. 3132 (1911); 45. 865 (1912).

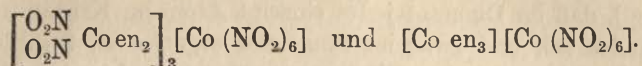
<sup>3)</sup> Ebenda 45. 1228 (1912).

<sup>4)</sup> Ebenda 45. 4331 (1912).

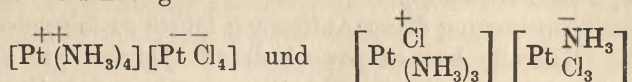
<sup>5)</sup> Werner, Neuere Anschauungen usw. S. 185.

<sup>6)</sup> Werner, Ber. deutsch. chem. Ges. 44. 2245 (1911).

## 3. Koordinationspolymerie zwischen den salzartigen Verbindungen



Dieser Erscheinung tritt in anderen Fällen infolge eines möglichen Austausches der Radikale und Moleküle zwischen dem Zentralatom des Kations und Anions noch eine Koordinationsisomerie an die Seite; so sind die Verbindungen



miteinander isomer. —

Auch eine sogenannte Hydratisomerie ist nachgewiesen, die der obengenannten Ionisationsmetamerie analog ist, nur daß dabei nicht zwei verschiedene Anionen gegeneinander, sondern ein Anion gegen ein Wassermolekül unter Valenzänderung ausgetauscht wird. Doch ist dieser Isomeriefall, auf den wir S. 436 näher zu sprechen kommen werden, auf den festen Zustand beschränkt.

Im Kapitel „Elektrolytische Dissoziation“ werden wir noch weitere Anwendungen der Wernerschen Valenztheorie kennen lernen.

**Konstitution der Kristalle.** Für die Untersuchung der Natur der chemischen Kräfte hat sich in den letzten Jahren ein neues Feld eröffnet, indem es fast zur Gewißheit geworden ist, daß die Kräfte, welche die Atome eines Kristalls zusammenhalten, identisch mit den chemischen Kräften sind, und zwar treten, wie bei den chemischen Verbindungen, so auch bei den Kristallen sowohl unitarisch wie polar wirkende Kräfte auf.

Zuerst findet sich diese Auffassung ausgesprochen bei A. Nold<sup>1)</sup>: „Zum Aufbau der Punktsysteme von Kristallen ist keine andere Kraft erforderlich, als die Valenz der Elemente“ (bzw. wie wir heute im Sinne von Werner hinzufügen müssen, der Radikale oder Moleküle). Der Autor betont des weiteren, daß bei der Einfachheit der Valenzverhältnisse beim Kohlenstoff die Erklärung der Kristallstruktur des Diamants und Graphits lediglich aus der aus der organischen Chemie genau bekannten Valenzbetätigung zwischen C-Atomen möglich sein muß; tatsächlich gelangt er hier so zu den Kristallmodellen, die wir heute als sicher festgestellt annehmen dürfen. Der Umstand, daß die Ausführungen Nolds im übrigen einen ziemlich abstrakten Charakter behalten haben und weitere praktische Nutzenwendungen nicht gezogen sind, erklärt es wohl, daß Nolds Arbeiten auf die Entwicklung des Gegenstandes einen Einfluß nicht ausgeübt haben.

Der Umstand, daß bezüglich des Verlaufs der Atomwärmen Diamant sich ebensogut der Formel von Lindemann und mir fügte, wie eine

<sup>1)</sup> Chem. Zeitung 29, 174 (1905); vgl. auch die Arbeiten desselben Autors in der Zeitschr. f. Kristallographie 1904—1910.

Anzahl als einatomig anzusehender Metalle, führte mich ebenfalls zur Vermutung<sup>1)</sup>, daß im Diamant jedes einzelne Atom im Kristallbau gleichartig gebunden sei, und zwar im Sinne der organischen Strukturtheorie unter Annahme nur einfacher Bindungen. Nun ist bekannt, wie fest sich Kohlenstoffatome gegenseitig zu binden vermögen; dem entspricht beim Diamant seine große Härte, seine äußerst kleine Kompressibilität und sein hoher Schmelzpunkt wie Siedepunkt (was alles mit dem hohen  $\nu$ -Wert, vgl. S. 280, zusammenhängt).

Die Verallgemeinerung dieser Auffassung führte zu folgenden Schlußfolgerungen. Kristalle können sowohl durch typische wie durch koordinative Valenzen aufgebaut werden; ein zwingender Grund, noch andere Kräfte anzunehmen, liegt zurzeit nicht vor. Außer beim Kohlenstoff sind beim Titan, Silicium, ferner wohl auch beim Uran, Thorium, Wolfram usw., ferner bei den Platinmetallen typische Valenzen anzunehmen, eine feste Bindung also ebenfalls zu erwarten. Tatsächlich sind, soweit bekannt, einheitliche Kristalle dieser Elemente hart, und jedenfalls besitzen sie alle hohe Schmelzpunkte und kleine Dampfspannungen.

Das Gegenstück hierzu bieten die Edelgase mit ihren chemisch nicht nachweisbaren Valenzen; ihre Stellung im periodischen System läßt aber vermuten, daß sie über acht Valenzen (wahrscheinlich koordinativer Art) verfügen können, die im Sinne dieser Auffassung ungemein schwach sein müssen. Dem entspricht der niedrige Schmelzpunkt dieser Elemente, ihre hohe Dampfspannung selbst im festen Zustande und vielleicht auch ihre Weichheit in kristallisierter Form, worüber allerdings kaum Erfahrungen vorliegen.

Auch die Alkalimetalle besitzen nur schwache Kovalenzen, im Gegensatz zur Reihe Cu, Ag, Au; das verschiedene Verhalten dieser beiden Gruppen von Elementen ist zu bekannt, um hier näher ausgeführt zu werden, entspricht aber durchaus der Erwartung.

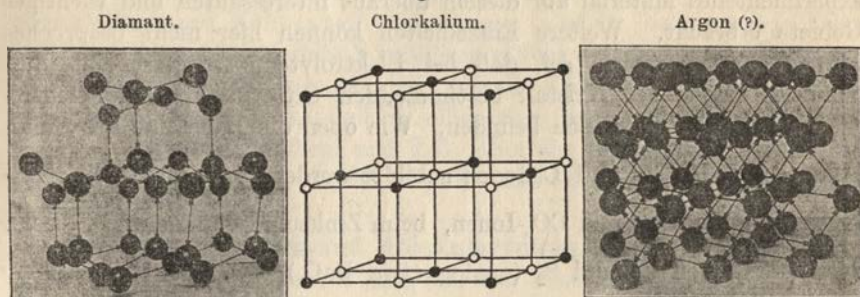
Bei den bisher besprochenen Elementen war Einatomigkeit im festen Aggregatzustande anzunehmen, in dem Sinne natürlich, daß lediglich die atomaren Valenzen den Aufbau des Kristalls bestimmen. Anders liegt der Fall offenbar bei Elementen, wie  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  usw.; hier treten höchstwahrscheinlich die Moleküle zum Kristall zusammen, und zwar vermögen diese sich durch koordinative, dem Molekül zukommende Valenzen zu binden, natürlich nur relativ schwach, wie auch ihrem Verhalten (niedriger Schmelzpunkt usw.) entspricht. Röntgenspektroskopische Aufnahmen (vgl. weiter unten) wären hier besonders wichtig, wobei freilich zu beachten ist, daß damit nur die geometrische Anordnung, nicht auch die Stärke der verschiedenartigen Bindungen festgestellt werden kann. Z. B. ist aus dem Schwefelmodell nicht zu ersehen, ob, wie wahrscheinlich, je 6 bis 8 Atome besonders fest im Kristall untereinander gebunden sind, während beim Verdampfen relativ leicht Spaltung in derartige Atom-

<sup>1)</sup> Göttinger Vorträge, S. 64 ff. (Leipzig 1913 bei Teubner); vgl. auch N e r n s t und L i n d e m a n n, Sitzungsber. d. Berliner Akad. 1912.

gruppen auftritt. — Die vorstehenden Betrachtungen sind mehr qualitativer Art, scheinen aber doch geeignet, die ihnen zugrunde liegende Auffassung der Identität von Kristallbindung und chemischer Valenz zu stützen; natürlich sind sie auch auf die chemischen Verbindungen, nicht nur auf die Elemente, anwendbar.

Einen weiteren ungemein tiefen Einblick lieferten die Ergebnisse der L a u e schen Methode (S. 287) in ihrer Anwendung auf die Natur der Atomgitter; wie die beiden B r a g g s (S. 289) nachwiesen, sind die Kohlenstoffatome in der Fig. 34 gezeichneten Weise angeordnet, d. h. ganz, wie es die obigen Betrachtungen ergeben haben, wonach der Diamant als die einfachste aliphatische Verbindung zwischen Kohlenstoffatomen aufzufassen ist. Wenn wir einen Diamanten komprimieren, so leisten wir

Fig. 34.



Arbeit direkt gegen die chemischen Kräfte, die derartig wirken, daß die Atome sich gegenseitig in gewissen Abständen fixiert zu erhalten suchen; die auf den absoluten Nullpunkt reduzierte (unbekannte) Sublimationswärme des Diamants würde uns die Arbeit berechnen lassen, die erforderlich ist, um die Atome unendlich weit voneinander zu entfernen. Die Kombination beider Arbeiten kann einen Einblick in die uns unbekanntes Kraftgesetze der Valenz geben.

In der Fig. 34 finden sich die Atomanordnungen von Diamant und Chlorkalium; ferner ein Modell, das vermutlich dem festen Argon zukommt. Die erste und letzte Figur sind photographische Aufnahmen des Modells. Allen drei Modellen entsprechen dem regulären System zugehörige Kristallformen; beim Diamant wirken die vier im Raume gleichförmig verteilten typischen Valenzen; beim KCl, das abwechselnd aus positiven K-Ionen und negativen Cl-Ionen besteht, haben wir dementsprechend anzunehmen, daß jedes der beiden Ionen (die nach Kapitel VIII als im typischen Sinne gesättigte Molekularten aufzufassen sind) über sechs koordinative Bindungen (entsprechend der normalen Koordinationszahl Werners S. 347) verfügt, woraus sich unmittelbar das tatsächlich beobachtete Atommodell ergibt. Schreiben wir schließlich dem Argon acht Kovalenzen zu, so würde sich das oben an dritter Stelle gezeichnete Modell ergeben, dessen experimentelle Festlegung allerdings noch aussteht.

Die Länge der „Valenzbindung“ (Abstand zweier chemisch gebundenen Atome) beträgt beim Diamant  $1,8 \cdot 10^{-8}$ , beim KCl  $3,13 \cdot 10^{-8}$ .

Denkt man sich beim KCl-Modell die Chloratome entfernt (in der Figur durch Kreise dargestellt), so entstehen die Modelle des Al, Cu, Ag, Au, Pb usw.; die Annahme liegt nahe, daß für ein Cl-Ion ein oder mehrere negative Elektronen eingetreten sind, die sich im Röntgenspektrogramm mit den bisherigen Methoden nicht nachweisen lassen. In Konsequenz der dargelegten Anschauungen könnte man dann dem negativen Elektron ebenfalls sechs Kovalenzen zuschreiben, was physikalisch zunächst allerdings nicht zu deuten wäre, aber den valenzchemischen Analogien vollkommen entsprechen würde. — Das Modell der Zinkblende ZnS entsteht aus dem des Diamanten, indem abwechselnd ein C-Atom durch ein Zn- bzw. S-Atom ersetzt wird.

Die zahlreichen, in neuerer Zeit besonders von F. R i n n e (S. 289) in Leipzig ausgeführten Kristallaufnahmen haben bereits ein großes experimentelles Material auf diesem überaus interessanten und wichtigen Gebiete erbracht. Weitere Einzelheiten können hier nicht besprochen werden; hervorgehoben sei, daß bei Elektrolyten, wie es scheint, ausnahmslos in den den Kristall bestimmenden Gitterpunkten die elektrochemischen Radikale sich befinden. Wie oben die Bausteine des Chlorkaliums von den  $\overset{+}{\text{K}}$ - und  $\overset{-}{\text{Cl}}$ -Ionen gebildet werden, so beim Kalziumkarbonat von den  $\overset{++}{\text{Ca}}$ - und  $\overset{--}{\text{CO}_3}$ -Ionen, beim Zinksulfid von  $\overset{++}{\text{Zn}}$  und  $\overset{--}{\text{S}}$ , beim Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) von  $\overset{++}{\text{Fe}}$  und  $\overset{--}{\text{S}_2}$  (analog etwa  $\text{BaO}_2$ ) usw.

## VI. Kapitel.

### Physikalische Eigenschaften und molekularer Bau<sup>1)</sup>.

**Allgemeines.** Nach der im vorangehenden Kapitel dargelegten Auffassung der Strukturtheorie sind drei Umstände maßgebend für die Eigenschaften einer Verbindung: 1. chemische Zusammensetzung, 2. Konstitution, d. h. Art der Verkettung der Atome, 3. Konfiguration, d. h. räumliche Anordnung der Atome. Eine Aenderung eines dieser Faktoren bedingt notwendig eine mehr oder minder weitgehende Aenderung der Eigenschaften der Verbindung.

Diese Erkenntnis legt die Aufgabe nahe, die Beziehungen zu ergründen, welche zwischen dem B a u d e s M o l e k ü l s (worunter wir den Inbegriff jener drei Faktoren verstehen wollen) und dem physikalischen und chemischen Verhalten der Substanz bestehen; die vollständige Lösung dieser Aufgabe würde uns in den Stand setzen, aus der Strukturformel heraus das Verhalten einer Substanz nach jeder Hinsicht anzugeben, die Existenzbedingungen und Eigenschaften noch nicht dargestellter Verbindungen

<sup>1)</sup> Bei der Abfassung dieses Kapitels konnte vielfach das S. S m i l e s s c h e Werk „Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften“ (bearbeitet und herausgegeben von R. O. H e r z o g, 1914 bei Th. Steinkopf in Dresden benutzt werden; wegen vieler Einzelheiten sei noch besonders das Studium der H e r z o g s c h e n Bearbeitung empfohlen.



vorherzusagen, und daher die Erreichung eines Zieles bedeuten, dem sich zu nähern einen Hauptzweck aller chemischen Forschung bildet.

Gegenwärtig ist die Strukturchemie wenigstens der organischen Verbindungen bereits so weit gediehen, daß die Strukturformel einer Substanz mancherlei Anhaltspunkte für die Beurteilung ihrer Reaktionsfähigkeit bietet, worauf bereits wiederholt im vorstehenden Kapitel hingedeutet wurde; auch in der „Verwandtschaftslehre“ werden wir gelegentlich uns mit der Frage nach den Beziehungen zwischen Reaktionsfähigkeit und Struktur einer Verbindung beschäftigen. Im vorliegenden Kapitel soll nur die andere Seite jener Frage, nämlich die nach den Regelmäßigkeiten, zur Sprache kommen, welche man bisher für die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von dem Bau des Moleküls einer Substanz aufgefunden hat. Naturgemäß wird es sich dabei fast ausschließlich um Kohlenstoffverbindungen handeln, bei denen ja bisher hauptsächlich gutbegründete Vorstellungen über die Anordnung der Atome im Molekül entwickelt worden sind; was die Salzlösungen anlangt, so sei schon hier bemerkt, daß dieselben eine in mancher Hinsicht exzeptionelle Stellung einnehmen, und daß daher der Besprechung ihres physikalischen Verhaltens ein besonderes Kapitel zu widmen sein wird.

**Spezifisches Volum und Molekularvolum.** Unter spezifischem Volum eines Stoffes versteht man das von einem Gramm eingenommene Volum, ausgedrückt in Kubikzentimetern; den reziproken Wert des spezifischen Volums, also das Gewicht der Volumeinheit, nennt man die spezifische Dichte. Aus Gründen rein algebraischer Natur ist es viel vorteilhafter, bei der Betrachtung der Beziehungen zwischen Dichte und Zusammensetzung der Stoffe vom spezifischen Volum auszugehen.

Ueber das spezifische Volum der Gase, seine experimentelle Bestimmung und seine Beziehung zum Molekularzustande der Stoffe ist das Erforderliche bereits im Kapitel über Molekulargewichtsbestimmungen (S. 289 ff.) gesagt worden; es ergab sich das einfache Resultat, daß die Molekularvolumina der verschiedensten (verdünnten) Gase unter gleichen äußeren Bedingungen gleich groß sind. Hier wird es sich also nur um dasjenige der im flüssigen und festen Aggregatzustande befindlichen Stoffe handeln<sup>1)</sup>.

Die Frage, wie das spezifische Volum von der Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen abhängt, ist mit Erfolg bis jetzt nur, ähnlich wie es mit vielen anderen Eigenschaften der Fall ist, bei den Kohlenstoffverbindungen in Angriff genommen. Wie Kopp (1855) nämlich nachgewiesen hat, kann man das Volum, welches eine g-Molekel einer flüssigen organischen Substanz beim Siedepunkt einnimmt, das Volum also, welches gleich dem Produkte aus Molekulargewicht und spezifischem Volum ist und daher passend „Molekular-

<sup>1)</sup> Betreffs der Methoden zur Bestimmung des spezifischen Gewichts sei auf das klassische Werk von F. Kohlrausch, „Lehrbuch der praktischen Physik“ (Leipzig bei Teubner) verwiesen.

volum“ genannt wird, aus ihrer Zusammensetzung in folgender Weise berechnen. Es enthalte ein Molekül der betreffenden Verbindung  $m$  Atome Kohlenstoff,  $n_1$  Atome „Karbonylsauerstoff“, d. h. Sauerstoff, der mit seinen beiden Valenzen an ein Kohlenstoffatom gebunden ist,  $n_2$  Atome Sauerstoff, der mit seinen beiden Valenzen an zwei Kohlenstoffatome oder Atome anderer Elemente gebunden ist,  $o$  Atome Wasserstoff,  $p$  Atome Chlor,  $q$  Atome Brom,  $r$  Atome Jod,  $s$  Atome Schwefel, so beträgt das Molekularvolum beim Siedepunkt

$$\text{M.V.} = 11,0 m + 12,2 n_1 + 7,8 n_2 + 5,5 o + 22,8 p + 27,8 q \\ + 37,5 r + 22,6 s.$$

Die Formel gilt keineswegs streng, vielmehr sind Abweichungen von einigen Prozenten nichts Seltenes; aber es ist immerhin im höchsten Grade beachtenswert, daß man mittels weniger empirischer Konstanten die Molekularvolumina und demgemäß durch Division dieser Größe in das Molekulargewicht auch die spezifischen Gewichte der zahlreichen aus obigen Elementen kombinierbaren Verbindungen wenigstens annähernd berechnen kann.

So ergibt die Messung das Molekularvolum des Acetons beim Siedepunkt zu 77,5; aus seiner Formel  $\text{CO} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  berechnet sich dasselbe zu

3 Kohlenstoff . . . . .	33,0
1 Karbonylsauerstoff . . . . .	12,2
6 Wasserstoff . . . . .	33,0
Summa . . . . .	78,2.

Anwesenheit doppelter Kohlenstoffverbindungen im Molekül vergrößert das Molekularvolumen gesetzmäßig<sup>1)</sup>; wegen weiterer zahlreicher Versuche für die unzweifelhaft vorhandenen und häufig nicht unerheblichen Abweichungen vom einfach additiven Verhalten Regelmäßigkeiten allgemeinerer Art aufzufinden und insbesondere jene Abweichungen in Beziehung zur Konstitution zu setzen, sei auf die ausführliche Zusammenstellung verwiesen, die Horstmann<sup>2)</sup> erbracht hat.

Das spezifische Gewicht des flüssigen Chlors und Broms beträgt beim Siedepunkt 1,56 und 2,96<sup>3)</sup>; die Atomvolumina ergeben sich daraus zu 22,7 und 26,9, also nahe so groß, wie sie Kopp aus den organischen Verbindungen berechnet hat (22,8 und 27,8); analog sollte  $\frac{1}{5,5} = 0,18$  das ungefähre spezifische Gewicht siedenden Wasserstoffs sein, in Wirklichkeit aber ist es erheblich kleiner (0,07).

Was die Frage anbelangt, inwiefern sich die von Kopp getroffene Wahl des Siedepunktes als der Vergleichstemperatur rechtfertigt, so geben darüber folgende Ueberlegungen Auskunft.

<sup>1)</sup> Horstmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 20. 766 (1887).

<sup>2)</sup> Raumerfüllung fester und flüssiger Körper in Graham-Ottos Lehrbuch der Chemie. 3. Aufl. Braunschweig 1893.

<sup>3)</sup> Dammers Handbuch der anorg. Chem. I S. 474 u. 520 (1892).

Im Sinne der Theorie v a n d e r W a a l s' sollte das Molekularvolumen beim kritischen Punkte das  $\frac{3}{8}$ fache des aus den Gesetzen der idealen Gase zu berechnenden betragen; die Erfahrung bestätigt diesen Satz (S. 245) insofern, als das kritische Volumen wenigstens einen für viele Substanzen gleichen Bruchteil, nämlich  $\frac{1}{3,8}$ , ausmacht. Ferner geht aus der Gleichung S. 246

$$\varphi_0 = 3b$$

hervor, daß die Moleküle beim kritischen Punkte einen für alle Substanzen gleichen Bruchteil des kritischen Volumens ausfüllen; letzteres kann somit als ein Maß des von den Molekülen wirklich eingenommenen Raumes angesehen werden. Nun beträgt das Volumen der Flüssigkeiten bei übereinstimmenden Zuständen einen gleichen Bruchteil des kritischen Volumens; es können somit die bei übereinstimmenden Zuständen, d. h. bei gleichen reduzierten Drucken und Temperaturen, gemessenen Molekularvolumina ebenfalls als ein Maß des von den Molekülen tatsächlich erfüllten Raumes angesehen werden, und damit wird gleichzeitig als Vergleichstemperatur eine gleiche reduzierte, d. h. einen gleichen Bruchteil der kritischen Temperatur in absoluter Zählung betragende, nahegelegt; auf Gleichheit des reduzierten Druckes ist, wie wir schon S. 245 sahen, weniger Wert zu legen, weil das Volumen einer Flüssigkeit sich nur äußerst wenig ändert, wenn wir es anstatt beim Atmosphärendruck etwa bei  $\frac{1}{2}$  oder 2 Atmosphären Druck bestimmen würden (um größere Aenderungen handelt es sich hier nicht). Nun beträgt aber nach S. 312 die Siedetemperatur in absoluter Zählung für die verschiedensten Substanzen nahe  $\frac{2}{3}$  der kritischen Temperatur; d. h. die Siedetemperatur unter Atmosphärendruck ist für die verschiedensten Substanzen eine gleiche reduzierte Temperatur<sup>1)</sup>. Ist die Gleichheit auch nicht vollständig erfüllt, so kommt dies aus dem Grunde nicht allzusehr in Betracht, weil das Volumen einer Flüssigkeit durch Aenderungen von 5 bis  $10^0$  (um solche Größen handelt es sich meistens nur) doch immerhin relativ unbedeutend sich ändert. Wir erhalten so das Resultat, daß nicht nur die Wahl des Siedepunktes als Vergleichstemperatur zweckmäßig war, sondern daß das so bestimmte Molekularvolumen ein für die verschiedensten Substanzen nahezu gleiches Vielfaches des von den Molekülen eingenommenen Raumes beträgt. Indem wir also das K o p p s c h e Molekularvolumen als ein Maß des von den Molekülen tatsächlich erfüllten Raumes ansehen müssen, schließen wir, daß das Volumen eines Moleküls sich additiv berechnen läßt aus den Volumina

<sup>1)</sup> Es muß daher auch das Verhältnis der Molekularvolumina, gemessen einmal beim kritischen Punkt, sodann beim Siedepunkt, konstant sein; tatsächlich ist nach W a l d e n (Zeitschr. physik. Chem. 66. 429 [1909]) die Dichte beim Siedepunkt vielfach das 2,67fache derjenigen beim kritischen Punkt.

der Atome. Dies Resultat werden wir auf ganz anderen Wegen weiterhin noch bestätigen können.

**Dichte fester Körper.** Die Volumverhältnisse fester Verbindungen sind noch wenig untersucht; in einzelnen Fällen, bei analog konstituierten Salzen nämlich, ist das Molekularvolum offenbar additiv, wie folgende Tabelle zeigt:

I	Diff.	II	Diff.	Diff. I—II
KCl = 37,4		NaCl = 27,1		10,3
KBr = 44,3	6,9	NaBr = 33,8	6,7	10,5
KJ = 54,0	9,7	NaJ = 43,5	9,7	10,5

Sowohl die Differenzen zwischen den entsprechenden Kalium- und Natriumsalzen, wie zwischen den entsprechenden Bromiden und Chloriden, Jodiden und Bromiden sind konstant, die notwendige und hinreichende Bedingung, um durch Wahl geeigneter Konstanten der Atomvolumina das Molekularvolum mittels Summation jener berechnen zu können. Schröder, der sich durch die Untersuchung dieser Verhältnisse sehr verdient gemacht hat, hat ferner (1877) im Einklang mit obigem konstatiert, daß in der homologen Reihe der fettsauren Silbersalze das Molekularvolum für jede  $\text{CH}_2$ -Gruppe um einen ziemlich konstanten Betrag (15,3) wächst. Nach Groth<sup>1)</sup> besteht ein additives Verhalten nur in erster Annäherung; es wächst die Differenz zwischen den Molekularvolumina zweier Anionen (Kationen) mit einem gemeinsamen Kation (Anion) mit steigendem Volum des gemeinsamen Bestandteils.

Nach Smiles-Herzog (l. c. S. 22) beträgt bei den verschiedensten Stoffen die Dichte im festen Zustande das 3,5fache der kritischen Dichte; dieser Befund spricht offenbar für ein wenigstens angenähert additives Verhalten des Molekularvolumens fester Körper.

Die Frage, welches die vergleichbare Temperatur sei, ist wegen der geringen Veränderlichkeit der Dichte fester Stoffe mit der Temperatur hier von geringerer Wichtigkeit. — Die Beziehung zwischen Atomgewicht und Dichte der Elemente im festen Zustande wurde schon früher bei Besprechung des periodischen Systems (S. 192) dargelegt.

**Molekularrefraktion organischer Verbindungen.** Der Brechungskoeffizient eines Stoffes<sup>2)</sup> ändert sich mit seiner Temperatur und besonders mit seinem Aggregatzustande; wenn es sich, wie im vorliegenden Falle, nun wesentlich darum handelt, die Beziehungen zwischen optischem und chemischem Verhalten klarzulegen, so ist nur dann Aussicht auf Erfolg

<sup>1)</sup> Chem. Kristallographie I S. 165.

<sup>2)</sup> Wegen der experimentellen Bestimmung sei auch hier auf das Werk von F. Kohlrausch verwiesen.

zu hoffen, wenn man eine Funktion des Brechungsindex ausfindig macht, die, von jenen Einflüssen befreit, wesentlich durch die chemische Natur des Stoffes bedingt ist. Zum Teil genügt der um 1 verminderte Brechungskoeffizient, dividiert durch die Dichte

$$\frac{n-1}{d} = \text{spezifisches Brechungsvermögen,}$$

obigen Anforderungen, wie Gladstone und Dale<sup>1)</sup>, sowie besonders Landolt<sup>2)</sup> nachwiesen. Es ist das spezifische Brechungsvermögen in der Tat von der Temperatur in den meisten Fällen nur wenig abhängig; außerdem behält in einem Gemische verschiedener Stoffe jeder sein spezifisches Brechungsvermögen (annähernd) unverändert, wie bereits (S. 113) gezeigt wurde. Aenderungen des Aggregatzustandes gegenüber versagt jedoch obiger Ausdruck; denn das spezifische Brechungsvermögen einer Flüssigkeit und ihres Dampfes ist im allgemeinen beträchtlich verschieden.

Die Bedingung, auch von Aenderungen des Aggregatzustandes unabhängig zu sein, erfüllt in hohem Grade eine von Lorenz in Kopenhagen und Lorentz in Leyden gleichzeitig (1880) vorgeschlagene Formel, zu der folgende Betrachtungen führen<sup>3)</sup>.

Die Clausius-Mossottische Theorie der Dielektrika geht von der Annahme aus, daß die (kugelförmig gedachten) Moleküle elektrisch leitend seien, und daß hierauf die schwächende Wirkung beruhe, welche die gegenseitige Anziehung und Abstoßung zweier elektrisch geladenen Punkte durch Umgebung mit einem Dielektrikum erfährt. Bezeichnet  $u$  den Bruchteil des Gesamtvolums, der von den Molekülen wirklich eingenommen ist, so berechnet sich aus dieser Anschauung die Dielektrizitätskonstante<sup>4)</sup> zu

$$K = \frac{1 + 2u}{1 - u},$$

woraus folgt

$$u = \frac{K - 1}{K + 2}.$$

Nun ist nach der elektromagnetischen Lichttheorie

$$K = N^2,$$

wenn wir mit  $N$  den Brechungskoeffizienten für die betreffenden Wellen bezeichnen; führen wir dies ein und dividieren durch  $d$ , so wird

$$\frac{u}{d} = \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = R$$

einen von Temperatur, Druck und Aenderungen des Aggregatzustandes unabhängigen Ausdruck darstellen müssen, weil  $\frac{u}{d}$  nach Definition offen-

<sup>1)</sup> Phil. Trans. 1858, S. 8; 1863, S. 523.

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. 123. 595 (1864).

<sup>3)</sup> Lorentz, Wied. Ann. 9. 641; Lorenz, ibid. 11. 70 (1880).

<sup>4)</sup> Clausius, Ges. Abh. II 135 (1867).

bar das wahre spezifische Volum der Moleküle bedeutet, d. h. dasjenige Volum, das von den Molekülen eines Grammes Substanz tatsächlich ausgefüllt wird.  $R$  nennt man die spezifische Refraktion.

Die Erfahrung bestätigt nun in der Tat in sehr bemerkenswerter Weise den Schluß, daß die spezifische Refraktion eine für eine gegebene Substanz charakteristische Größe ist, unter welchen Bedingungen man sie auch untersucht, und zwar gilt dies nicht nur, wenn man mit dem sogenannten „Brechungskoeffizienten für unendliche Wellenlängen“, sondern auch, wenn man mit dem für eine beliebige Lichtart des sichtbaren Spektrums bestimmten Brechungskoeffizienten rechnet; man nimmt aber am besten die rote Wasserstofflinie oder auch die Natriumlinie, um den Einfluß der Dispersion nicht zu groß werden zu lassen. Wie schon S. 113 gezeigt, liefert die Mischungsformel bessere Resultate, wenn man mit dem  $n^2$ -, als wenn man mit dem  $n$ -Ausdruck rechnet, und es sprechen alle Erfahrungen dafür, daß bei der Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem optischen Verhalten der erstere den entschiedenen Vorzug verdient.

Den relativ kleinen Aenderungen des Brechungsvermögens durch Wärmeausdehnung genügen beide Ausdrücke, wie folgende, aus den am Wasser ausgeführten Bestimmungen R ü h l m a n n s berechnete, auf die D-Linie bezügliche Zahlen beweisen:

$t$	$\frac{n-1}{d}$	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$
0°	0,3338	0,2061
10°	0,3338	0,2061
20°	0,3336	0,2061
90°	0,3321	0,2059
100°	0,3323	0,2061

Die Ueberlegenheit des  $n^2$ -Ausdruckes über die alte Formel zeigt sich darin, daß nur er auch von dem Aggregatzustande unabhängig ist, wie folgende Beispiele<sup>1)</sup> zeigen, in denen der Brechungskoeffizient  $n$  sich wiederum auf die Na-Linie bezieht:

	$\frac{n-1}{d}$			$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$		
	Dampf	Flüssigkeit	Diff.	Dampf	Flüssigkeit	Diff.
Wasser . . . . .	0,3101	0,3338	— 0,0237	0,2068	0,2061	+ 0,0007
Schwefelkohlenstoff . .	0,4347	0,4977	— 0,0630	0,2898	0,2805	+ 0,0093
Chloroform . . . . .	0,2694	0,3000	— 0,0306	0,1796	0,1790	+ 0,0006

Die Temperatur der Flüssigkeiten betrug 10°, diejenige der Dämpfe 100°. — Das Produkt von spezifischer Refraktion  $R$  und Molekulargewicht  $M$

<sup>1)</sup> B r ü h l, Zeitschr. physik. Chem. 7. 4 (1891).

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

bezeichnet man als Molekularrefraktion; dieselbe gibt also nach dem obigen das wahre Volumen der in einem Mol enthaltenen Moleküle an. Bezüglich der Molekularrefraktion haben sich nun ähnliche Gesetzmäßigkeiten wie für das Molekularvolumen ergeben, und es hat sich sogar der Einfluß der Konstitution auf das optische Verhalten viel unzweideutiger feststellen lassen, wie bei den Beziehungen zwischen Dichte und stofflicher Natur. Die Molekularrefraktion einer Verbindung läßt sich berechnen aus der Summe der Atomrefraktionen; die Atomrefraktion ist jedoch nur für die einwertigen Elemente einigermaßen konstant (unabhängig von der Natur der im Moleküle außerdem noch vorhandenen Elemente); sie variiert für den Sauerstoff, den Kohlenstoff und den Stickstoff je nach der Art der Bindung nicht unerheblich.

Um die Herbeischaffung und Berechnung des Materials für die Atomrefraktionen hat sich neben Landolt seit 1880 I. W. Brühl das hauptsächlichste Verdienst erworben<sup>1)</sup>. In der folgenden Tabelle sind die vor kurzem neu berechneten wichtigsten Atomrefraktionen nach W. A. Roth und F. Eisenlohr<sup>2)</sup> zusammengestellt:

	$H_\alpha$	$D$	$H_\beta$	$H_\gamma$	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
Kohlenstoff . . . . .	2,413	2,418	2,438	2,466	0,025	0,056
Wasserstoff . . . . .	1,092	1,100	1,115	1,122	0,023	0,029
Karbonsäure . . . . .	2,189	2,211	2,247	2,267	0,057	0,078
Aethersauerstoff . . . . .	1,639	1,643	1,649	1,662	0,012	0,019
Hydroxylsauerstoff . . . . .	1,522	1,525	1,531	1,541	0,006	0,015
Chlor . . . . .	5,933	5,967	6,043	6,101	0,107	0,168
Brom . . . . .	8,803	8,865	8,999	9,152	0,211	0,340
Jod . . . . .	13,757	13,900	14,224	14,521	0,482	0,775
Aethylenbindung . . . . .	1,686	1,733	1,824	1,893	0,138	0,200
Acetylenbindung . . . . .	2,328	2,398	2,506	2,538	0,139	0,171
Stickstoff in primären aliphatischen Aminen . . . . .	2,309	2,322	2,368	2,397	0,059	0,086
Stickstoff in sekundären aliphatischen Aminen . . . . .	2,475	2,499	2,561	2,603	0,086	0,119
Stickstoff in tertiären aliphatischen Aminen . . . . .	2,807	2,840	2,940	3,000	0,133	0,186
Nitrostickstoff . . . . .	3,054	3,070	3,108	3,129	0,055	0,065
Stickstoff in Imiden (C—N=C) . . . . .	3,740	3,776	3,847	3,962	0,139	0,220

Es sind, wie man sieht, Atomrefraktionen für eine ganze Anzahl Wellenlängen in Gebrauch. Von diesen empfiehlt sich die D-Linie des Natriums durch ihre leichte Reproduzierbarkeit. Die Wasserstofflinien  $H_\alpha$  und  $H_\gamma$  sind in Benutzung genommen worden, um ein möglichst ausgedehntes Spektralgebiet für Messungen der Dispersion ( $H_\gamma - H_\alpha$ ) zur

<sup>1)</sup> Vgl. auch die Untersuchungen von Kannonikoff, Journ. f. prakt. Chem. [2] 31. 339 (1885).

<sup>2)</sup> Roth u. Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch. Leipzig 1911.

Verfügung zu haben. Da aber häufig, bei leicht gelb gefärbten Substanzen, die Linie  $H_\gamma$ , nicht mehr deutlich zu sehen ist, so ist sie für diesen Zweck neuerdings mehrfach durch die Linie  $H_\beta$  und die Dispersion demgemäß durch  $(H_\beta - H_\alpha)$  ersetzt worden. Die Versuche, für andere Elemente als die obengenannten Atomrefraktionen, z. B. aus ihren organischen Verbindungen, zu ermitteln, haben bisher keine wesentliche Bedeutung erlangt.

Der Gebrauch obiger Zahlen wird am einfachsten aus einigen Beispielen klar werden; die Molekularrefraktion des Benzols ( $C_6H_6$ ) berechnet sich aus ihnen für die rote H-Linie

$$\begin{array}{rcl} 6 \text{ Kohlenstoff} & . . . . & = 6 \times 2,413 = 14,48 \\ 6 \text{ Wasserstoff} & . . . . & = 6 \times 1,092 = 6,55 \\ 3 \text{ Doppelbindungen} & . . & = 3 \times 1,686 = 5,06 \\ \hline MR & = & 26,09 \end{array}$$

Die Beobachtung liefert für obige Lichtart und  $20^\circ$

$$n = 1,4967, \quad d = 0,8799, \quad M = 78$$

und somit 
$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 25,93,$$

was gut mit dem obigen Werte stimmt.

Für Aceton  $CO(CH_3)_2$  und Na-Licht berechnet sich

3 Kohlenstoff + 6 Wasserstoff + 1 Karbonsauerstoff = 16,06, während die Beobachtung 16,09 liefert.

Die durch obige Tabelle illustrierte Abhängigkeit der Atomrefraktionen von den Bindungsverhältnissen kann naturgemäß als Hilfsmittel bei Konstitutionsbestimmungen dienen. So hat sie z. B. Brühl<sup>1)</sup> zur Untersuchung der Tautomerie der Enol- und Ketoform in verschiedenen Lösungsmitteln benutzt. Die konstitutiven Einflüsse sind indes durch die obigen Typen keineswegs erschöpft; diese stellen vielmehr nur eine erste Annäherung dar. Die Komplikation wächst in dem Maße, in dem mehr- und höherwertige Elemente, namentlich auch solche von variabler Valenz wie Stickstoff, in Betracht gezogen werden. Von allen über die Grundtypen hinausgehenden konstitutiven Einflüssen ist der wichtigste derjenige, der die Rolle der konjugierten Doppelbindungen (s. S. 338) betrifft<sup>2)</sup>. Während sich die Molekularrefraktion eines Körpers mit zwei nicht aneinander stoßenden Doppelbindungen wie Diallyl von der Formel  $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$  nach den obigen Daten richtig berechnet<sup>3)</sup>  $\left[ (MR)_{\text{gef.}}^D = 28,99, (MR)_{\text{ber.}}^D = 28,97 \right]$ , überschreitet sie bei dem isomeren Isodiallyl  $CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3$ , für welches  $(MR)^D = 30,64$  gefunden wurde, den berechneten Wert sehr erheblich. Brühl bezeichnet diesen bei konjugierten Doppelbindungen regelmäßig auftretenden Ueberschuß als „Exaltation“. Die Gruppe  $C=C$  kann dabei durch eine Reihe anderer ungesättigter Gruppen wie  $C \equiv C$ ,  $C=O$ ,

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 30. 61 (1899).

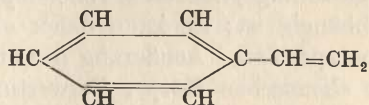
<sup>2)</sup> Brühl, Ber. deutsch. chem. Ges. 40. 878, 1153 (1907).

<sup>3)</sup> Roth u. Eisenlohr a. a. O. S. 94.



$C=N$ ,  $C\equiv N$  ersetzt werden. Ja auch Gruppen wie  $NH_2$ , bei denen nur Nebenvalezen ungesättigt sind, können als Bestandteile konjugierter Doppelbindungen fungieren. Damit hängt zusammen, daß es sehr schwer ist, für Stickstoff normale Atomrefraktionen zu erhalten. Brühl sah sich gezwungen, nicht weniger als 32 verschiedene Konstanten für N je nach der Bindungsweise zu unterscheiden. Erst durch strenge Ausschaltung aller Fälle, in denen Konjugation eintritt, konnte Eisenlohr<sup>1)</sup> die Zahl derselben auf die fünf der obigen Tabelle einschränken. Bei Konstitutionsbestimmungen in einigermaßen komplizierten Fällen bleibt aber natürlich die sorgfältige Berücksichtigung der zunächst beiseite gelassenen Anomalien nötig. Diesem Umstande ist denn auch von seiten Brühls bei seinen umfangreichen Untersuchungen über die Refraktion der Stickstoffverbindungen<sup>2)</sup> in weitgehendem Maße Rechnung getragen worden. In manchen Gruppen, etwa bei den Derivaten des Acetylens<sup>3)</sup>, ist der exaltierende Einfluß der Konjugation ein so starker, daß die Additivität des Verhaltens praktisch nahezu vollständig verloren geht. Von sonstigen konstitutiven Einflüssen, die außer der Konjugation noch eine Exaltation der Normalwerte bedingen, sei noch derjenige des Kohlenstoffdreirings und der der semicyklischen Doppelbindung (Doppelbindung an ein C-Atom eines hydrierten Ringes) erwähnt.

Der Brühlsche Satz von der Exaltation durch konjugierte Doppelbindungen steht zunächst in Widerspruch mit der Tatsache, daß, wie wir oben gesehen haben, das Benzol einen durchaus normalen Refraktionswert ergibt, trotzdem es nach seiner Formel (s. oben S. 337) nicht weniger als drei konjugierte Doppelbindungen enthält. Brühl ist daher gezwungen, die Annahme zu machen, daß beim Benzol die Konjugation optisch nicht zum Ausdruck gelangt, daß sie hier vielmehr, wie er es ausdrückt, nicht „aktuell“, sondern „neutral“ ist. Er rechtfertigt dies durch die besondere Symmetrie des Benzolkerns. In der Tat wird denn auch die neutralisierte Konjugation in solchen Benzolderivaten wieder aktuell, bei denen diese Symmetrie durch eine dem Benzolkern unmittelbar benachbarte ungesättigte Atomgruppe gestört ist. So zeigt das Styrol



eine Exaltation von 1,17 über den für die D-Linie unter Annahme von vier gewöhnlichen Doppelbindungen berechneten Wert.

Die Regeln von Brühl über die konjugierten Doppelbindungen sind von Auwers und Eisenlohr<sup>4)</sup> noch mehr ins einzelne ausgearbeitet worden. Substitution an den mittleren Kohlenstoffatomen eines Systems von konjugierten Doppelbindungen setzt nach ihnen die

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. **79**. 129 (1912).

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. **16**. 193, 226, 497, 512; **22**. 373; **25**. 577; **26**. 48 (1895—1898); **79**. 1, 481 (1912).

<sup>3)</sup> Moureu, Ann. d. chim. et de phys. [8] **7**. 536 (1906).

<sup>4)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. **43**. 806 (1910).

Exaltation herab; sie wirkt „störend“. In Fällen, in denen der Substituent selbst eine weitere Doppelbindung enthält, die mit den bereits vorhandenen in Konjugation tritt, bei „gekreuzten Doppelbindungen“, arbeiten der störende Einfluß der Seitenkette und der exaltierende der neu eingeführten Konjugation einander entgegen. Ihre hauptsächlichsten Anwendungen hat die Lehre von der Konjugation, wenn man von den Stickstoffverbindungen absieht, bei den Konstitutionsbestimmungen der hydroaromatischen Substanzen, im Gebiete der Kampfer und Terpene, besonders in den Händen von Wallach<sup>1)</sup>, Semmler<sup>2)</sup>, Auwers<sup>3)</sup> gefunden.

Den Exaltationen stehen in manchen Fällen auch Depressionen der Molekularrefraktion unter ihren Normalwert gegenüber, so für Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff in heterocyklischen Ringen mit Doppelbindung, wie R. Nasini und G. Carrara<sup>4)</sup> gezeigt haben<sup>5)</sup>. Auch sonst noch zeigt der Sauerstoff anomale Atomrefraktion, wenn man verschiedenartige Bindungsweisen in Betracht zieht<sup>6)</sup>.

Gewisse kleine, aber die Beobachtungsfehler überschreitende Abweichungen des Ausdrucks  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$  von der Proportionalität mit der Dichte bei variabler Temperatur sind vorhanden. Als eine diese Proportionalität noch besser erfüllende Funktion von  $n$  hat Eykman<sup>7)</sup> für ein großes und mannigfaches Beobachtungsmaterial den Ausdruck  $\frac{n^2 - 1}{n + 0,4}$  ermittelt.

Die in der letzten Kolumne der Tabelle S. 361 verzeichneten Werte der „Atomdispersionen“ ergeben sich aus der Differenz der auf die blaue und auf die rote H-Linie bezüglichen Werte. Bei Diskussion des bisherigen Beobachtungsmaterials findet Brühl, daß die Molekulardispersion einer Verbindung, welche also analog der Molekularrefraktion durch den Ausdruck

$$\left( \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} - \frac{n_a^2 - 1}{n_a^2 + 2} \right) \frac{M}{d}$$

( $n_a$  und  $n_p$  = Brechungsindex für  $H_a$  und  $H_p$ ) definiert ist, für eine bestimmte (flüssige oder gasförmige) Substanz, von Temperatur und Aggregatzustand ziemlich unabhängig ist; sie kann daher ebenso wie die Molekularrefraktion als eine spezifische Äußerung der stofflichen Natur und Zusammensetzung der chemischen Körper Verwertung finden.

Soweit es das vorliegende Beobachtungsmaterial übersehen läßt, kann man in vielen Fällen die Molekulardispersionen aus der Summe der Atomdispersionen berechnen; doch scheinen sich hier noch viel häufiger und ausgesprochener konstitutive Einflüsse geltend zu machen als bei der Molekularrefraktion. Ein Vergleich der Atomrefraktionen und Atom-

1) Lieb. Ann. 347. 319 (1906); ebenda 360. 37 (1908).

2) Ber. deutsch. chem. Ges. 33. 1455 (1900).

3) Lieb. Ann. 387. 200 (1912).

4) Gazz. chim. ital. 24. I (1894); Zeitschr. physik. Chem. 17. 539 (1895).

5) Siehe hierzu auch Brühl, Ber. deutsch. chem. Ges. 40. 1157 (1907).

6) Anderlini, Gazz. chim. ital. 25. II 927 (1895).

7) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 14. 185; 15. 52 (1895 u. 1896).

dispersionen zeigt, daß ein einfacher Zusammenhang zwischen Zerstreuung und Brechung nicht besteht. Die Atomrefraktion des Kohlenstoffs ist etwa doppelt so groß wie die des Wasserstoffs, während die Atomdispersionen ungefähr gleich sind. Die Atomrefraktion des Broms ist ungefähr anderthalbmal so groß als die des Chlors, die Atomdispersion aber beträgt das Doppelte; das Jodatombriecht zweimal so stark als das Chloratom, es zerstreut aber viermal stärker usw. Von Interesse ist, daß der Einfluß der mehrfachen Bindungen der Atome im Molekül bei der Dispersion noch deutlicher zutage tritt als bei der Refraktion.

Nach Auwers und Eisenlohr<sup>1)</sup> ist denn auch die Molekulardispersion für die Konstitutionsbestimmung noch wertvoller als die Molekularrefraktion. Eine Reihe schädlicher Einflüsse, wie Störungen der Konjugation, Polymerisationen, infolge Beimengung spezifisch schwererer Körper oder infolge fehlerhafter Bestimmung zu hoch gefundene Dichte, welche die Exaltationen der Molekularrefraktion verdecken können, machen sich bei der Molekulardispersion bei weitem nicht so stark geltend.

Wichtig ist die Bemerkung<sup>2)</sup>, daß die aus dem Verhalten von Verbindungen berechneten Atomrefraktionen des Wasserstoffs und Chlors mit den Werten übereinstimmen, die sich aus dem Brechungsvermögen dieser Gase im freien Zustande ableiten; erstere betragen nach S. 361 für Na-Licht 1,10 und 5,97, für letztere fand man 1,05 und 5,78. Die Atomrefraktion des freien Sauerstoffs hingegen beträgt 2,05 und liegt also erheblich über dem für Hydroxylsauerstoff gültigen Wert (1,53). — Da die Mischungsformel S. 113 im allgemeinen recht gut stimmt, so kann man auch feste Stoffe sehr bequem in einem geeigneten (d. h. chemisch möglichst indifferenten) Lösungsmittel untersuchen und ihre Molekularrefraktion feststellen; es ist sogar nicht unwahrscheinlich, daß, wenn man die Stoffe in verdünnter Lösung untersuchen würde (wobei man sich vorteilhaft einer optischen Differentialmethode zu bedienen hätte, die direkt den Unterschied des Brechungsvermögens zwischen Lösung und Lösungsmittel lieferte), man zu übersichtlicheren Resultaten gelangte als bei der Untersuchung reiner Flüssigkeiten, bei denen möglicherweise der Grad der Polymerisation Komplikationen erzeugt, über die die Konstitutionsformeln keine Rechenschaft zu geben imstande sind<sup>3)</sup>.

Wegen einer theoretischen Begründung der für die Molekularrefraktionen geltenden Gesetzmäßigkeiten sei folgende kurze Bemerkung gemacht. Nach den Entwicklungen von S. 360 ist die Molekularrefraktion ein Maß des von den Molekülen wirklich eingenommenen Raumes; von letzterem schlossen wir bereits S. 356, daß er sich (wenigstens annähernd) additiv aus dem Volumen der Atome zusammensetzt, und das

<sup>1)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 43. 825 (1910); Journ. prakt. Chem. [2] 84. 1, 116 (1911).

<sup>2)</sup> Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 7. 1 (1891).

<sup>3)</sup> Vgl. darüber Zoppelari, Gazz. chim. 35. [1] 335 (1905). — Nach Auwers (vgl. darüber besonders das S. 358 erwähnte Werk von Smiles-Herzog) treten in Lösungen allerdings zahlreiche Komplikationen auf, so daß zunächst die refraktometrische Untersuchung reiner Substanzen vorzuziehen ist.

gleiche muß also, wie wir es tatsächlich fanden, für die Molekularrefraktion gelten. Molekularvolumen und Molekularrefraktion erscheinen also als nahe verwandte Größen, indem beide dem von den Molekülen erfüllten Raum proportional zu setzen sind.

In der Tat ist denn auch ein gewisser Parallelismus zwischen den Beziehungen von Molekularvolumen einerseits und Molekularrefraktion andererseits zum molekularen Bau nicht zu verkennen; beide Eigenschaften sind in ihren Grundzügen additiv; der Einfluß der Konstitution zeigt sich auf der anderen Seite in beiden Fällen übereinstimmend deutlich darin, daß der Karbonsauerstoff ein größeres Atomvolumen und eine größere Atomrefraktion als der Hydroxyl- oder der Aethersauerstoff besitzt, und Molekularvolumen wie Molekularrefraktion werden durch Gegenwart doppelter Kohlenstoffbindungen vergrößert.

Der Versuch, die Molekularrefraktion einer gasförmigen Verbindung aus der Summe der Molekular- bzw. Atomrefraktionen der Komponenten zu berechnen, liefert bei Anwendung der  $n^2$ -Formel folgendes Resultat (Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 7. 140 [1891]):

Substanz	Molekularrefraktion	
	beob.	ber. aus
Chlorwasserstoff . . . . .	6,70	H + Cl = 6,83
Chlorkohlenoxyd . . . . .	13,32	CO + 2 Cl = 16,59
Cyanwasserstoff . . . . .	6,63	H + CN = 7,21
Wasser . . . . .	3,82	2 H + O = 4,14
Ammoniak . . . . .	5,63	3 H + N = 5,36
Kohlensäure . . . . .	6,71	CO + O = 7,08
Chloräthyl . . . . .	16,35	HCl + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> = 17,49
Stickoxyd . . . . .	4,46	N + O = 4,25
Stickoxydul . . . . .	7,58	2 N + O = 6,45

Für die Refraktionswerte der Komponenten sind als Mittelwerte der direkten Messungen, welche von Dulong, Mascart, Jamin u. a. an den freien Gasen angestellt sind, folgende Zahlen zur Berechnung verwendet:

H	O	N	Cl	CO	CN	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
1,05	2,05	2,20	5,78	5,03	6,16	10,66

Die Abweichungen, die man zwischen Rechnung und Versuch findet, sind wohl weniger auf Beobachtungsfehler, als vielmehr darauf zurückzuführen, daß eben die Molekularrefraktion keine streng additive Eigenschaft ist, sondern daß konstitutive Einflüsse sich geltend machen. So kommt dem Sauerstoff im freien Zustande unzweifelhaft eine andere Atomrefraktion zu, als in den Kohlenstoffverbindungen, und auch hier besteht ja bekanntlich ein Unterschied, je nachdem dieses Element durch seine beiden Valenzen mit einem einzigen oder mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verkettet ist. Noch schwankender scheint die Atomrefraktion von Elementen wie Schwefel und Stickstoff zu sein.

**Dielektrizitätskonstante.** Die elektrostatische Wechselwirkung zweier elektrisch geladener Körper ändert sich je nach der Natur des Mediums, in welchem sie sich befinden; ziehen sie sich im Vakuum mit der Kraft  $k$  an, so beträgt diese Kraft in einem anderen Medium  $\frac{k}{D}$ , worin  $D$ , die Dielektrizitätskonstante des betreffenden Mediums, stets größer,

bei Gasen jedoch nur unwesentlich größer als eins ist. Die Elektrostatik lehrt, daß die Wechselwirkung zweier auf konstanter Potentialdifferenz erhaltenen Körper der Dielektrizitätskonstante des Mediums direkt proportional ist, und daß ferner, wenn  $c$  die Kapazität eines Kondensators im Vakuum (oder auch, was wenig Unterschied macht, in Luft) bedeutet, dieselbe auf  $cD$  ansteigt, wenn der Kondensator in einem Medium von der Dielektrizitätskonstante  $D$  sich befindet. Aus der Theorie der elektrischen Schwingungen folgt, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen in Drähten der Quadratwurzel aus der Dielektrizitätskonstante des umgebenden Isolators umgekehrt proportional ist.

Aus obigen Sätzen ergeben sich eine Reihe experimenteller Methoden zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten; wir erwähnen hier:

1. Die **Elektrometermethode**, die darin besteht, daß man den Ausschlag der Nadel eines passend konstruierten Quadrantenelektrometers einmal in Luft, sodann mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, bestimmt (Silow, 1875). Wenn man nach Cohn und Arons<sup>1)</sup> das Elektrometer mit Wechselstrom anstatt mit Gleichstrom auflädt, so lassen sich auch schwach leitende Flüssigkeiten untersuchen.

2. Die **Kondensatormethode**, darin bestehend, daß man nach einer geeigneten Methode die Kapazität von Kondensatoren vergleicht, die einmal mit Luft und dann mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten gefüllt sind. Am meisten empfiehlt sich hier die Messung mittels Telephons in der Wheatstoneschen Brücke; die Hauptstörung, welche mangelhafte Isolation der zu untersuchenden Substanzen veranlaßte, ließ sich durch die Benutzung variabler, in Nebenschluß zu den zu vergleichenen Kondensatoren liegender Widerstände so weit eliminieren, daß die Methode auch die Untersuchung schwach leitender Flüssigkeiten gestattet und in der Ausführung daher wohl einfacher und genauer als die Elektrometermethode wird<sup>2)</sup>.

3. **Messung der Länge stehender elektrischer Schwingungen**. Man bedient sich hier einer Vorrichtung, um stehende elektrische Wellen zu erzeugen und ihre Länge zu bestimmen, die der Fortpflanzungsgeschwindigkeit direkt und daher nach obigem der Quadratwurzel aus der Dielektrizitätskonstante des Mediums umgekehrt proportional ist. Ein handlicher Apparat ist von P. Drude<sup>3)</sup> angegeben und zu zahlreichen Messungen benutzt worden. Wenn man mit hinreichend kurzen Wellen operiert, so erlaubt die Methode, auch relativ gute Leiter zu untersuchen. —

Die dielektrischen Wirkungen lassen sich, wie schon S. 359 bemerkt, sehr einfach durch die Anschauung erklären, daß ein Dielektrikum aus leitenden, rings von einem Isolator (Lichtäther) umgebenen Teilchen besteht; je größer das Gesamtvolum dieser Teilchen ist, um so größer wird die Dielektrizitätskonstante des betreffenden Mediums.

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 33. 13 (1888). — Die Beschreibung einfacher geeigneter Elektrometer siehe bei F. Smale, Wied. Ann. 57. 215 (1896).

<sup>2)</sup> Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 14. 622 (1893).

<sup>3)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 23. 267 (1897).

Die nachfolgende Tabelle enthält einige Werte für die Dielektrizitätskonstanten einer Anzahl Flüssigkeiten bei 18°; die Zahlen lehren auf den ersten Anblick, daß die Dielektrizitätskonstante von Substanz zu Substanz außerordentlichen Variationen unterworfen ist und daher in hohem Maße zur Charakterisierung eines Stoffes geeignet scheint.

Dielektrizitätskonstanten einiger Flüssigkeiten  
bei 18°.

Benzol . . . . .	2,29	Methylalkohol . . . . .	32
Xylol . . . . .	2,35	Aethylalkohol . . . . .	26,1
Schwefelkohlenstoff . . . . .	2,58	Propylalkohol . . . . .	22
Aether . . . . .	4,35	Isobutylalkohol . . . . .	19
Anilin . . . . .	7,28	Amylalkohol . . . . .	16
Chloroform . . . . .	5,0	Orthonitrotoluol . . . . .	28
Aethylenchlorid . . . . .	11	Nitrobenzol . . . . .	36
Aethylenbromid . . . . .	4,8	Wasser . . . . .	80
Aethylacetat . . . . .	6,3		

Ersetzen wir in dem Ausdrucke (S. 359)

$$R = \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

$N^2$  durch  $D$ , so bedeutet

$$R = \frac{D - 1}{D + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

die spezifische Refraktion für sehr lange Wellen, weil sich ja die Messungen der Dielektrizitätskonstante stets auf Aetherwellen von ungeheuer viel größerer Wellenlänge als der des sichtbaren Lichtes beziehen. Man sollte daher erwarten, daß die für die optisch gemessene Refraktion gefundenen Regelmäßigkeiten sehr viel deutlicher werden, wenn man anstatt des optischen Brechungsindex  $N$  den von dem Einflusse der Dispersion befreiten (d. h. auf sehr lange Wellen bezüglichen) Wert des elektrischen Brechungskoeffizienten ( $= \sqrt{D}$ ) einführt.

Diese Annahme bestätigt sich jedoch nicht, wie zuerst in weiterem Umfange die eingehenderen Untersuchungen von *Landolt* und *Jahn*<sup>1)</sup> bewiesen. Es ist sogar der Ausdruck der elektrischen Refraktion nicht entfernt in dem Maße bei ein und derselben Substanz von Temperatur und Aggregatzustand unabhängig, wie derjenige der optischen Refraktion, und ebensowenig läßt sich die spezifische Refraktion von Mischungen mit einiger Sicherheit nach der Mischungsformel berechnen<sup>2)</sup>. Daher ist es denn auch nicht möglich<sup>3)</sup>, additive Beziehungen für die Dielektrizitätskonstante von Verbindungen aufzufinden.

Die Erklärung dieses Verhaltens liegt in dem Umstande, daß nur in

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 10. 289 (1892).

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu u. a. die Untersuchungen von *F. Ratz*, Zeitschr. physik. Chem. 19. 94 (1896); *Linzbarger*, ibid. 20. 131 (1896); *J. Philipp*, ibid. 24. 18 (1897).

<sup>3)</sup> *Dobrosserdow*, Chem. Zentralbl. 1911. I, 953.

relativ seltenen Fällen der für lange Wellen extrapolierte Brechungskoeffizient mit der Quadratwurzel aus der Dielektrizitätskonstante zusammenfällt. Um eines der auffallendsten Beispiele zu erwähnen, so beträgt der auf lange Wellen extrapolierte optische Brechungskoeffizient des Wassers 1,3, die Quadratwurzel aus seiner Dielektrizitätskonstante hingegen nahe 9, oder es liegt, mit anderen Worten, im ultraroten Spektrum ein Gebiet sehr starker (und zwar anomaler) Dispersion. Diese starken Dispersionserscheinungen im ultraroten Gebiete des Spektrums sind bisher noch wenig untersucht, und wir haben zurzeit auch nicht die Hilfsmittel, die völlige Dispersionskurve aufzunehmen, weil die längsten bisher untersuchten Wärmewellen immer noch viel kürzer sind als die kürzesten elektrischen Wellen, die zu erzeugen und zu messen bisher möglich war, so daß ein ziemlich großes und sicherlich hochinteressantes Gebiet der Forschung zurzeit unzugänglich ist; doch lassen die neueren Untersuchungen *Drudes* (l. c. S. 367) deutlich erkennen, daß diese Dispersionserscheinungen hauptsächlich durch das Vorkommen von *Hydroxylgruppen* im Moleküle bedingt sind, und daß im Sinne der *Helmholtz*schen Dispersionstheorie die erwähnten anomalen Dispersionserscheinungen von dem Auftreten von Absorptionsbanden im ultraroten Teile des Spektrums begleitet sind. Umgekehrt ist natürlich, wenn  $D$  erheblich größer als  $N^2$  (gemessen z. B. für rotes Licht) sich ergibt, auf das Auftreten von starken Absorptionsbanden im Ultrarot zu schließen.

Der Umstand, daß Gemische von Pyridin oder Betain mit Wasser viel stärkere anomale Dispersion aufweisen als die Komponenten in reinem Zustande, ist von *Bredig* sehr einleuchtend<sup>1)</sup> dahin gedeutet worden, daß diese Substanzen in Lösung großenteils [nach Analogie zum  $\text{NH}_4(\text{OH})$ ] als Hydrate existieren.

Vom Standpunkte der früher (S. 359) erwähnten Theorie von *Clausius* und *Mossotti* könnte man die Erscheinungen so deuten, daß die Moleküle aus einem (oder mehreren) sehr gut leitenden Kerne und einer schlechter leitenden Hülle bestehen; dann würde die optische Refraktion ein Maß des Volumens des gut leitenden Kerns sein, während die auf sehr lange Wellen bezogene elektrische Refraktion das Volumen des Kernes plus der schlecht leitenden Hülle mißt. Das ausgesprochen additive Verhalten der optischen Molekularrefraktion würde sich dadurch erklären, daß das Volumen der gut leitenden Kerne der Summe der Volumina der Bestandteile nahe gleich ist, während das Volumen von Kern und Hülle sehr starken konstitutiven Einflüssen unterworfen ist. Die obige, von mir zuerst geäußerte Auffassung müßte nach den jetzigen Anschauungen auf die den Kern umgebende Elektronenwolke bzw. bei zusammengesetzten Molekülen auf die die verschiedenen Atomkerne umgebenden Elektronenwolken übertragen werden; jedenfalls können wir uns von einer Erklärung der anomalen Dispersion im Gebiete der längeren Wellen weitgehende Aufschlüsse über die Anordnung der Elektronen versprechen.

**Magnetische Drehung der Polarisationssebene.** Wie *Faraday* 1846 entdeckt hat, erhalten durchsichtige Stoffe, die sich in einem magnetischen Felde befinden, die Fähigkeit, die Ebene des polarisierten Lichtes in der Richtung der Kraftlinien zu drehen, und zwar ist die be-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 7. 767 (1901).

obachtete Drehung proportional der Dicke der durchstrahlten Schicht und der Intensität des magnetischen Feldes. Der Sinn der Drehung ist für die überwiegende Mehrzahl der Stoffe (z. B. für alle organischen Verbindungen) der gleiche, nämlich für den Beobachter derjenige, in welchem der magnetisierende Strom kreist, aber ihre Größe ist von der Natur des Stoffes abhängig; die Aufgabe, die Beziehungen zwischen der Größe der Drehung und der chemischen Natur der Substanz klarzulegen, wurde zuerst (seit 1882) von P. H. P e r k i n im weiten Umfange in Angriff genommen. Als Maß des magnetischen Drehungsvermögens eines Stoffes betrachtet P e r k i n den bei einer bestimmten Intensität des magnetischen Feldes beobachteten Drehungswinkel dividiert durch die Dichte des Stoffes und durch den Drehungswinkel einer Wasserschicht von gleicher Dicke im gleichen Felde; diese Größe nennt er „spezifische Rotation“, ihr Produkt mit dem Molekulargewicht des Stoffes dividiert durch dasjenige des Wassers die M o l e k u l a r r o t a t i o n. Man trifft hier ähnliche Verhältnisse an, wie wir sie bezüglich der Abhängigkeit der Molekularrefraktion von der Zusammensetzung und Konstitution vorfinden; es läßt sich durch geeignete Wahl der Werte der „A t o m r o t a t i o n e n“ die Molekularrotation organischer Verbindungen aus der Summe jener häufig in guter Annäherung berechnen, und es kommt auch hier den mehrwertigen Elementen deutlich eine verschiedene Atomrotation je nach ihrer Bindungsweise zu<sup>1)</sup>.

**Elektrische Doppelbrechung.** Unter elektrischer Doppelbrechung versteht man die allen isotropen Körpern zukommende Fähigkeit, in einem elektrischen Felde die optischen Eigenschaften eines einachsigen Kristalles anzunehmen, dessen Achse in der Richtung der elektrischen Kraftlinien liegt. Zur Untersuchung des genannten, von K e r r entdeckten Effekts läßt man durch einen, mit der zu prüfenden Flüssigkeit gefüllten parallelepipedischen Trog einen Lichtstrahl senkrecht hindurchtreten. Gleichzeitig erzeugt man ein zur Strahlrichtung senkrechtes, homogenes, elektrisches Feld, indem man zwei Seitenwände des Troges mit zwei gegeneinander isolierten Metallplatten von der Potentialdifferenz  $v$  bedeckt. Ist dann  $\Delta$  die Zahl der Wellenlängen, um welche der außerordentliche Strahl hinter dem ordentlichen zurückbleibt, so gilt die Beziehung:

$$\Delta = B l \frac{v^2}{d^2},$$

wobei  $l$  den Weg des Lichtstrahls in der Flüssigkeit,  $d$  die Entfernung der Metallplatten voneinander,  $B$  eine Konstante bedeutet, die sogenannte K e r r s c h e Konstante, die eben die elektrische Doppelbrechung für eine bestimmte Substanz charakterisiert. Der Zahlenwert dieser Konstanten schwankt nach R. L e i s e r<sup>2)</sup>, der sie bei etwa 150 organischen Körpern

<sup>1)</sup> Näheres siehe O s t w a l d, Lehrb. d. allgem. Chem. 2. Aufl. I, 499 (1891) und besonders in dem S. 354 erwähnten Werke von S m i l e s - H e r z o g.

<sup>2)</sup> Elektrische Doppelbrechung der Kohlenstoffverbindungen. Abhandl. der deutschen Bunsengesellschaft Nr. 4 (1910). Vgl. daselbst auch die sonstige Literatur.



gemessen hat, außerordentlich stark von Substanz zu Substanz. So ist sie für Nitrobenzol + 10 070, Paraldehyd — 713, Schwefelkohlenstoff + 100, Methylendiamyläther kleiner als 0,1. Dies macht sie geeignet zur Feststellung der Identität einer Substanz und zu einer empfindlichen Prüfung ihrer Reinheit. Weiterhin ist die *K e r r s c h e* Konstante, was wohl mit den so großen vorkommenden Schwankungen ihres Absolutwertes zusammenhängt, recht empfindlich gegen kleine Aenderungen der Struktur. So wird sie für o-Chlortoluol + 270, für p-Chlortoluol + 711; für normalen Butylalkohol — 113, tertiären Butylalkohol + 154. Mit dem Einflusse von Substitutionen am Benzolkern auf die elektrische Doppelbrechung hat sich *A. L i p p m a n n*<sup>1)</sup> beschäftigt.

In einer weiteren Arbeit<sup>2)</sup> hat *Leiser* den Kerreffekt auch bei Gasen nachweisen können, z. B. bei Methylchlorid, Aethylnitrit, Cyanwasserstoff, Kohlendioxyd, Cyan, Phosgen; unmeßbar klein war er bei Kohlenoxyd, Methan, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff. Möglicherweise läßt ein merklicher Kerreffekt bei Gasen darauf schließen, daß dualistisch wirkende Valenzen (S. 328) in ihren Molekülen vorhanden sind, während unitarisch wirkende Valenzen keinen oder nur einen relativ sehr kleinen Beitrag zur elektrischen Doppelbrechung liefern dürften.

**Verbrennungswärme.** Unter der Verbrennungswärme eines Stoffes versteht man diejenige Wärmemenge, welche bei der vollständigen Oxydation eines Mols des Stoffes entwickelt wird; sie ist ein wenig verschieden, je nachdem die Verbrennung bei konstantem Druck oder bei konstantem Volum sich vollzieht, und zwar ist die erste Größe kleiner um den Wärmewert der bei der Verbrennung geleisteten äußeren Arbeit; doch beträgt bei den Kohlenwasserstoffen z. B. dieser Unterschied gewöhnlich weniger als 0,5 Prozent des Gesamtwertes. Das Nähere hierüber sowie über die Methoden zur Bestimmung der Verbrennungswärme kann erst im Kapitel „*T h e r m o c h e m i e*“ des vierten Buches folgen; an dieser Stelle jedoch seien bereits die gesetzmäßigen Beziehungen dargelegt, zu deren Erkenntnis man bei der Untersuchung organischer Verbindungen gelangt ist.

Am eingehendsten sind in dieser Hinsicht bisher die *K o h l e n w a s s e r s t o f f e* untersucht; theoretisch läßt sich mit *J. T h o m s e n*<sup>3)</sup> über ihre Verbrennungswärme folgendes vorhersagen: Den Vorgang der Verbrennung können wir uns in zwei Phasen zerlegt denken: 1. Zerlegung des Moleküls in die einzelnen Atome; 2. Verbindung der einzelnen Atome mit Sauerstoff. Die Wärmemenge, die bei der Verbrennung eines Kohlenwasserstoffs entwickelt wird, ist also gleich der *W ä r m e a b s o r p t i o n*, die man bei der Zerteilung des Kohlenwasserstoffs in isolierte

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie 17. 15 (1911).

<sup>2)</sup> Physik. Zeitschr. 12. 955 (1911); vgl. auch *D. E. H a n s e n* (Diss. Karlsruhe 1912).

<sup>3)</sup> Thermochem. Untersuchungen Bd. IV. Leipzig 1886; Zeitschr. physik. Chem. 1. 369 (1887).

Kohlenstoffatome und isolierte Wasserstoffatome beobachten würde, vermehrt um die W ä r m e e n t w i c k l u n g bei der Verbindung der isolierten Atome mit Sauerstoff. Ob der Vorgang in dieser Weise sich wirklich vollzieht, ist für die Betrachtungen völlig gleichgültig, da nach dem Gesetz der Erhaltung der Energie die entwickelte Wärmemenge gleich groß sein muß, wie sich der Vorgang auch abspielt.

Machen wir nun die Hypothese, daß die Abtrennung eines Wasserstoffs immer den gleichen Betrag  $S$  von Wärmeabsorption liefert, wo auch die Abtrennung erfolgt, und daß es zur Lösung einer einfachen, doppelten oder dreifachen Kohlenstoffbindung immer der gleichen Wärmezufuhr  $U$ ,  $V$  oder  $W$  bedarf, wo auch die Lösung erfolgt, so beträgt die Wärmeabsorption  $A_1$  bei der Zerteilung eines Kohlenwasserstoffs  $C_aH_{2b}$

$$A_1 = 2 b S + x U + y V + z W,$$

wenn  $x$  die Zahl der einfachen,  $y$  die der doppelten und  $z$  die der dreifachen Bindungen bedeutet. Da im Molekül  $4 a$  Kohlenstoffvalenzen vorhanden sind, von denen  $2 b$  durch Wasserstoff gesättigt sind, so sättigen  $4 a - 2 b$  Valenzen sich paarweise gegenseitig, und es muß

$$4 a - 2 b = 2 x + 4 y + 6 z$$

sein, weil jede einfache Bindung zwei, jede doppelte vier und jede dreifache sechs Valenzen verbraucht. Somit wird

$$x = 2 a - b - 2 y - 3 z,$$

und für die Wärmeabsorption  $A_1$  finden wir

$$A_1 = 2 b S + (2 a - b - 2 y - 3 z) U + y V + z W.$$

Die Wärmeentwicklung  $A_2$  bei der Verbrennung der isolierten Atome beträgt

$$A_2 = a P + 2 b Q,$$

wenn  $P$  die Verbindungswärme eines isolierten Kohlenstoffatoms,  $Q$  die eines isolierten Wasserstoffatoms bezeichnet, und für die Verbrennungswärme bei konstantem Volum finden wir

$$A_2 - A_1 = a P + 2 b Q - 2 b S - (2 a - b - 2 y - 3 z) U - y V - z W.$$

Um die Verbrennungswärme bei konstantem Druck zu erhalten, ist zu beachten, daß die Verbrennung des gasförmigen Moleküls  $C_aH_{2b}$   $a + \frac{b}{2}$  Mol. Sauerstoff erfordert, und daß sich  $a$  Mole gasförmige Kohlenensäure und  $b$  Mole flüssiges Wasser bilden; es entsteht also eine Volumverminderung von  $1 + \frac{b}{2}$  Mol., welcher

$$0,580 + 0,290 b \text{ Cal.}$$

entsprechen; addieren wir diese (übrigens sehr geringfügige) Korrektion zu  $A_2 - A_1$ , so erhalten wir für die Verbrennungswärme  $\mathfrak{B}$  ( $C_aH_{2b}$ ) bei konstantem Druck eines Kohlenwasserstoffs  $C_aH_{2b}$

$$\mathfrak{B} (C_aH_{2b}) = a A + b B + y C + z D + 0,580;$$

darin ist

$$\begin{aligned} A &= P - 2U & C &= 2U - V \\ B &= 2Q + U - 2S + 0,290 & D &= 3U - W. \end{aligned}$$

Diese Formel erlaubt in der Tat die in großen Kalorien ausgedrückte Verbrennungswärme von Kohlenwasserstoffen der Fettreihe recht genau zu berechnen, wenn man die vier Konstanten

$$\begin{aligned} A &= 106,17 & C &= 15,465 \\ B &= 52,53 & D &= 43,922 \end{aligned}$$

annimmt.

Die Verbrennungswärme des Diallyls findet man z. B.

$$\mathfrak{B} (\text{C}_6\text{H}_{10}) = 6A + 5B + 2C + 0,58 = 931,2 \text{ Cal.},$$

während Thomsen 932,8 gefunden hat. Man kann jedoch natürlich nicht aus den empirisch bestimmten Werten von  $A$ ,  $B$ ,  $C$  und  $D$  die Werte von  $P$ ,  $Q$ ,  $S$ ,  $U$ ,  $V$ ,  $W$  einzeln ermitteln.

Die obige Formel ist nicht anwendbar auf Kohlenwasserstoffe mit geschlossener Kette, wie z. B. auf Trimethylen oder Benzol. So würde sich für die Verbrennungswärme des letzteren Stoffes ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) im gasförmigen Zustande unter der Annahme von neun einfachen Bindungen nach der oben verzeichneten Formel

$$\begin{array}{r} 6A = 637,02 \\ + 3B = 157,59 \\ + 0,580 = 0,58 \\ \hline 795,19 \end{array}$$

berechnen, nimmt man aber im Benzol drei doppelte Bindungen an, so würde sich ergeben

$$795,19 + 3 \times 15,465 = 841,585;$$

beide Werte differieren zu sehr von demjenigen, zu welchem die direkte Messung führte, nämlich 787,5, wenn auch der unter Annahme von neun einfachen Bindungen berechnete Wert ihm bereits ziemlich nahe kommt.

Das in der Folge besonders durch Berthelot in Paris und Stohmann in Leipzig, die beide mit der kalorimetrischen Bombe arbeiteten, sehr erweiterte Beobachtungsmaterial lieferte einen ausgedehnteren Untergrund für den theoretischen Ausbau der Beziehungen zwischen Verbrennungswärme und chemischer Konstitution; eine erneute Diskussion der Beobachtungen führte Thomsen<sup>1)</sup> zu dem Schlusse, daß die Benzolbindung einen anderen Wärmewert besitzt als die Aethylenbindung.

Bei anderen organischen Verbindungen<sup>2)</sup> zeigen die Verbrennungswärmen ebenfalls einen vorwiegend additiven Charakter. Die unverkennbar vorhandenen Einflüsse der Konstitutionsverschiedenheit lassen sich z. B. bei isomeren Säuren in dem verschiedenen Betrag der Ver-

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 7. 55 (1891).

<sup>2)</sup> Stohmann, Zeitschr. physik. Chem. 6. 334 (1890).

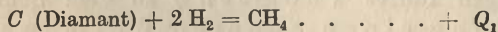
brennungswärmen mit einiger Sicherheit wiedererkennen und mit den analogen, wenn auch viel ausgeprägteren Variationen anderer physikalischen Eigenschaften (besonders der Dissoziationskonstanten) in Parallele setzen<sup>1)</sup>. — Im Sinne des Prinzips von *Berthelot* (Buch IV, Kap. 5) hat häufig, aber nicht immer, die labilere Form isomerer Verbindungen den größeren Energieinhalt und somit die größere Verbrennungswärme als die stabilere; da nun im Sinne der stereochemischen Theorie von *Baeyer*<sup>2)</sup> die mehrfache Bindung zweier Kohlenstoffatome um so instabiler ist, je mehr die Valenzrichtungen von der tetraedrischen Anordnung abgelenkt, je größer also gleichsam die Spannungen innerhalb des Moleküls sind<sup>3)</sup>, so wächst (in der Regel) die Verbrennungswärme mit der Größe dieser Spannungen, wie es besonders bei den *Polyethylenen* ( $\text{CH}_2$ )<sub>n</sub> *Stohmann*<sup>4)</sup> im allgemeinen bestätigt fand.

Sehr charakteristisch für die thermischen Verhältnisse aromatischer Bindungen sind auch die von *Stohmann*<sup>5)</sup> gemessenen Verbrennungswärmen der hydrierten Benzole. Er fand für die Verbrennungswärme bei konstantem Druck:

		Differenz
Benzol . . . . .	779,8	68,2
Dihydrobenzol . . . . .	848,0	44,0
Tetrahydrobenzol . . . . .	892,0	41,2
Hexahydrobenzol . . . . .	933,2	58,0
Hexan . . . . .	991,2	

Aehnliche Differenzen ergaben sich für die Terephthalsäure und ihre Reduktionsprodukte<sup>6)</sup>. Der Uebergang vom Benzol zu seinem ersten Reduktionsprodukt ist mit einer viel größeren Wärmeabsorption verbunden als der Uebergang eines bereits hydrierten Produktes zu dem nächsthöheren Reduktionsprodukt. Das ganze thermische Verhalten des Benzols und seiner Derivate stimmt sehr gut mit der *Thieleschen* Auffassung (S. 338) überein, nach der bei einer aromatischen Bindung die Sättigung eine sehr viel vollkommenere ist.

Die S. 351 entwickelte Anschauung, wonach im Diamant die gleichen Valenzkräfte den Zusammenhalt der Atome bedingen, die in den aliphatischen Kohlenstoffbindungen z. B. der Kohlenwasserstoffe wirksam sind, erlaubt noch einen Schritt weiter zu gehen, indem sich ein Weg zeigt, um den Energiewert der einzelnen Bindungen (oben mit *S, U, V, W* bezeichnet) berechnen zu können. Wenn nämlich ein *g*-Atom Diamant in den Gaszustand übergeht, so werden dabei  $2 N_0$  ( $N_0$ -Zahl der Atome pro *g*-Atom) einfache Kohlenstoffbindungen gelöst, es wird somit aus der thermochemischen Gleichung



auch die Gleichung

<sup>1)</sup> *Stohmann* und *Schmidt*, *ibid.* 21. 314 ref.; *Journ. f. prakt. Chem.* 53. 345 (1896).

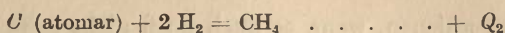
<sup>2)</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 18. 2278 (1885).

<sup>3)</sup> Diese Anschauung erklärt zugleich auch die besonders leichte Bildung von Sechs- und Fünfringen.

<sup>4)</sup> *Journ. f. prakt. Chem.* 45. 305, 475; 46. 530 (1892).

<sup>5)</sup> *Sitzungsber. der sächs. Akad.* 1893, 477.

<sup>6)</sup> *Stohmann* und *Kleber*, *Journ. f. prakt. Chem.* 43. 1 (1891).



berechenbar und da die Bildungswärme von  $\text{H}_2$  aus den einzelnen Atomen ebenfalls annähernd bekannt ist, so gelangt man auch zur Kenntnis von  $Q_3$  in der Gleichung



d. h. der Wärmewert der Bindung von Wasserstoff an Kohlenstoff ist ebenfalls gegeben. Nunmehr aber läßt sich die Bildungswärme aller aliphatischen Kohlenwasserstoffe (vorausgesetzt natürlich, daß eine gegenseitige Beeinflussung der Bindungsenergie nicht stattfindet, was aber nach den obigen Rechnungen Thomsons jedenfalls mit guter Annäherung zutrifft) berechnen, und zwar diejenige Bildungswärme, die bei dem Zusammentritt isolierter Kohlenstoff- und Wasserstoffatome zu beobachten wäre. Allerdings ist die Sublimationswärme des Diamants nur in roher Schätzung bekannt, auch ist gegen ihre Berechnung aus der (ebenfalls recht hypothetischen) Dampftension des Diamants das Bedenken zu erheben, daß fester Kohlenstoff bei der Verdampfung vielleicht nicht atomistischen Kohlenstoff liefert.

Die auf Grund obiger Ueberlegungen neuerdings ausgeführten Rechnungen von K. Fajans (Ber. deutsch. chem. Ges. 53, 643 [1920]) sind also offenbar vorläufiger Natur, ebenso wie die analogen von A. L. von Steiger (ibid. S. 666) über die Energie der Kohlenstoffbindungen im Graphit und in den aromatischen Kohlenwasserstoffen. Immerhin bringen diese Arbeiten den wichtigen Beweis, daß ganz im Einklang mit der S. 351 dargelegten Auffassung die C-C-Bindung im Diamant mit derjenigen in den aliphatischen, die C=C-Bindung im Graphit mit derjenigen in den aromatischen Kohlenwasserstoffen energetisch identisch ist.

Da für eine künftige quantitative Valenztheorie die Zahlenwerte für die Bildung einzelner Valenzen von hoher Bedeutung sein werden, so seien trotz ihres etwas vorläufigen Charakters die von Fajans erhaltenen Zahlen hier mitgeteilt. Die Sublimationswärme, d. h. die Energie, die bei  $2 \text{N}_0$  einfachen Kohlenstoffbindungen frei wird, ergibt sich zu 287 000 kal.; die Bildungswärme von  $\text{H}_2$  aus  $2 \text{H}$  wird, wohl merklich zu klein, zu 81 500 kal. angenommen. Für die Energieentwicklung bei der Anlagerung eines H-Atoms an eine freie C-Valenz folgt dann 11 700 kal. Die Trennungsarbeit einer Kohlenstoffdoppelbindung erfordert nach von Steiger etwa 187 300 kal., während die Ablösung eines Wasserstoffatoms in aromatischen Kohlenwasserstoffen 13 800 kal. verlangen soll, also merklich mehr, als in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. —

Selbstverständlich müssen korrekterweise bei derartigen Rechnungen alle Energiegrößen auf den absoluten Nullpunkt reduziert werden, was mit hinreichender Annäherung möglich ist, bei den oben in Betracht kommenden meistens sehr großen Energiebeträgen übrigens nur prozentisch kleine Korrekturen bedingt.

**Siedepunktsgesetzmäßigkeiten.** Die Aufgabe, den Siedepunkt z. B. einer organischen Verbindung aus ihrer Zusammensetzung und Konstitution etwa mit derselben Sicherheit zu berechnen, wie es z. B. für die Molekularrefraktion möglich ist, ist bisher noch nicht gelöst worden, und zwar bietet dies in praktischer wie rein theoretischer Hinsicht interessante Problem aus dem Grunde nicht unerhebliche Schwierigkeiten, weil der Siedepunkt zweifelsohne von der Konstitution in hohem Maße abhängt; aus dem gleichen Grunde freilich wird das Problem um so lockender.

Wohl aber hat die Forschung zur Erkenntnis einer Anzahl Gesetzmäßigkeiten<sup>1)</sup> geführt, die bemerkenswert genug sind, um eine eingehendere

<sup>1)</sup> Zusammengestellt von W. Marckwald, Graham-Otto 3. Aufl. I. 3. 535 (1898); vgl. auch Fehlings Handwörterbuch, Art. Siedepunkt (1893), auf den auch wegen der einschlägigen Literatur verwiesen sei, und Nernst und Hesse, Siede- und Schmelzpunkt. Braunschweig 1893.

Betrachtung zu verdienen, wenn es auch noch nicht gelungen ist, sie von einem allgemeinen Gesichtspunkte aus zusammenzufassen. Diese Regelmäßigkeiten haben zum größten Teile die Aenderung des Siedepunktes zum Gegenstande, welche eine organische Verbindung bei Substitutionen erfährt.

Substitution von  $\text{CH}_3$ . Daß in den homologen Reihen organischer Verbindungen ein ziemlich regelmäßiges Steigen des Siedepunktes eintritt, hat man schon lange bemerkt; aber erst in neuerer Zeit gelang es Young<sup>1)</sup>, die hier herrschenden Gesetzmäßigkeiten unter allgemeine Gesichtspunkte zu bringen.

Erstens muß, wie meistens in derartigen Fragen, zwischen normalen und sich assoziierenden Stoffen (S. 318) unterschieden werden; sodann aber führt Young die Siedepunkte in absoluter Zählung ein und weist nach, daß für normale Stoffe die Zunahme  $\Delta$ , welche der Substitution von  $\text{CH}_3$  anstatt eines Wasserstoffs entspricht, lediglich eine Funktion der absoluten Temperatur des Siedepunktes ist, und zwar gilt

$$\Delta = \frac{144.86}{T^{0,148} \sqrt{T}}$$

In folgender Tabelle sind die Siedepunkte der Paraffine in absoluter Zählung nach obiger Formel berechnet:

Paraffin	Siedepunkt (abs. Zähl.)		
	beob.	ber.	Diff.
$\text{CH}_4$	108,3	106,75	- 1,55
$\text{C}_2\text{H}_6$	180,0	177,7	- 2,3
$\text{C}_3\text{H}_8$	228,0	229,85	+ 1,85
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	274,0	272,6	- 1,4
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	309,3	309,4	+ 0,1
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	341,95	341,95	—
$\text{C}_7\text{H}_{16}$	371,4	371,3	- 0,1
$\text{C}_8\text{H}_{18}$	398,6	398,1	- 0,5
$\text{C}_9\text{H}_{20}$	422,5	422,85	+ 0,35
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	446,0	445,85	- 0,15
$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	467,0	467,35	+ 0,35
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	487,5	487,65	+ 0,15
$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	507,0	506,8	- 0,2
$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	525,0	525,0	- 0,5
$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	543,5	542,3	- 1,2
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	560,5	558,85	- 1,65
$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	576,0	574,7	- 1,3
$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	590,0	589,9	- 0,1
$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	603,0	604,5	+ 1,5

Dieselbe Formel, die an ca. 250 Stoffen geprüft wurde, gilt auch für die Alkylhalogenverbindungen, Isoparaffine, Olefine, Polymethylene, Toluole, Xylole, Aether, Aldehyde, Amine und Merkaptane. Doch ist dabei zu beachten, daß die ersten Glieder der Reihe stets größere Abweichung zeigen als die höheren, wie noch folgende kleine Tabelle illustrieren möge:

<sup>1)</sup> Phil. Mag. 9. 6 (1905).

RCl				
R	T		Δ	
	abs.	beob.	ber.	Diff.
CH <sub>3</sub>	249,3			
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	285,5	36,2	39,85	+ 3,65
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	319,0	33,5	33,25	+ 1,75
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	351,0	32,0	31,55	- 0,45
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	379,6	28,6	28,55	- 0,05
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	406,0	26,4	26,15	- 0,25
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	433,0	27,6	24,18	- 2,85
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	467,0	24,0	22,4	- 1,6

Daher ist jede homologe Reihe in zwei Gruppen zu teilen, für deren eine die Regel mit ziemlicher Annäherung, für deren zweite sie sehr gut stimmt. Das erste Glied jeder Reihe, das eine CH<sub>2</sub>-Gruppe an zwei C-Atome gebunden enthält (C—CH<sub>2</sub>—C), bildet das Ende der ersten und den Anfang der zweiten Gruppe.

Die gleiche Formel gilt, jedoch mit Abweichungen von einigen Graden, für die homologen Reihen der im flüssigen Zustande assoziierenden Substanzen, wie die der Nitrile, Nitroverbindungen, Ketone, aliphatischen Säuren und Alkohole, während die Ester sowohl bezüglich der Assoziation als der Befolgung der Regel eine Mittelstellung zwischen den assoziierenden und den normalen Substanzen einnehmen.

**Substitution von Cl, Br, J.** Bei Einführung des ersten Cl-Atoms in eine Methylgruppe steigt der Siedepunkt um ca. 60°; das zweite und dritte Cl-Atom wirkt aber viel weniger, wie das Beispiel der chlorierten Essigsäure zeigt:

CH <sub>3</sub> COOH	siedet bei	. . . .	118°
CH <sub>2</sub> ClCOOH	„	„ . . . .	185°
CHCl <sub>2</sub> COOH	„	„ . . . .	194°
CCl <sub>3</sub> COOH	„	„ . . . .	195°

Ersetzung von Cl durch Br liefert fast durchgängig eine Steigerung von ca. 24°, durch J eine solche von ca. 50°.

**Substitution von OH anstatt H** bewirkt durchgehends eine Steigerung von rund 100°; die Phenole und die entsprechenden Amine besitzen gleichen Siedepunkt, hier sind also die Substitutionen von NH<sub>2</sub> und OH einander gleichwertig.

Sehr eingehende und wertvolle Arbeiten über die Wirkung der Substitution negativer Radikale verdankt man L. Henry (Bulletin de l'Académie belge [3] 15. Nr. 1 u. 2 [1888]); er konstatierte insbesondere, daß die Anhäufung negativer Radikale, in erster Linie Sauerstoff, an einer Stelle des Moleküls einer organischen Verbindung eine starke Zunahme der Flüchtigkeit der betreffenden Verbindung bedingt, daß dieser Einfluß am größten ist, wenn die substituierten negativen Radikale an einem und demselben Kohlenstoffatome, und daß die Wirkung noch sehr merklich ist, wenn sie an zwei direkt miteinander verbundenen Kohlenstoffatomen substituiert sind.

Vereinigen sich zwei Verbindungen unter Wasseraustritt, so berechnet sich der Siedepunkt des entstandenen Produktes aus der

Summe derjenigen der beiden Komponenten, vermindert um 100 bis 120°.  
So siedet

Essigsäure bei . . . . .	118°	
Aethylalkohol bei . . . . .	78,5°	
	Summa 196,5°	
Aethylacetat bei . . . . .	77°	
	Differenz 119,5°	

Beim Vergleich isomerer Verbindungen ergibt sich, daß in der Fettreihe die normale Verbindung den höchsten Siedepunkt besitzt<sup>1)</sup>; je mehr die Kohlenstoffkette sich verzweigt, oder, wie man es auch ausgedrückt hat, je „kugelförmiger“ das Molekül wird, um so mehr nimmt die Flüchtigkeit zu; als Beispiel mögen folgende Pentane C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> dienen:

	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C;
Siedepunkt:	38°	30°	9,5°

einem Uebergange von CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH entspricht allgemein ein Fallen des Siedepunktes um ca. 7°. — Der Siedepunkt von Isomeren liegt ferner um so niedriger, je näher die in ihnen enthaltenen Sauerstoffatome dem Zentrum des Moleküls sich befinden; einem Uebergange des primären in den sekundären Alkohol entspricht ein Fallen des Siedepunktes um ca. 19°; z. B.

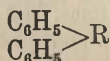
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (OH)	siedet bei 116,8°	
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> )CH(OH)CH <sub>3</sub>	„ „ 99°	Diff. 17,8°.

Auch bei den Halogensubstitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe siedet von zwei Isomeren dasjenige niedriger, bei dem das Halogen mehr in die Mitte der Atomkette gerückt erscheint; so siedet z. B.

CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl bei 46,5°,	CH <sub>3</sub> CHClCH <sub>3</sub> bei 37°.
---	--

Von den Isomeren der Benzolderivate sieden die Orthoverbindungen im allgemeinen höher als die Metaverbindungen, diese wieder höher oder gleich den Paraverbindungen.

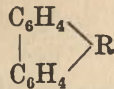
Ueber den Einfluß der Doppelbindungen des Kohlenstoffs gibt es keine allgemeinen Regeln, doch findet man, daß die entsprechenden Kohlenwasserstoffe C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> und C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> fast gleichen Siedepunkt besitzen, so daß hier also eine Doppelbindung zwei H-Atomen gleichwertig erscheint; dasselbe gilt von den entsprechenden Alkoholen, Säuren und Estern. In anderen Fällen entspricht der obigen Veränderung im Molekülbau (Kohlenstoffbindung anstatt 2 H) eine erhebliche Aenderung des Siedepunktes; so sieden die nach dem Schema



um 40 bis 41° niedriger als die nach dem Schema

<sup>1)</sup> B. Tollens, Ber. deutsch. chem. Ges. 2. 83 (1869).





zusammengesetzten Stoffe, worin R ein beliebiges zweiwertiges Radikal (O, CH<sub>2</sub>, S, NH usw.) bedeutet.

Bildet sich unter weiterer Abgabe von Wasserstoff eine Acetylenbindung, so steigt der Siedepunkt; so liegt derjenige der Propargylverbindungen um ca. 19,5° höher als der der entsprechenden Propylverbindungen.

Sehr bemerkenswert ist der Versuch von V e r n o n (Chem. News 64. 54 [1891]), die Siedepunktregelmäßigkeiten zu einem Schluß auf den Molekularzustand der Flüssigkeiten zu verwenden, indem er von der sehr plausiblen Annahme ausgeht, daß die Abweichungen, die einzelne Substanzen von sonst allgemein zutreffenden Regelmäßigkeiten aufweisen, in einer Polymerisation der Flüssigkeitsmoleküle ihren Grund haben. So erhöht in der Regel Verdoppelung des Molekulargewichts den Siedepunkt um ca. 100° (Aethylen siedet bei —105, Butylen bei —5, Oktylen bei 126, der Kohlenwasserstoff C<sub>16</sub>H<sub>32</sub> bei 274); nun fällt in der Reihe Jod-, Brom-, Chlorwasserstoff der Siedepunkt und es wäre für Fluorwasserstoff demgemäß ein noch niedrigerer Siedepunkt zu erwarten (extrapoliert aus den Siedepunkten obiger Stoffe —35, —69, —83 etwa —120); während Fluorwasserstoff in Wirklichkeit bei +19.4°, also ca. 140° zu hoch siedet. V e r n o n schließt daraus auf eine zwischen H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> und H<sub>4</sub>F<sub>4</sub> liegende Molekularformel des flüssigen Fluorwasserstoffs. — Ähnlich sollte man beim Wasser in Analogie zum Schwefelwasserstoff einen bei —100° liegenden Siedepunkt erwarten; da er 200° höher liegt, so ist die Formel (H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> wahrscheinlich. — Durch ähnliche Betrachtungen findet V e r n o n die Molekularformeln S<sub>12</sub>, SO<sub>2</sub>, SOCl<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, (SeO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. — Besonders bemerkenswert ist, daß die Hydroxylverbindungen sämtlich sich nach diesen Betrachtungen stark polymerisiert ergeben; denn die Thioverbindungen, die SH anstatt OH enthalten, siedend 30° und mehr niedriger als die entsprechenden Hydroxylverbindungen, während sonst allgemein Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel den Siedepunkt um 40 bis 50° erhöht; ferner siedend viele Aether niedriger als die entsprechenden Alkohole (z. B. Methyläther bei —23°, Methylalkohol bei +66°), während sonst Substitution von Wasserstoff durch ein Alkyl den Siedepunkt steigert. Die vorstehende Betrachtungsweise liefert in qualitativer Hinsicht wohl einwandfreie Resultate; die Schlüsse auf den Grad der Polymerisation erscheinen jedoch unsicher. Vgl. hierzu S. 316—319.

**Die kritischen Daten.** Nach dem zweiten Kapitel dieses Buches kann es gar keinem Zweifel unterliegen, daß die kritischen Daten für jede chemisch charakterisierte Substanz von höchster Bedeutung sind, und daß die Aufgabe, ihre Beziehung zur Konstitution darzulegen, von fundamentaler Wichtigkeit ist. Leider ist das bisherige experimentelle Material weder sehr umfangreich, noch hinreichend sicher, indem die Angaben verschiedener Beobachter oft erheblich differieren. Aus diesem Grunde war die Ausbeute bis zurzeit nur gering, und wir wollen uns mit der Besprechung einer von G u y e und von H e i l b o r n unabhängig gefundenen Regel begnügen.

Im Einklange mit der Erfahrung (S. 245) kann man nach v a n d e r W a a l s das experimentell nur schwierig zu bestimmende kritische Volumen proportional der durch den kritischen Druck dividierten kritischen Temperatur setzen, d. h. proportional dem sogenannten „kritischen Koeffizienten“ *k*

$$k = \frac{\vartheta_0}{\pi_0}$$

Da nun aber nach den Erwägungen von S. 357 das kritische Molekularvolumen eine additive Eigenschaft ist, so muß es auch der kritische Koeffizient sein (Heilborn); anderseits ist der kritische Koeffizient, ebenso wie die Molekularrefraktion (S. 358), ein Maß des von den Molekülen tatsächlich eingenommenen Raumes und da letzterer eine ausgesprochen additive Eigenschaft ist, so folgt auch hieraus, daß jener es ebenfalls ist (G u y e)<sup>1)</sup>.

In der Tat findet man, daß

$$k = \frac{\vartheta_0}{\pi_0} = \frac{M R}{1,8}$$

gesetzt werden kann, wenn man den kritischen Druck in Atmosphären zählt und die Refraktion  $R$  auf unendliche Wellenlänge (S. 360) bezieht; da diese Regel jedoch nur eine grobe Annäherung bildet (der Zahlenfaktor obiger Gleichung schwankt zwischen 1,6 und 2,2), so kann man ebensogut mit den im Vergleich zu solchen Differenzen wenig verschiedenen Refraktionen für rotes Licht rechnen. Mit etwa dem gleichen Grade von Genauigkeit (d. h. auf ca. 10 bis 20 %) kann man natürlich umgekehrt aus den S. 361 mitgeteilten Atomrefraktionen den kritischen Koeffizienten ermitteln.

Da die kritische Temperatur nahe das 1,5fache der absoluten Siedetemperatur beträgt, so müssen sich die im vorigen Abschnitt besprochenen Siedepunktregelmäßigkeiten annähernd auch bei den kritischen Temperaturen wiederfinden.

**Schmelzpunkt.** Bei der experimentellen Bestimmung des Schmelzpunktes verfährt man am besten in der Weise, daß man ein Thermometer mit der fein gepulverten Substanz umgibt und bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt; infolge der latenten Schmelzwärme bleibt das Thermometer, zumal bei geeignetem Umrühren, längere Zeit, bis nämlich alles geschmolzen ist, bei einer bestimmten und genau meßbaren Temperatur stehen, welche dem Schmelzpunkte entspricht. Auf diese Weise können, besonders bei Verwendung großer Substanzmengen, sehr genaue Zahlen erhalten werden, wie ja auch der Nullpunkt der Thermometerskala mit Hinblick auf die große Genauigkeit gewählt worden ist, mit welcher der Schmelzpunkt des Wassers nach obiger Methode sich bestimmen läßt.

Eine zweite Methode, welche ebenfalls große Sicherheit der Bestimmung bietet, gleichzeitig aber die Anwendung erheblich geringerer Substanzmengen (10 bis 20 g) ermöglicht, beruht auf der Erscheinung der *U n t e r k ü h l u n g*. Während nämlich ein fester Körper unmittelbar oberhalb seiner Schmelztemperatur fast immer sofort flüssige Form annimmt, verzögert sich der umgekehrte Uebergang häufig und es bedarf eines äußeren Anlasses, damit die flüssige Substanz den ihrer Temperatur entsprechenden festen Zustand annimmt. Leitet man durch Reiben mit

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [6] 21. (1890); Thèse Paris 1892.

einem Glasstabe, sicherer noch durch Einbringen eines Stückchens der festen Substanz das Gefrieren der unterkühlten Flüssigkeit ein, so steigt infolge der latenten Schmelzwärme die Temperatur auf den Schmelzpunkt, und zwar findet diese Einstellung der Temperatur mit großer Präzision und Sicherheit statt, so daß man auf diesem Wege zu einer genauen Kenntnis jener gelangen kann (vgl. auch S. 298 ff.).

Sowohl die Methoden des Schmelzens wie des Erstarrenlassens größerer Mengen Substanz liefern bis auf Hundertstelgrade übereinstimmende Zahlen und müssen nach einer eingehenden Untersuchung von *L andolt*<sup>1)</sup> über die Genauigkeit der Schmelzpunktbestimmungen als die einzigen bezeichnet werden, welche zu sicheren Resultaten führen. Nichtsdestoweniger wird man in praxi weitaus am häufigsten, wenn man entweder wegen der doch nicht vollkommenen Reinheit der Substanz auf die äußerste Genauigkeit verzichtet oder aber nicht über hinreichende Mengen verfügt, um nach obigen Methoden operieren zu können, sich des bekannten einfachen Verfahrens bedienen, welches darin besteht, daß man ein Kapillarröhrchen, in welchem die Substanz sich befindet, an ein Thermometer befestigt und beide in ein gemeinsames Bad von Wasser, Oel, Paraffin oder Schwefelsäure taucht. Die Temperatur, die das Thermometer in dem Augenblicke anzeigt, in welchem die in festem Zustande undurchsichtige Masse eben durchsichtig zu werden beginnt, wird als der Schmelzpunkt notiert. In klarem Bade und bei günstiger Beleuchtung ist der Moment der Farbänderung in der Regel scharf zu erkennen, doch sind zuweilen, wenn die Substanz schon vor dem eigentlichen Schmelzen durchscheinende Beschaffenheit annimmt, Beobachtungsfehler von mehreren Graden möglich. In diesem Falle mag das Herabgleiten der schmelzenden Substanz nach einem tiefer gelegenen Teile des Kapillarröhrchens als Anzeichen der beginnenden Verflüssigung dienen; deutlicher wird dieser Moment durch eine von *P ic c a r d*<sup>2)</sup> angegebene einfache Vorrichtung dem Auge sichtbar gemacht.

Von den Schmelzpunktsregelmäßigkeiten der Elemente war schon S. 193 die Rede; bei den organischen Verbindungen ist eine von *v. B a e y e r*<sup>3)</sup> angegebene Regel von allgemeinem Interesse, wonach in homologen Reihen die paaren Glieder von den unpaaren sich deutlich unterscheiden:

#### Reihe der Fettsäuren.

Normale	$C_2 H_4 O_2$	. . . . .	+ 16,7° Schmelzpunkt
	$C_3 H_6 O_2$	. . . . .	erstarrt bei — 21° nicht
	$C_4 H_8 O_2$	. . . . .	0°
	$C_5 H_{10} O_2$	. . . . .	erstarrt bei — 16° nicht
	$C_6 H_{12} O_2$	. . . . .	— 2°
	$C_7 H_{14} O_2$	. . . . .	— 10,5°

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 4. 349 (1888); vgl. dazu auch *R. v. Schneider*, Zeitschr. physik. Chem. 22. 225 (1897).

<sup>2)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 8. 687 (1875); vgl. auch Art. „Schmelzpunkt“ in *F e h l i n g s* Handwörterbuch (1890).

<sup>3)</sup> Ibid. 10. 1286 (1877).

$C_8H_{16}O_2$	. . . . .	+ 16°
$C_9H_{18}O_2$	. . . . .	+ 12°
$C_{10}H_{20}O_2$	. . . . .	+ 30°
$C_{16}H_{32}O_2$	. . . . .	+ 62°
$C_{17}H_{34}O_2$	. . . . .	+ 59,9°
$C_{18}H_{36}O_2$	. . . . .	+ 69,2°

## Bernsteinsäurereihe.

Normale Bernsteinsäure	$C_4H_8O_4$	. . . . .	180°	Schmelzpunkt
Normale Brenzweinsäure	$C_5H_8O_4$	. . . . .	115°	„
Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$	. . . . .	148°	„
$\alpha$ -Pimelinsäure	$C_7H_{12}O_4$	. . . . .	103°	„
Korksäure	$C_8H_{14}O_4$	. . . . .	140°	„
Azelainsäure	$C_9H_{16}O_4$	. . . . .	106°	„
Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$	. . . . .	127°	„
Brassylsäure	$C_{11}H_{20}O_4$	. . . . .	108°	„

Ausnahmslos hat in beiden Reihen das Glied mit einer unpaaren Anzahl von C-Atomen einen niedrigeren Schmelzpunkt, als das um ein C-Atom reichere. Bei der Bernsteinsäurereihe fällt mit steigendem Molekulargewicht der Schmelzpunkt der Säuren mit unpaaren Kohlenstoffzahlen und steigt bei den Säuren mit paaren Kohlenstoffzahlen, und zwar so, daß die beiden Reihen einer gemeinsamen mittleren Kurve zustreben scheinen.

Bei den einfachen Kohlenwasserstoffen läßt sich, wie Tsakalotos<sup>1)</sup> gezeigt hat, für diese Kurve, der sich die Schmelzpunkte der höheren Homologen dieser Reihe anpassen, eine empirische Formel aufstellen. Während die Schmelzpunkte der Verbindungen  $CH_4$  bis  $C_{16}H_{32}$  sich zickzackförmig, ähnlich wie bei den Fettsäuren anordnen, lassen sie sich für  $C_{16}H_{34}$  bis  $C_{60}H_{122}$  nach der Beziehung:

$$\Delta = \frac{85 - 0.01882(n - 1)^2}{n - 1}$$

berechnen, worin  $\Delta_n$  die Differenz der Schmelzpunkte zweier benachbarter Homologen und  $n$  die Anzahl der in dem niederen von beiden enthaltenen C-Atome bedeutet.

## Absolute Schmelzpunkte der Kohlenwasserstoffe.

	beob.	ber.
$C_{16}H_{34}$	291°	—
$C_{17}H_{36}$	295,5°	296°
$C_{18}H_{38}$	301°	300,7°
$C_{19}H_{40}$	305°	305°
$C_{20}H_{42}$	309,7°	309,2°
$C_{21}H_{44}$	313,4°	313,1°
$C_{22}H_{46}$	317,4°	316,7°

<sup>1)</sup> Compt. rend. 143. 1235 (1900).

	beob.	ber.
$C_{22}H_{48}$ . . . . .	320,7°	320,2°
$C_{24}H_{50}$ . . . . .	324,1°	323,6°
$C_{27}H_{56}$ . . . . .	322,5°	322,2°
$C_{31}H_{64}$ . . . . .	341,1°	342,0°
$C_{32}H_{66}$ . . . . .	343,5°	344,2°
$C_{35}H_{72}$ . . . . .	347,7°	350,0°
$C_{60}H_{122}$ . . . . .	374—375°	374,3°

Von sonstigen Regelmäßigkeiten sei erwähnt: Bromverbindungen pflegen höher zu schmelzen als gleich gelagerte Chlorverbindungen, und Nitroverbindungen wieder höher als die korrespondierenden Brom- und Chlorverbindungen<sup>1)</sup>. In der Pyroweinsäurereihe liegt der Schmelzpunkt um so höher, je mehr die Struktur der Säure von der normalen abweicht, d. h. je mehr Nebenketten aus der normalen sich gebildet haben, ein Resultat, welches sich auch so aussprechen läßt: der Schmelzpunkt steigt bei den Pyroweinsäuren mit der Zahl der Methylgruppen<sup>2)</sup>. Von den isomeren Körpern der aromatischen Reihe haben die Derivate der Parareihe den höchsten Schmelzpunkt, doch trifft diese Regel z. B. nicht bei den Amidinen der substituierten Benzolsulfonsäure zu<sup>3)</sup>, auch nicht bei den Isomeren der Toluolsulfonamide, -anilide und -toluidide. Bei den Amidinen von halogensubstituierten Benzolsulfonsäuren steigen die Schmelztemperaturen in der Parareihe um sehr nahe 20°, wenn ein Halogen durch das nächst schwerere ersetzt wird; es schmilzt nämlich die Chlorverbindung bei 143 bis 144°, die Bromverbindung bei 160 bis 166°, die Jodverbindung bei 183°. Auch bei den Halogenverbindungen der gleichen Reihe steigt vom Fluor bis zum Jod der Schmelzpunkt an, doch weniger regelmäßig<sup>4)</sup>. — Wegen einer Reihe weiterer Regelmäßigkeiten vgl. die Zusammenstellung von *M a r c k w a l d*, Handbuch Graham-Otto, 3. Aufl., Bd. I, 3, S. 505—564 (1898) und die S. 354 erwähnte Monographie *S m i l e s - H e r z o g*.

Wenn also auch bei anderen physikalischen Eigenschaften die Erkenntnis der zwischen ihnen und der Konstitution organischer Verbindungen obwaltenden Beziehungen erheblich weiter gediehen ist als beim Schmelzpunkt, so erscheint doch andererseits keine andere stoffliche Konstante, wie gerade diese, in solchem Maße geeignet, zur Charakterisierung eines chemisch definierten Körpers zu dienen. Die leichte und sichere Bestimmbarkeit des Schmelzpunktes, seine ungewöhnliche Empfindlichkeit gegen fremde Beimischungen, sowie der glückliche Umstand, daß fremde Beimischungen ihn fast immer in demselben Sinne, nämlich erniedrigend (S. 148) beeinflussen, schließlich die Größe seiner Variationen selbst bei nur geringfügigen Änderungen in der Zusammensetzung der Stoffe weisen ihm in der Tat unter den

<sup>1)</sup> Petersen, Ber. deutsch. chem. Ges. 7. 59 (1874).

<sup>2)</sup> Markownikoff, Lieb. Ann. 182. 340 (1876).

<sup>3)</sup> Beilstein, Handbuch 1. 60 (1886).

<sup>4)</sup> Lenz, Ber. deutsch. chem. Ges. 12. 582 (1879).

physikalischen Konstanten einen ganz hervorragenden Platz zu. — Für die Theorie des Schmelzens vgl. die schon S. 279 besprochene Lindemannsche Schmelzpunktsformel. — Von Clarke (1896) wurde die Regel aufgestellt, daß der Schmelzpunkt in absoluter Zählung etwa bei der halben kritischen Temperatur liegt.

**Innere Reibung.** Nach der kinetischen Gastheorie (S. 219) ist bei Gasen und Dämpfen die innere Reibung der Weglänge der Moleküle direkt und letztere wiederum dem Querschnitte der Moleküle umgekehrt proportional; man kann also durch Messung der inneren Reibung von Gasen zu einem Maße des von den Molekülen eingenommenen Raumes gelangen. Tatsächlich fand denn auch Loth. Meyer<sup>1)</sup> wenigstens angenäherte Proportionalität zwischen dem so bestimmten Volumen der Moleküle und den Kopp'schen Werten, die wir S. 355 ebenfalls als ein Maß des von den Molekülen wirklich eingenommenen Raumes erkannt haben. Allerdings darf man sich „den von den Molekülen wirklich eingenommenen Raum“, der im Sinne der neueren Auffassung mit dem von den um den Atomkern kreisenden Elektronen erfüllten Raum zu definieren wäre, nicht als eine invariante Größe vorstellen, vielmehr wird der in die Rechnung eingesetzte „von den Molekülen wirklich erfüllte Raum“ bei verschiedenen Betrachtungen etwas Verschiedenes vorstellen und man darf daher das aus der inneren Reibung der Gase erschlossene sogenannte „wahre Molekularvolum“ nicht mit demjenigen identifizieren, das z. B. in der Theorie von van der Waals (Volumkorrektion) oder in der Theorie der Molekularrefraktion vorkommt, wenn natürlich auch nahe Beziehungen zwischen diesen Begriffen zu erwarten sind.

Die Zahl der Untersuchungen, die über die innere Reibung von reinen Flüssigkeiten und von Gemischen solcher angestellt sind, ist außerordentlich groß, was sich zum Teil daraus erklärt, daß die innere Reibung (auch „Zähigkeit“ oder „Viskosität“ genannt) nach der Ausflußmethode von Poiseuille einer sehr einfachen und genauen Messung zugänglich ist und daher, ähnlich wie etwa die Dichte, zur Charakterisierung hinzugezogen wird. Ueber die Beziehung der inneren Reibung organischer Flüssigkeiten zur Konstitution haben besonders Thorpe und Rodger gearbeitet, die unter anderem den eigentümlichen Einfluß des Sauerstoffs je nach seiner Bindungsweise erkannten. Doch ist die wissenschaftliche Ausbeute bisher im allgemeinen gering gewesen, so daß wegen aller Einzelheiten auf das in diesem Kapitel schon oft erwähnte Werk von Smiles-Herzog verwiesen werden muß. Auf Beziehungen zwischen der inneren Reibung von Flüssigkeitsgemischen zu ihrem Dampfdruck hat O. Faust<sup>2)</sup> hingewiesen, in welcher Arbeit sich auch eine sehr eingehende Literaturzusammenstellung findet. Mit der Assoziation einer Flüssigkeit wächst in der Regel (wie zu erwarten) auch ihre innere Reibung.

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 7. 497 (1879), 13. 1 (1881), 16. 394 (1882); vgl. auch Steudel, *ibid.* 16. 369 (1882).

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 79. 97 (1912).

Die S. 310 bereits besprochene Formel

$$D = \frac{RT}{6\pi N} \cdot \frac{1}{\eta\rho}$$

liefert eine Beziehung zwischen Diffusionsgeschwindigkeit und innerer Reibung. Macht man die allerdings offenbar nur roh zutreffende Annahme, daß auch bei einer einheitlichen Flüssigkeit die Bewegung eines einzelnen Moleküls wie die Bewegung einer Kugel vom Radius  $\rho$  in einem Medium von der inneren Reibung  $\eta$  erfolgt, so würde obige Formel die innere Reibung aus dem Diffusionskoeffizienten berechnen lassen, der einer in der betreffenden Flüssigkeit gelösten fremden sehr ähnlichen (am besten natürlich radioaktiven Isotopen) Substanz zukommt.

Bei schnellen Strömungen treten in Flüssigkeiten und Gasen eigentümliche Wirbelerscheinungen auf, welche die einfachen Gesetze der inneren Reibung vollkommen verändern (sogenannte „Turbulenzreibung“); dieses Gebiet verdient hohes Interesse und es sei daher noch besonders auf die wichtigen neueren Arbeiten von W. Sorokau<sup>1)</sup> hingewiesen.

**Natürliche Drehung der Polarisationssebene.** Während die Fähigkeit, unter dem Einflusse des Magnetismus (S. 369) optisch aktiv zu werden, eine allgemeine Erscheinung ist, besitzen nur ganz vereinzelt Stoffe bereits von sich aus das Vermögen, die Polarisationssebene des Lichtes zu drehen. Die natürliche Drehung ist wie die magnetische der Dicke der durchstrahlten Schicht proportional und variiert mit der Temperatur und der Wellenlänge des angewandten Lichtes. Gemessen wird die Drehung in den Polarisationsapparaten oder Polaristrobometern, die in ihrer einfachsten von Mitscherlich angegebenen Form aus zwei Nicolischen Prismen bestehen, welche vor und nach dem Einschalten der zu untersuchenden Substanz auf Dunkelheit eingestellt werden; man liest den Rotationswinkel entweder direkt am Teilkreise des Okulars ab oder kompensiert die Drehung durch keilförmige Quarze, die durch Verschieben bis zu beliebiger Dicke eingeschaltet werden können (Soleil). Ferner sind zur größeren Schärfe der Einstellung eine Anzahl Abänderungen vorgeschlagen und in Anwendung gebracht worden, von denen die sogenannten „Halbschattenapparate“ zu wissenschaftlichen wie praktischen Zwecken wohl am meisten Eingang gefunden haben; das Prinzip, welches diesen Apparaten zugrunde liegt, besteht darin, daß von der polarisierenden Vorrichtung das Gesichtsfeld nicht mit einem Lichtbüschel von gleicher Schwingungsebene, sondern mit zwei Lichtbüscheln erfüllt wird, deren Schwingungsebenen einen gewissen Winkel bilden, und daß man mit dem analysierenden Nicol auf Gleichheit der Helligkeit beider Felder einstellt, in welche das Gesichtsfeld dadurch geteilt erscheint<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Physik. Zeitschr. 13. 805 (1912), 14. 759, 828 (1913).

<sup>2)</sup> Vgl. Näheres darüber Landolt, Optisches Drehungsvermögen organischer Substanzen. 2. Aufl. Braunschweig 1898. Vgl. ferner auch das vortreffliche Werk: Polarisationsapparate und ihre Verwendung von H. Schulz und A. Gleichen (Stuttgart 1919, bei Enke).

Die natürliche Zirkularpolarisation ist 1811 von A r a g o am Quarz entdeckt und später auch an vielen anderen Kristallen beobachtet worden; die Zirkularpolarisation flüssiger oder fester amorpher Stoffe wurde zuerst 1815 von B i o t an Zuckerlösungen, in der Folge noch an sehr vielen Substanzen gefunden, die aber zunächst sämtlich K o h l e n s t o f f v e r b i n d u n g e n waren; erst später kamen die S. 345 ff. besprochenen weiteren Fälle hinzu. Das Drehungsvermögen kristallisierter Stoffe rührt von ihrer molekularen Anordnung (Kristallstruktur) her, während dasjenige der organischen Verbindungen sicherlich eine den Molekülen an sich zukommende und durch ihre Konstitution bedingte Eigenschaft ist; hierfür spricht unter anderem, daß die aktiven organischen Verbindungen auch im Gaszustande die Polarisationssebene des Lichtes drehen, wie B i o t (1819) und eingehender G e r n e z (1864) am Dampf des Terpeninöls nachwiesen. Wir werden uns demgemäß hier nur mit dem Drehungsvermögen der Kohlenstoffverbindungen zu beschäftigen haben.

Das Drehungsvermögen der organischen Verbindungen ist zunächst als analytisches Hilfsmittel von großer praktischer Bedeutung geworden, und zwar lassen sich mittels desselben nicht nur die aktiven Stoffe direkt, wie z. B. Zucker in wässriger Lösung, bestimmen, sondern unter Umständen, wie L a n d o l t<sup>1)</sup> nachwies, auch inaktive in der Weise, daß man den Einfluß ihrer Gegenwart auf aktive Stoffe polaristrometrisch ermittelt. Man charakterisiert eine aktive Substanz durch ihr „s p e z i f i s c h e s D r e h u n g s v e r m ö g e n“  $[\alpha]$ ; bedeutet  $\alpha$  den für eine bestimmte Lichtart (z. B. *D*-Linie) und bei einer bestimmten Temperatur (z. B. 20°) gemessenen und in Kreisgraden ausgedrückten Drehungswinkel, *l* die Länge der durchstrahlten Schicht in Dezimetern, *c* die Anzahl Gramm, welche in 1 ccm der untersuchten Flüssigkeit (Lösung oder reiner Substanz) enthalten sind, so ist

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{lc}.$$

Das spezifische Drehungsvermögen von in Lösung untersuchten Stoffen variiert übrigens im allgemeinen mit der Natur des Lösungsmittels und der Konzentration<sup>2)</sup>, so daß einer Angabe der Drehung auch Auskunft über diese Punkte beizufügen ist. Das Produkt von spezifischem Drehungsvermögen und Molekulargewicht nennt man „m o l e k u l a r e s D r e h u n g s v e r m ö g e n“.

Bei keiner anderen physikalischen Eigenschaft liegen die Beziehungen zur Konstitution so klar zutage, wie bei der optischen Drehung. Wie schon S. 342 auseinandergesetzt, sind (wenn wir uns hier auf die am besten durchgearbeiteten Kohlenstoffverbindungen beschränken) nur solche Verbindungen aktiv, die ein oder mehrere

<sup>1)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 21. 191 (1888).

<sup>2)</sup> Von C. Winter ist gezeigt worden, daß der Einfluß von Konzentration und Temperatur auf das Drehungsvermögen gelöster Substanzen sich mit Hilfe des Binnendruckes der Flüssigkeiten (S. 265) eingehend theoretisch beschreiben läßt. Vgl. darüber Zeitschr. physik. Chem. 60. 563, 641, 685 (1907).



„asymmetrische Kohlenstoffatome“ besitzen, nämlich Kohlenstoffatome, deren vier Valenzen im Sinne der organischen Strukturchemie von vier unter sich verschiedenen Atomen oder Radikalen befriedigt werden. Allein die Existenz solcher Kohlenstoffatome bedingt keineswegs umgekehrt notwendig optische Aktivität, wie aus den folgenden Fundamentalsätzen über das polaristrobometrische Verhalten der organischen Verbindungen hervorgeht, die sich als unmittelbare Konsequenz der S. 342 entwickelten Anschauungen ergeben.

1. Im amorphen (festen, flüssigen oder gasförmigen) Zustande sind nur solche Verbindungen optisch aktiv, welche ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome im Molekül enthalten.

2. Zu jeder optisch aktiven Substanz gehört ein Zwilling, welcher die Polarisationssebene des Lichtes gleich stark, aber im entgegengesetzten Sinne ablenkt; enthält die Verbindung nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, so besitzen die beiden Zwillinge die Drehung  $+A$  und  $-A$ ; befinden sich aber mehrere, z. B. zwei asymmetrische Kohlenstoffatome im Molekül, so werden die Drehungen

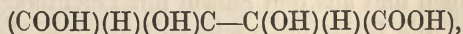
$$\begin{array}{ll} A + B & - A - B \\ A - B & - A + B \end{array}$$

betragen, wenn wir mit  $A$  und  $B$  die von jedem einzelnen der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome erzeugten Drehungen bezeichnen, und zwar sind je zwei der in der gleichen Horizontalreihe verzeichneten Isomere Zwillinge, weil sie gleiche, aber dem Sinne nach entgegengesetzte Drehung besitzen. Enthält die Verbindung  $n$  asymmetrische Kohlenstoffatome, so beträgt offenbar die Zahl der optischen Isomere  $2^n$ , von denen immer je zwei Zwillinge sind.

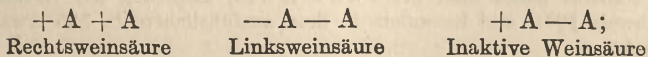
3. Umgekehrt aber brauchen durchaus nicht alle Verbindungen, in denen asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind, optisch aktiv zu sein; es kann nämlich:

a) das Drehungsvermögen sehr klein sein, so daß es sich einer sicheren Feststellung entzieht; da quantitative Beziehungen zwischen Stärke der Drehung und der Natur der vier verschiedenen Radikale, welche die Valenzen eines Kohlenstoffatoms sättigen, bisher kaum gefunden sind, so läßt sich im gegebenen Falle über den absoluten Betrag der Drehung nichts Sicheres aussagen;

b) innere Kompensation stattfinden; wenn in einem Molekül eine gerade Anzahl asymmetrischer Kohlenstoffatome vorhanden ist, so kann es vorkommen, daß die Wirkungen der einzelnen sich genau neutralisieren und das Molekül als Ganzes inaktiv wird, falls nämlich zwei Kohlenstoffatome paarweise identisch sind. Dies ist der Fall bei der Weinsäure



die zwei identische, asymmetrische Kohlenstoffatome enthält; die möglichen Isomeriefälle sind offenbar



+ A — A und — A + A entsprechen offenbar identischen Stoffen, die zufolge innerer Kompensation optisch inaktiv sind;

c) die betreffende Verbindung ein äquimolekulares Gemenge (racemisches Gemisch) der Rechts- und Linksverbindung sein. Dies ist z. B. bei der Traubensäure der Fall, welche kristallisiert und in Lösung ein äquimolekulares Gemenge der Rechts- und Linksweinsäure ist. Zu einem solchen Gemenge gelangt man immer bei der synthetischen Darstellung von Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom aus inaktiven Stoffen; dies folgt mit Notwendigkeit daraus, daß die Synthese einer derartigen Verbindung auf die Substitution des Radikals *d* anstatt eines *c* in der Verbindung *Cabc*<sub>2</sub> hinausläuft, und daß wegen vollkommener Gleichwertigkeit der beiden von *c* eingenommenen Plätze keiner irgendwie bei der Substitution bevorzugt werden kann.

**Zerlegung eines Gemenges optischer Isomere<sup>1)</sup>.** Es tritt also an den Experimentator die Aufgabe heran, das äquimolekulare Gemenge der Rechts- und Linksverbindung zu spalten; die synthetische Darstellung eines solchen Gemenges bietet im Vergleich zu den sonstigen Synthesen der organischen Chemie keine besonderen Schwierigkeiten, aber jene Spaltung bedarf eigenartiger Methoden. Das bei Zerlegung von physikalischen Gemischen übliche Verfahren der Trennung, das je nach den Umständen auf Verschiedenheiten des Schmelzpunktes, der Dampfspannung oder der Löslichkeit beruht, versagt hier vollständig, weil nach S. 342 die beiden Komponenten gleichen Schmelzpunkt, gleiche Dampfspannung und gleiche Löslichkeit besitzen. Die drei Methoden, die in diesem Falle zur Anwendung gekommen sind, verdankt man sämtlich Pasteur (1860); sie lassen sich kurz folgendermaßen skizzieren:

α) Wenn man auf das Gemenge, dessen Komponenten wir mit + A und — A bezeichnen wollen, eine aktive Verbindung + B einwirken läßt, so wird sich ein Gemenge von B + A und B — A bilden; diese beiden Verbindungen sind nun aber nicht mehr Zwillinge und werden daher im allgemeinen mehr oder weniger große Verschiedenheiten des Schmelzpunktes, der Dampfspannung, der Löslichkeit, der Reaktionsgeschwindigkeit usw. aufweisen, so daß sie sich nach den gewöhnlichen Methoden trennen lassen. Setzt man aus jenen beiden so in reinem Zustande erhaltenen Verbindungen + A und — A in Freiheit, so ist die gewünschte Spaltung vollzogen.

So konnte Pasteur aus einer Lösung von mit Cinchonin neutralisierter Traubensäure (äquimolekulares Gemenge von Rechts- und Linksweinsäure) das linksweinsäure Salz durch Kristallisation vom rechtsweinsäuren trennen und aus den Salzen mit Leichtigkeit die freien Säuren gewinnen. Auch die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung eines optisch aktiven Alkohols auf ein racemisches Gemisch einer aktiven Säure

<sup>1)</sup> Näheres findet man bei van't Hoff, Lagerung der Atome im Raume, Braunschweig 1894, und besonders in dem ausführlichen, S. 385 erwähnten Werke Landolts.

ergab sich für die beiden Komponenten dieses Gemisches merklich verschieden<sup>1)</sup>.

β) Häufig werden die beiden Isomere von Organismen mit verschiedener Leichtigkeit umgewandelt; so beobachtete Pasteur, daß die Vegetation des Penicilliums in einer verdünnten Lösung von traubensaurem Ammoniak das rechtsdrehende Salz zerstört, während das linksdrehende übrig bleibt. — Da die betreffenden Organismen (bzw. die darin enthaltenen Enzyme) selber eine asymmetrische Struktur besitzen, so ist diese Methode im Prinzip mit der ersteren identisch.

γ) Bisweilen kristallisieren die Rechts- und Linksverbindungen gesondert in entgegengesetzt hemiedrischen Kristallen, die durch Auslesen voneinander getrennt werden können. Dies beobachtete Pasteur bei der Kristallisation des traubensauren Natriumammoniaksalzes. Häufig aber kristallisieren die beiden Isomere als Verbindung, wie es bei den Weinsäuren der Fall ist, die in äquimolekularer Lösung als Traubensäure miteinander verbunden ausfallen; dann versagt die Methode natürlich.

Um aus einer optisch aktiven Verbindung den optischen Antipoden herzustellen, kann folgendes Verfahren eingeschlagen werden. Häufig bildet sich bei Erwärmung einer optisch aktiven Verbindung allmählich von selbst das racemische Gemisch, das dann bei geeigneter Zerlegung sowohl die Rechts- wie die Linksverbindung liefert.

**Quantitative Beziehungen.** Die Erkenntnis, daß die Gegenwart eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms die optische Aktivität bedingt, läßt die weitere Frage entstehen, ob Beziehungen zwischen der Natur der Radikale einerseits, welche die vier Valenzen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms sättigen, und zwischen Größe und Sinn der Drehung andererseits vorhanden sind. Wenn Sicheres hierüber auch zurzeit noch nicht bekannt ist, so läßt sich doch bereits einiges ganz allgemein über die Art der Beziehungen vorhersagen, die hier zu suchen sind.

Wir wollen mit  $e$  den numerisch ausdrückbaren Wert derjenigen Eigenschaft der Radikale bezeichnen, die für die optische Drehung maßgebend ist; dann wird das Drehungsvermögen  $[\alpha]$  der Verbindung durch die Werte  $e_1, e_2, e_3, e_4$  bestimmt sein, welche jene Eigenschaft für die vier Radikale des asymmetrischen Kohlenstoffatoms annimmt, und der mathematische Ausdruck, welcher aus diesen Werten das Drehungsvermögen berechnen läßt, muß offenbar folgenden Bedingungen genügen:

1. er muß gleich Null werden, wenn zwei oder mehrere der vier  $e$ -Werte einander gleich werden; denn in diesem Falle wird eben die Asymmetrie und damit selbstverständlich auch die Drehung zerstört;
2. er muß gleich groß bleiben, aber das entgegengesetzte Vorzeichen annehmen, wenn man zwei  $e$ -Werte miteinander vertauscht; denn eine solche Vertauschung bedeutet ja weiter nichts, als daß man das Rechtsisomer in das Linksisomer verwandelt.

Durch einiges Probieren findet man leicht, daß Ausdrücke von der Form

<sup>1)</sup> M a r c k w a l d u. M e K e n z i e, Ber. deutsch. chem. Ges. 32. 2130 (1899).

$$(e_1 - e_2) (e_1 - e_3) (e_1 - e_4) (e_2 - e_3) (e_2 - e_4) (e_3 - e_4)$$

oder

$$\ln \frac{e_1}{e_2} \ln \frac{e_1}{e_3} \ln \frac{e_1}{e_4} \ln \frac{e_2}{e_3} \ln \frac{e_2}{e_4} \ln \frac{e_3}{e_4}$$

den obigen Bedingungen genügen; natürlich ließen sich solche Ausdrücke noch in großer Zahl erfinden, doch dürften die beiden obigen die einfachsten sein. Uebrigens sind sie im Grunde identisch, denn man brauchte bei der Benützung des zweiten Ausdruckes ja nur  $\log e$  als die für das Drehungsvermögen maßgebende Eigenschaft anzusehen, um zum ersten zu gelangen. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß es eine Eigenschaft der Atome oder Radikale gibt, die für das molekulare Drehungsvermögen nach folgendem Gesetze

$$M[\alpha] = (e_1 - e_2) (e_1 - e_3) (e_1 - e_4) (e_2 - e_3) (e_2 - e_4) (e_3 - e_4)$$

bestimmend ist. Freilich läßt sich a priori nicht die Frage entscheiden, ob die Werte von  $e$  außer von der Natur des betreffenden Radikals nicht auch von der Natur der drei anderen Radikale abhängen, die das asymmetrische Kohlenstoffatom konstituieren, d. h. ob nicht eine gegenseitige Beeinflussung stattfindet; im letzteren Falle würde das Problem sich komplizieren, insofern als dann in den  $e$ -Werten jener (übrigens vermutlich nicht allzu bedeutenden) Beeinflussung numerisch Rechnung getragen werden müßte.

Von Guye<sup>1)</sup>, dem wir ähnliche Betrachtungen verdanken, ist vermutet worden, daß für die Größe des Drehungsvermögens das Produkt aus Masse des Radikals und seinem Abstand vom Mittelpunkte des asymmetrischen Kohlenstoffatoms, oder, da man letzteren annähernd konstant setzen könne, einfach die Masse des Radikals maßgebend sei. Es würde also die molekulare Drehung

$$M[\alpha] = (m_1 - m_2) (m_1 - m_3) (m_1 - m_4) (m_2 - m_3) (m_2 - m_4) (m_3 - m_4)$$

sein, worin die  $m$ -Werte entweder den Gewichten der vier Radikale direkt proportional sind oder wenigstens um so größer werden, je größer man die Gewichte macht; doch hat die Erfahrung diese Hypothese nicht bestätigt.

Wie Walden<sup>2)</sup> bemerkt hat und wie namentlich durch eingehende Untersuchungen von Pery Hilditch<sup>3)</sup> bestätigt wurde, bedingt die Doppelbindung als solche allgemein eine Erhöhung des Drehungsvermögens. Dies ist um so interessanter, als diese auf dem Gebiete der Lichtbrechung eine ganz ähnliche Rolle spielt (vgl. oben S. 361 ff.) und auch die Lichtabsorption im deutlichen Zusammenhang mit der Drehung beim Uebergang vom gesättigten zum ungesättigten Zustand eine Verstärkung erfährt.

Die Drehung steigt ihrem Betrage nach mit der Wellenlänge (nor-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 110. 744 (1890); ausführlich Thèse Paris (1891); vgl. ferner das S. 385 zitierte Werk von Landolt.

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 20. 569 (1896).

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. 1908 und die folgenden Jahrgänge.

male Rotationsdispersion); doch wird sie in der Nähe starker Absorptionsgebiete anomal. Dies hat Cotton<sup>1)</sup> für Lösungen von Kupferratrat und Chromitartrat in Kalilauge gezeigt. Die Untersuchungen sind später von M. F. McDowell<sup>2)</sup>, H. Großmann<sup>3)</sup> und L. Tschugajew<sup>4)</sup> weiter ausgedehnt worden. Außerdem existiert noch eine anomale Rotationsdispersion farbloser Lösungen, deren Möglichkeit vorliegt, wenn sich darin zwei Molekülkategorien oder im gleichen Molekül zwei optisch aktive Atomgruppen von entgegengesetzt gerichtetem Drehungsvermögen und merklich verschiedener (normaler) Dispersion befinden<sup>5)</sup>.

**Absorption des Lichtes.** Fällt monochromatisches Licht, d. h. Licht von einer bestimmten Wellenlänge, senkrecht auf eine absorbierende Schicht von der Dicke  $d$ , so wird ein Teil des Lichtes zur Erwärmung der durchstrahlten Substanz verwendet und geht so durch Absorption verloren. Das Grundgesetz der Absorption lautet, daß die Intensität des austretenden Lichtes  $J'$  derjenigen des eintretenden  $J$  proportional ist, und daß, wenn  $\gamma$  einen der absorbierenden Substanz eigentümlichen Zahlenfaktor bedeutet, die Beziehung besteht

$$J' = J (1 - \gamma)^d;$$

der Absorptionskoeffizient  $\gamma$  variiert mit der Wellenlänge des Lichtes.

Wegen der Konstruktion der Spektralapparate muß auf die Handbücher der Physik verwiesen werden<sup>6)</sup>; es sei nur erwähnt, daß die für den Laboratoriumsgebrauch konstruierten Apparate auf der dispergierenden Kraft durchsichtiger Stoffe, speziell des Glases, beruhen und demgemäß Refraktionspektren liefern, daß man aber neuerdings bei wissenschaftlichen Untersuchungen sehr häufig die Spektren durch Diffraction der Gitter erzeugt, welche Methode wegen der Regelmäßigkeit und Stärke der Dispersion und weil sie von den störenden Absorptionerscheinungen des Glases befreit werden kann (Reflexionsgitter), besonders bei Untersuchung des infraroten und des ultravioletten Teiles des Spektrums außerordentliche Vorteile bietet und häufig die allein anwendbare ist. Zur Untersuchung der ultravioletten Strahlen bedient man sich der Photographie, man kann aber auch durch Fluoreszenz die ultravioletten Strahlen in sichtbare verwandeln. Zur Untersuchung des infraroten Teiles des Spektrums hat man vornehmlich die von den infraroten Strahlen ausgeübten Wärmewirkungen (Thermosäule, Bolometer, Radiometer) verwendet.

Man unterscheidet folgende Arten der Absorption:

1. sie nimmt stetig mit der Wellenlänge des Lichtes zu oder ab —

<sup>1)</sup> Ann. de chim. et de phys. [7] 8. 347 (1896).

<sup>2)</sup> Physical Review 20. 163 (1905).

<sup>3)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 42. 2646 (1909).

<sup>4)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 42. 2244 (1909); Zeitschr. physikal. Chem. 74. 503 (1910).

<sup>5)</sup> Landolt a. a. O. S. 135.

<sup>6)</sup> Vgl. auch die Monographien über Spektralanalyse von Kayser (Berlin 1883) und H. W. Vogel (Berlin 1886); ferner die S. 204 erwähnte Literatur.

einseitige Absorption. Meistens findet eine Zunahme der Absorption mit abnehmender Wellenlänge statt, d. h. das violette Ende des Spektrums wird stärker absorbiert als das rote;

2. sie zeigt im Spektrum ein Minimum und eine stetige Zunahme nach beiden Seiten — zweiseitige Absorption;

3. sie weist abgeflachte Maxima auf; das Spektrum erscheint dann von Absorptionsbanden durchzogen;

4. sie weist scharfe Maxima auf; das Spektrum erscheint dann von Absorptionslinien durchzogen.

Letztere Art der Absorption, die bei weitem am meisten charakteristisch ist, findet man besonders bei glühenden Gasen.

Da die Absorptionsfähigkeit der Stoffe in so außerordentlichem Maße und so ungemein mannigfaltig mit ihrer Natur variiert, wie kaum eine andere Eigenschaft, so scheint sie neben der Lichtemission in erster Linie dazu berufen zu sein, uns über den molekularen Bau der Stoffe Aufschluß zu liefern. Bei isolierten Atomen ist der Sitz der Absorption offenbar ausschließlich in den Elektronenringen zu suchen, bei Verbindungen aber werden auch die positiven Atomkerne, besonders der leichte Wasserstoffkern, die Energie der Lichtschwingungen aufzunehmen imstande sein; bisher allerdings ist man zu hinreichend scharfen Vorstellungen auf diesem Gebiete noch nicht gelangt, und unsere Kenntnisse beschränken sich im wesentlichen auf zahlreiche, allerdings zum Teil bereits bedeutungsvolle Einzelheiten.

Wir kennen Beispiele dafür, daß mit einer (vielleicht allerdings nur scheinbar) geringen Aenderung der Molekularstruktur eine durchgreifende Aenderung der Absorptionsfähigkeit verbunden ist; allein von den Gesetzen, zufolge denen dies geschieht, kennen wir nicht einmal die allgemeinen Züge. Lösen wir z. B. durch Temperaturerhöhung den lockeren Zusammenhalt der Moleküle  $N_2O_4$  — Stickstoffdioxyd — und lassen sie in die einfacheren Moleküle  $NO_2$  zerfallen, so erhalten wir bei nur äußerst geringfügiger Aenderung des chemischen Verhaltens aus einem schwach gelb ein dunkel rotbraun gefärbtes Gas, welches in den Gang eines Lichtstrahles eingeschaltet das Spektrum mit einer Unzahl Absorptionslinien durchzieht. Selbst bei ungeänderter Molekulargröße kann die Absorption stark variieren; löst man Jod in Schwefelkohlenstoff und in Aether auf, so erhält man im ersten Falle violett, im zweiten rotbraun gefärbte Lösungen, welche jedoch beide das Jod den Siedepunktsbestimmungen zufolge in der Molekulargröße  $J_2$  enthalten. Freilich ist nicht ausgeschlossen, daß die verschiedene Farbe durch Reaktion mit dem Lösungsmittel, nämlich durch Bildung von Molekülen, bestehend aus  $J_2 + n$  Molekülen des Lösungsmittels, verursacht ist. Derartige Fälle, daß die Absorption gelöster Stoffe mit der Natur des Lösungsmittels mehr oder weniger stark variiert, sind übrigens nichts Seltenes; im allgemeinen, aber keineswegs immer, rücken die Absorptionsstreifen um so weiter nach Rot, je stärker die brechende Kraft des Lösungsmittels ist.

Auf die sehr bemerkenswerten Beziehungen, die H a n t z s c h und seine Mitarbeiter für den Einfluß der elektrolytischen Dissoziation und der

koordinativen Bindung auf die Lichtabsorption gefunden haben, werden wir im Kap. VIII dieses Buches zurückkommen; am eingehendsten ist bisher die Absorption in Lösung befindlicher organischer Verbindungen untersucht worden, wobei sich, dank besonders den Arbeiten von Hartley, bemerkenswerte Regelmäßigkeiten ergaben, was den Einfluß von Substitutionen auf die Lage der Absorptionsstreifen anlangt<sup>1)</sup>. Hiernach bewirkt Einführung von Hydroxyl, Methyl, Oxymethyl, Karboxyl, Phenyl und den Halogenen eine Verschiebung nach Rot, Einführung der Nitro- oder Amidogruppe, sowie Wasserstoffaddition eine solche nach Violett, doch scheinen diese Regeln nicht ausnahmslos zu gelten; aus Gründen, die wir im folgenden Abschnitt kennen lernen werden, nennt man die erstgenannten Gruppen „bathochrom“, die letzteren „hypsochrom“. Die Verschiebungen sind bei chemisch verwandten Gruppen im allgemeinen um so stärker, je größer das Molekulargewicht des eingeführten Radikals ist, also bei Jod größer als bei Brom, bei Phenyl größer als bei Methyl. Als brauchbares Lösungsmittel erwies sich konzentrierte Schwefelsäure, die die schärfsten Farbenreaktionen gibt.

Ferner ließen sich für die organischen Verbindungen folgende allgemeinen Sätze aufstellen:

1. Substanzen mit nahe verwandtem Charakter besitzen Absorptionskurven ähnlicher Art, eine Regel, die offenbar für Konstitutionsbestimmungen nützlich sein kann (Hartley).

2. Prinzipielle Aenderungen der Absorption organischer Stoffe, insbesondere der Uebergang von kontinuierlicher in selektive Absorption, sind auch bei anscheinend geringen chemischen Veränderungen stets Zeichen einer durchgreifenden Konstitutionsverschiebung (Hantzsch).

**Theorie der Farbstoffe.** Da die Farbe einer Substanz bekanntlich von ihrer auswählenden Absorption herrührt, so geben, wie von M. Schütze<sup>2)</sup> gezeigt wurde, die für die Lichtabsorption aufgefundenen Regelmäßigkeiten zu einigen interessanten Bemerkungen über die organischen Farbstoffe Anlaß. Die Mischung aller Farben des Sonnenspektrums erscheint aus dem Grunde weiß, weil zu jeder einzelnen derselben eine gleich starke komplementäre existiert, die miteinander gemischt in unserem Auge die Weißempfindung erzeugen. Wird daher aus dem Spektrum eine Farbe durch Absorption ausgelöscht, so erscheint die durchstrahlte Schicht in ihrer Komplementärfarbe. Folgende sind die komplementären Farbenpaare:

Violett	Grüngelb
Indigo	Gelb
Cyanblau	Orange

<sup>1)</sup> Da es sich hier mehr um die Auffindung vereinzelter Regelmäßigkeiten, wie um allgemein gültige Gesetzmäßigkeiten handelt, so sei auf die sehr vollständige Zusammenstellung der bisher gewonnenen Resultate nebst Literaturangaben auf die S. 354 erwähnte Monographie von Smiles-Herzog (S. 348—448) verwiesen.

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 9. 109 (1892).

Blaugrün	Rot
Grün	Purpur.

Sehr viele farblose Substanzen besitzen Absorptionsbanden im Ultraviolett; durch Einführung bathochromer Gruppen werden sie sich nach dem weniger brechbaren Ende des Spektrums verschieben und es wird zunächst durch Eintritt einer Bande in das sichtbare Spektrum Violett ausgelöscht werden, wodurch die Substanz eine grüngelbe Färbung erhält. Beim weiteren Vorrücken der Bande nach Rot zu wird sich die Farbe sukzessive in Gelb, Orange, Rot, Purpur und hierauf, wenn die Absorptionsbande von Grün nach Grüngelb rückt, in Violett ändern; weitere Verschiebung im gleichen Sinne läßt die Farben Indigo, Cyanblau, Grün entstehen, und wenn die Bande in das infrarote Spektrum rückt, würde der Körper wieder farblos werden. Diese einfachste Reihenfolge wird man jedoch aus dem Grunde nur selten beobachten, weil gewöhnlich neue Banden, noch ehe die erste das Spektrum durchwandert hat, aus dem Ultraviolett hineinrücken, wodurch natürlich gewisse Komplikationen entstehen.

Einführung „hypsochromer“ Gruppen wirkt in entgegengesetztem Sinne, wie die der „bathochromen“; erstere erzeugen somit eine Erhöhung, letztere eine Vertiefung des Farbentons, was den Anlaß zu jenen Benennungen gab. Da die hypsochromen Gruppen immerhin zu den Ausnahmefällen gehören, so kann man den Satz aufstellen, daß die einfachsten Farbstoffe grünlichgelb bis gelb sind, und daß mit zunehmendem Molekulargewicht die Farbe in Orange, Rot, Violett, Blau, Grün übergeht. Diese Regel ist in der Tat schon rein empirisch von Nietzki (1879) aufgefunden worden; sie gilt nicht ganz allgemein, weil infolge zweierlei Umständen Störungen eintreten können, indem nämlich entweder die eingeführten Gruppen, die das Molekulargewicht der Substanz vergrößern, die Absorptionsbande nach Violett verschieben, d. h. hypsochrom wirken, oder aber, indem durch die Existenz mehrerer Banden im Gebiet des sichtbaren Spektrums Komplikationen entstehen können.

Von Interesse ist die Beobachtung, daß auch bei analogen Elementen Erhöhung des Atomgewichts eine Vertiefung der Farbe zur Folge hat, wofür die Reihe des farblosen Fluors, des grüngelben Chlors, des rötlichen Bromdampfes und des violetten Joddampfes eine hübsche Illustration bildet. Ferner: ZnS weiß, CdS gelb, HgS rot.

Auch Schwermetalle wirken bathochrom. So wird nach A. Byk<sup>1)</sup> bei komplexen Kupferverbindungen die Absorption von Wasserstoffverbindungen infolge Kupfersubstitution regelmäßig aus dem Ultraviolett nach dem sichtbaren Gebiete zu verschoben. Aber nur bei aromatischen Körpern, wie Salizylsäure, deren Absorption an sich schon ziemlich langwellig ist, tritt der in Rede stehende Absorptionsstreifen wirklich ins sichtbare Gebiet ein und macht sich durch einen Umschlag der blauen Farbe des Kupfers in Grün bemerklich.

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 61. 1 (1907).



Die Erfahrung lehrt ferner, daß die Farbe vieler organischen Farbstoffe durch die Gegenwart gewisser Gruppen im Molekül, z. B. die der Azoderivate durch die Gegenwart der Azogruppe, bedingt wird; es liegt also die Vermutung nahe, daß jene Gruppen gleichsam die Träger der Lichtabsorption im Molekül sind, und daß die Aenderung der Farbe infolge von Substitutionen durch eine Beeinflussung erzeugt wird, welche die substituierten Gruppen auf die farberzeugende ausüben. O. N. Witt<sup>1)</sup>, der diese Anschauung zuerst entwickelte, bezeichnet die farberzeugenden Gruppen als „Chromophore“; da diese Beeinflussung jedenfalls um so stärker sein wird, je näher die eingeführte Gruppe dem Chromophor räumlich gelagert ist, so ermöglicht diese Theorie eine Abschätzung der gegenseitigen Entfernung der Gruppen im Molekül mittels spektroskopischer Untersuchung. Tatsächlich konnte Schütze in seiner mehrfach erwähnten Arbeit durch spektroskopische Untersuchung einer Anzahl Azofarbstoffe nachweisen, daß die durch die Strukturformeln gegebene Entfernung der Atome, wenigstens im großen und ganzen, ihren auf dem angedeuteten Wege geschätzten Abständen entsprechen.

Die oben besprochenen Vorstellungen beruhen sämtlich auf der Grundannahme, daß jedem Molekül ein bestimmtes Absorptionsspektrum zukommt. Neuerdings ist von Baly (vgl. darüber Henrich, Neuere theoretische Anschauungen auf dem Gebiete der organischen Chemie. Braunschweig 1908, S. 179) die Vermutung aufgestellt worden, daß auch das tautomere Gleichgewicht (vgl. darüber Buch III, Kap. 5, Abschn. Tautomerie) spezifische Absorptionsbanden erzeugen kann. Diese Auffassung wird u. a. durch die Beobachtung gestützt, daß beim Acetessigesteuer weder die Enol- noch die Ketoform für sich ein Absorptionsband zeigen, daß aber unter Bedingungen, bei denen ein tautomeres Gleichgewicht, d. h. ein rasches gegenseitiges Umlagern stattfindet, ein Absorptionsband auftritt. Der Umstand aber, daß allgemein bisher bei chemischen Gleichgewichten derartige Erscheinungen nicht beobachtet wurden, läßt zunächst wohl die Annahme als näherliegend erscheinen, daß bei dem inneren Austausch gleichzeitig neue Molekül-gattungen in vielleicht sehr kleiner Menge am Gleichgewicht teilnehmen, welche die Färbung bedingen.

**Fluoreszenz.** Nach den Untersuchungen von C. Liebermann<sup>2)</sup> von R. Meyer<sup>3)</sup>, von Ley und von Engelhardt<sup>4)</sup> ist auch die ziemlich singuläre Eigenschaft deutlicher Fluoreszenz an die Existenz gewisser Atomgruppen im Molekül, der Fluorophore, geknüpft; solche Gruppen sind besonders gewisse sechsgliedrige, meist heterozyklische Ringe, wie der Pyron-, Azin-, Oxazin-, Thiazinring, ferner die im Anthracen und Acridin enthaltenen Atomringe. Nach Ley ist besonders der isozyklische Benzolring Träger der Fluoreszenz. Ebenso wie bei der Farbe (s. o.), ist die Natur der benachbarten Atomgruppierung von maßgebendem Einfluß auf die Wirkung des Fluorophors. Näheres findet sich in den oben erwähnten Monographien von Henrich und von Smiles-Herzog.

<sup>1)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 9. 522 (1876). — Eine Zusammenstellung der bisher aufgefundenen Chromophore findet sich bei Smiles-Herzog S. 362.

<sup>2)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 13. 913 (1880).

<sup>3)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 24. 468 (1897).

<sup>4)</sup> Ibid. 74. 64 (1910).

**Kristallform.** Die Beziehungen zwischen Kristallform und molekularem Bau, die bisher bekannt geworden sind<sup>1)</sup>, betreffen hauptsächlich einzelne Regelmäßigkeiten für die Aenderungen, welche durch Substitution gewisser Radikale in den Achsenverhältnissen erzeugt werden. In der Mineralogie bezeichnet man diese Erscheinung als „Morphotropie“.

Daß die optische Isomerie sich in festem Zustande durch eine rechts- und linkshemiedrische (bzw. tetartoedrische) Kristallform zeigt, wurde bereits erwähnt (S. 88 und 387); dieselbe ist zweifellos, wie das optische Drehungsvermögen, eine Folge des asymmetrischen Baues der Moleküle. Allein es kann eine derartige Flächenbildung auch auftreten, wenn der Bau des Moleküls keine Asymmetrie bietet; in solchen Fällen wird sie höchstwahrscheinlich durch eine asymmetrische Anordnung der Moleküle im Kristall erzeugt. Die Hemiedrie kann also, genau wie das Drehungsvermögen kristallisierter Stoffe (S. 386), zweierlei ganz verschiedene Ursachen haben, von denen die eine (mehr chemische) durch die Anordnung der Atome im Molekül, die zweite (mehr physikalische) durch die Anordnung der Moleküle im Kristall bedingt wird. Beide Ursachen geben Anlaß zu einer räumlichen Isomerie; durch Uebergang in den flüssigen oder gasförmigen Zustand wird die Isomerie im letzteren Fall zerstört, nicht aber im ersteren.

Eine interessante Statistik, die einen von Buys-Ballot 1846 aufgestellten Satz illustriert, wonach chemische einfach zusammengesetzte Stoffe mit Vorliebe regulär oder hexagonal, d. h. in einfachen Formen kristallisieren, gibt Retgers (Zeitschr. physik. Chem. 14. 1 [1894]):

Von 40 einatomigen Substanzen (Elementen) sind:	Von 20 vieratomigen Verbindungen sind:
regulär . . . . . 50 %	regulär . . . . . 5 %
quadratisch . . . . . 5 „	quadratisch . . . . . 5 „
hexagonal . . . . . 35 „	hexagonal . . . . . 35 „
rhombisch . . . . . 5 „	rhombisch . . . . . 50 „
monoklin . . . . . 5 „	monoklin . . . . . 5 „
triklin . . . . . 0 „	triklin . . . . . 0 „
Also: regulär und hexagonal 85 %, alle übrigen Systeme 15 %.	Also: regulär und hexagonal 40 %, alle übrigen Systeme 60 %.
Von 67 zweiatomigen Substanzen sind:	Von 50 fünfatomigen Substanzen sind:
regulär . . . . . 68,5 %	regulär . . . . . 12 %
quadratisch . . . . . 4,5 „	quadratisch . . . . . 6 „
hexagonal . . . . . 19,5 „	hexagonal . . . . . 38 „
rhombisch . . . . . 3,0 „	rhombisch . . . . . 36 „
monoklin . . . . . 4,5 „	monoklin . . . . . 6 „
triklin . . . . . 0,0 „	triklin . . . . . 2 „
Also: regulär und hexagonal 88 %, alle übrigen Systeme 12 %.	Also: regulär und hexagonal 50 %, alle übrigen Systeme 50 %.
Von 63 dreiatomigen Substanzen sind:	Von 673 mehratomigen, anorganischen Verbindungen sind:
regulär . . . . . 42,0 %	regulär . . . . . 5,8 %
quadratisch . . . . . 19,0 „	quadratisch . . . . . 7,0 „

<sup>1)</sup> Näheres siehe Groth, Einleitung in die chemische Kristallographie. Leipzig 1904.

hexagonal . . . . .	11,0 %	hexagonal . . . . .	14,6 %
rhombisch . . . . .	23,5 „	rhombisch . . . . .	27,3 „
monoklin . . . . .	3,0 „	monoklin . . . . .	37,3 „
triklin . . . . .	1,5 „	triklin . . . . .	8,0 „
Also: regulär und hexagonal 53 %, alle übrigen Systeme 47 %.		Also: regulär und hexagonal 20,4 %, alle übrigen Systeme 79,6 %.	

Von 585 organischen Substanzen sind:

regulär . . . . .	2,5 %
quadratisch . . . . .	5,0 „
hexagonal . . . . .	4,0 „
rhombisch . . . . .	33,0 „
monoklin . . . . .	47,5 „
triklin . . . . .	7,0 „

Also: regulär und hexagonal 6,5 %, alle übrigen Systeme 93,5 %.

Die Mehrzahl der auf diesem Gebiete angestellten Untersuchungen betrifft Salze, d. h. entschieden dualistisch aufgebaute Verbindungen. Wie W. Wahl (Zeitschr. physik. Chem. 88. S. 129, 1914) mit Recht betont, muß ein besonderes Augenmerk auf einfach zusammengesetzte organische Verbindungen gerichtet werden, besonders auf Methan und dessen einfachere Derivate, was in experimenteller Hinsicht wegen des niedrigen Schmelzpunktes derartiger Stoffe kristallographische Untersuchungen bei tiefen Temperaturen verlangt. Da die Kristallform eine stark konstitutive Eigenschaft ist, so erweist sich bei dem Versuch, die Beziehungen zwischen Konstitution und Kristallform aufzudecken, die gerade bei derartigen Verbindungen ungemein häufig auftretende Polymorphie als ein großes Hindernis; Wahl glaubt in erster Linie diejenige Kristallform berücksichtigen zu müssen, die den aus der reinen Flüssigkeit sich bildenden Kristallen entspricht, weil diese am meisten den im flüssigen oder Gaszustande vorherrschenden Molekülen entsprechen dürfte. Es scheint mir aber, als ob es mindestens ebenso berechtigt wäre, die beim absoluten Nullpunkt stabile Form als die maßgebende zu betrachten. — Von allgemeinen Regelmäßigkeiten sei hervorgehoben, daß die vollkommene Symmetrie, die wir den Molekülen von Verbindungen, wie  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$  usw., zuschreiben, sich in der Regel, aber nicht ausnahmslos (Polymorphie!), im Kristallbau wiederfindet. — Ein tieferer Einblick in diese Verhältnisse wird wohl erst möglich sein, wenn wir über die den Molekülen zuzuschreibenden Valenzen (vgl. S. 331) näher orientiert sein werden. — Der gleiche Autor (ibid. 84. S. 101 u. 112, 1913) hat auch die kristallographischen Eigenschaften von  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{A}$  untersucht, die sämtlich regulär kristallisieren, während  $\text{O}_2$  hexagonal (aus flüssigem Sauerstoff) auskristallisiert.

Nach den Theorien der Kristallstruktur ist für jede Kristallart ein Elementarparallelepiped charakteristisch, dessen Kanten den Fundamentalkanten des Kristalls parallel sind und sich der Länge nach zueinander verhalten, wie dies die Achsenverhältnisse angeben. Bei diesem Gebilde von molekularen Dimensionen haben nun aber nicht nur die Verhältnisse der Achsenabschnitte, sondern auch diese selbst eine Bedeutung. Es wäre natürlich für den Vergleich der Kristallformen verschiedener chemischer Individuen von großem Interesse, diese Absolutwerte zu kennen; durch die Röntgenspektroskopie wird diese Aufgabe in immer zahlreicheren Fällen gelöst werden. Die Berücksichtigung der Dichte der Kristalle gestattet aber doch wenigstens die Kantenlängen der Elementarparallelepipede verschiedener Substanzen auf die gleiche Einheit zu beziehen, wenn man die plausible Annahme macht, daß die Volumina der je ein Molekül umfassenden Elementarparallelepipede im Verhältnis der Molekularvolumina stehen. Es genügt dann für den genannten Zweck, die Einzelwerte der

Achsenabschnitte so zu wählen, daß das Volumen des aus ihnen gebildeten Parallelepipeds numerisch gleich dem Molekularvolumen der betreffenden Verbindung wird. Die so bestimmten Werte der Achsenverhältnisse, die zuerst von F. Becke<sup>1)</sup> und W. Muthmann<sup>2)</sup> eingeführt wurden, bezeichnet man als *topische Achsenverhältnisse*.

Mit Hilfe der topischen Achsenverhältnisse lassen sich zunächst die kleinen Aenderungen in den geometrischen Konstanten der Kristallformen bei isomorphen Reihen (s. oben S. 184) auf Aenderungen in den Dimensionen der Elementarparallelepipede beziehen. So ist nach Tutton<sup>3)</sup>, wenn V das Molekularvolumen,  $\chi$ ,  $\psi$ ,  $\omega$  die topischen Achsenverhältnisse bedeuten, für eine Reihe von Sulfaten:

	V	$\chi$	$\psi$	$\omega$
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . .	64,92	4,464	4,491	4,997
Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . .	73,36	4,634	4,664	5,237
Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . .	84,64	4,846	4,885	5,519

und für eine Reihe von Kaliumsalzen nach Groth (a. a. O. S. 46):

	V	$\chi$	$\psi$	$\omega$
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . .	64,92	4,464	4,491	4,997
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . .	70,39	4,600	4,647	5,088
K <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> . . .	71,71	4,636	4,662	5,118

Man sieht, daß bei Substitution des Metalles längs der ersten und des Metalloides längs der sechsten Vertikalreihe des periodischen Systems alle drei Dimensionen des Moleküls vergrößert werden.

Aber auch bei Körpern, die chemisch-kristallographisch nicht so nahe verwandt sind, daß auf sie die Kriterien der Isomorphie (S. 125) Anwendung finden könnten, die also im engeren Sinne morphotrope Reihen bilden, gibt die Kenntnis der topischen Achsenverhältnisse einen interessanten Einblick in die Abmessungen des Moleküls. So entwirft Groth (a. a. O. S. 32) für tetraalkylierte Ammoniumjode die folgende Tabelle:

	NH <sub>4</sub> J	$\Delta$	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> J	$\Delta$	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> J	$\Delta$	N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> J
V =	57,51	51,19	108,70	54,21	162,91	73,04	235,95
$\chi$ =	3,860	1,459	5,319	1,329	6,648	—0,555	6,093
$\psi$ =	3,860	1,459	5,319	1,329	6,648	1,103	7,851
$\omega$ =	3,860	—0,018	3,842	—0,156	3,686	1,247	4,933

Das rechtwinklige Elementarparallelepiped von (NH<sub>4</sub>)J ist, wie die Gleichheit der topischen Achsenverhältnisse zeigt, ein einfacher Würfel. Beim Eintritt von Methyl oder Aethyl wird hieraus das Elementarparallelepiped des tetragonalen

<sup>1)</sup> Anzeiger der Wiener Akademie 30. 204 (1893).

<sup>2)</sup> Zeitschrift für Kristallographie 22. 497 (1894).

<sup>3)</sup> Journ. chem. soc. 65. 628 (1894); 69. 495 (1896).

Systems. Die Hauptachse ist nahezu unverändert geblieben, die beiden Nebenachsen sind im gleichen Verhältnis vergrößert. Dies legt die Anschauung nahe, daß im Ammoniumjodid die vier H-Atome in einer Ebene um das N-Atom herum angeordnet

sind und daß die bei Methylierung aus  $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$  durch gleichmäßige Ausdehnung

in zwei zueinander senkrechten Richtungen entstehende Gruppe  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

zunehmend die tetragonale Basisebene bildet. Bei Einführung der räumlich stärker ausgedehnten Propylgruppen ist die Anordnung der vier Alkyle in einer Ebene nicht mehr mit dem Gleichgewicht verträglich. Das Kristallsystem wird rhombisch, und das Elementarparallelepiped bzw. das Molekül erfährt eine allseitige und in allen drei Richtungen verschiedene Vergrößerung.

**Magnetismus.** Bringt man in ein von einem Strome durchflossenes Solenoid irgend eine Substanz, so wird ihr magnetisches Moment erniedrigt (stets aber nur außerordentlich wenig), wenn dieselbe diamagnetisch ist, erhöht und zwar fast immer von anderer Größenordnung, wenn sie paramagnetisch ist, und diese Erhöhung nimmt gewaltige Beträge an, wenn sie ferromagnetisch ist.

Der Diamagnetismus ist eine allgemeine Eigenschaft der Materie; Para- und Ferromagnetismus sind, ähnlich wie etwa das natürliche optische Drehungsvermögen, ausgesprochen konstitutive Eigenschaften und insbesondere ist der Ferromagnetismus eine relativ seltene Eigenschaft der Materie, wenigstens bei gewöhnlichen Temperaturen (etwas häufiger wird er bei tieferen Temperaturen). Ein besonders auffälliger Beweis dafür, daß der Paramagnetismus keine Eigenschaft der Atome ist, sondern von ihrer Anordnung abhängt, so ist der starke Wechsel des Magnetismus mit der Oxydationsstufe des betreffenden Metalls; so ist Kobalt als Metall ferromagnetisch, seine normalen Salze sind stark paramagnetisch, die dreiwertigen Kobaltiake hingegen zeigen Diamagnetismus. Unmagnetische Metalle, wie z. B. Mn, Cu, Al, liefern stark magnetische Legierungen (H e u s l e r 1904), ebenso das stark diamagnetische Wismut legiert mit Mangan (S i e b e 1919).

Dank insbesondere den neueren Untersuchungen von P. Langevin und P. Weiß sind wir gegenwärtig im Besitze gesicherter allgemeiner Anschauungen über die magnetischen Erscheinungen, wenn auch im einzelnen noch manches der Klärung bedarf. Der Diamagnetismus ist, wie übrigens schon 1852 Wilh. Weber vermutete, als eine Induktionserscheinung aufzufassen; gegenwärtig müssen wir annehmen, daß die Umlaufgeschwindigkeiten der Elektronen bei Magnetisierung durch Induktion derartig geändert werden, daß eine diamagnetische Polarisierung resultiert, und es erweist sich der Diamagnetismus somit als eine dem Zeemannphänomen nahe verwandte Erscheinung. Das allgemeine Auftreten des Diamagnetismus erklärt sich also daraus, daß jedes Atom kreisende Elektronen enthält.

Werden die Moleküle außerdem noch gerichtet, was um so leichter möglich wird, je stärker einerseits ihr magnetisches Moment und je niedriger andererseits die Temperatur, d. h. die jeder Ordnung widerstrebende Wärmebewegung, ist<sup>1)</sup>, so erhält die magnetische Substanz ein magnetisches Moment, das die äußere Feldstärke unterstützt, d. h. sie ist paramagnetisch und dieser Paramagnetismus ist in der Regel im Vergleich zum Diamagnetismus sehr groß.

Wird die im Innern der Substanz herrschende Feldstärke sehr groß, so werden trotz der Wärmebewegung die Moleküle weitgehend gerichtet, ja es stellt sich in einem Kristall eine starke spontane Magnetisierung ein (Ferromagnetismus), wie man es beim Magnetit beobachtet. Beim Eisen hat man sich die einzelnen Kristallite ebenfalls stark magnetisiert vorzustellen, doch bleibt wegen des Wechsels der Richtung ihrer magnetischen Achsen das resultierende magnetische Moment null; erst das äußere Feld, das die magnetischen Achsen der verschiedenen Kriställchen (natürlich nicht letztere selber) immer mehr parallel richtet, schafft schließlich den Sättigungszustand. Die oben erwähnte spontane Magnetisierung, die den Ferromagnetismus charakterisiert, verschwindet infolge der zunehmenden Wärmebewegung bei einem bestimmten „Uebergangspunkt“ (Curies Umwandlungspunkt), was natürlich zu der Vermutung führt, daß durch hinreichend starke Abkühlung alle paramagnetischen Substanzen in den ferromagnetischen Zustand überführbar sein müssen, vorausgesetzt, daß nicht andersartige Richtungskräfte störend eingreifen.

Von besonderem theoretischem Interesse ist natürlich die maximale Magnetisierung, d. h. der Fall, daß die magnetischen Achsen sämtlicher Moleküle parallel gerichtet sind. Bei den ferromagnetischen Stoffen läßt sich dieser Zustand durch Anwendung hinreichend starker äußerer Felder experimentell nahezu realisieren, nicht aber bei paramagnetischen Stoffen und natürlich auch nicht bei verdünnten (an sich ferromagnetischen) Stoffen, weil hier das innere Feld zu schwach ist<sup>2)</sup>.

Durch Anwendung der Prinzipien der kinetischen Theorie, insbesondere des Boltzmannschen Verteilungsgesetzes, läßt sich die Magnetisierung  $J$  bei Anwendung des äußeren Feldes  $H$  berechnen<sup>3)</sup>, und zwar folgt für die bei paramagnetischen Stoffen stets nur sehr unvollständige Magnetisierung

$$J = \frac{J_0^2}{3RT} H,$$

worin  $J_0$  die vollständige Magnetisierung bedeutet. Man bezeichnet

$$m = \frac{J}{H}$$

<sup>1)</sup> Von richtenden Kräften anderer Art, wie sie z. B. bei Kristallen auftreten, wird dabei abgesehen.

<sup>2)</sup> Berechnet man das magnetische Moment eines Mols zur Sättigung magnetisierten Sauerstoffs, so ergibt es sich etwa so groß, wie dasjenige eines zur Sättigung magnetisierten Grammatom Eisens.

<sup>3)</sup> Vgl. darüber Conseil Solvay, Bericht Langevin, Abh. Bunsenges. Nr. 7 (Halle 1914, bei Knapp).

als den „molekularen Magnetisierungskoeffizienten“ (= magnetisches Moment eines Mols unter Wirkung des Feldes  $H$ ). Es wird somit

$$J_0 = \sqrt{3 R T m} \dots \dots \dots (1)$$

Für ferromagnetische Substanzen liegen wegen des durch die äußere Magnetisierung hervorgerufenen starken inneren Feldes die Verhältnisse komplizierter; hier findet *Langevin*

$$J_0 = \sqrt{3 R (T - T_0) m} \dots \dots \dots (2)$$

worin  $T_0$  den Curiepunkt bedeutet. (Das Defizit an innerer Energie, das die Quantentheorie für  $3 R T$  fordert, ist bei Formel (1) nicht berücksichtigt.)

Die vorstehenden Formeln haben sich im allgemeinen gut bewährt, insbesondere ergibt sich bei Abwesenheit molekularer Umwandlungen der Paramagnetismus der absoluten Temperatur umgekehrt proportional, während der Diamagnetismus, der Unabhängigkeit der Elektronenbahnen von der Temperatur entsprechend, bei Ausschluß sekundärer Störungen temperaturunabhängig ist.

Die Messungen von *P. Weiß*<sup>1)</sup> und seinen Mitarbeitern haben nun das sehr merkwürdige Resultat ergeben, daß  $J_0$ , sei es nach Formel (1) oder (2) gefunden, ein ganzes Vielfaches von 1123,5 ist; *Weiß* nimmt daher an, daß im Molekül einer positiv magnetisierbaren Substanz „Magnetonen“ vorhanden seien, deren Anzahl übrigens mit der Konstitution der untersuchten Substanz in hohem Maße variiert und sogar bei der gleichen Substanz mit der Temperatur sprunghaft sich ändern kann. Diese Ergebnisse lassen sich durch die Gleichung ausdrücken

$$m = \frac{(n \cdot 1123,5)^2}{3 R T}$$

worin also  $m$  die molekulare paramagnetische Suszeptibilität bedeutet.

Entdeckt wurde diese Beziehung von *Weiß* am Magnetit, dessen Molekularmoment ( $J_0 = N_0 \mu$ ,  $N_0$  *Loschmidtsche* Zahl,  $\mu$  Moment des einzelnen Moleküls) sich mit der Temperatur diskontinuierlich ändert und der Reihe nach die Werte 4, 5, 6, 8, 10 mal 1123,5 annahm (genauer 4, 4,88, 6,05, 7,96, 10,06, d. h. bis auf die Beobachtungsfehler ganzzahligen Vielfachen entsprechend). Ebenso verhielten sich die magnetischen Metalle und Metallegierungen, ferner die magnetischen Salze des Eisens, Chroms, Kobalts usw. Insbesondere fand *E. Rosenbohm*<sup>2)</sup> in einer eingehenden Studie die Beziehung von *Weiß* an einer sehr großen Anzahl Metallammoniaken bestätigt; bei den Chromhexaminen und -tetramminen lag z. B. die Zahl  $n$  der Magnetonen zwischen 17 und 20, bei den zweikernigen Chromiaken betrug sie stets 20, bei den Kupferammoniaken stets 9. Eine Beziehung der Zahl der Magnetonen zur Konstitution ist noch nicht auf-

<sup>1)</sup> Vgl. den zusammenfassenden Bericht *Archiv f. Elektrotechnik* 2. Heft 1 (1913); ferner *physik. Zeitschr.* 1911, S. 935. — Für ein tieferes Eindringen in die ganzen Fragen vgl. besonders *R. Gans*, *Ann. d. Phys.* [4] 49. 149; 50. 163 (1916).

<sup>2)</sup> *Zeitschr. physik. Chem.* 93. 693 (1919).

gefunden worden. — Beziehungen der Magnetonen zu den Planckschen Energiequanten sind oft vermutet, doch bisher noch nicht genügend klar gestellt worden.

Jedenfalls gehören die magnetischen und diamagnetischen Erscheinungen zu denjenigen physikalischen Eigenschaften, die, etwa ähnlich wie das natürliche optische Drehungsvermögen, einen besonders tiefen Einblick in die atomistische und molekulare Konfiguration der Materie zu versprechen scheinen.

Folgende bisher erkannte Regelmäßigkeiten seien kurz zusammengestellt: Bei organischen Verbindungen sind die (diamagnetischen) Atommagnetismen eine additive Eigenschaft; von konstitutiven Einflüssen wurde unter anderen erkannt, daß mehrfache Kohlenstoffbindungen den Diamagnetismus vergrößern (Henrichsen, Wied. Ann. 45. S. 38, 1892; P. Pascal, Ann. chim. phys. [8] 19. S. 5, 1910). — Bei mehrwertigen Metallen ist in der Regel die niedrigere Wertigkeitsstufe stärker magnetisch. — Bei der Wernerschen geometrischen Isomerie ist magnetisch, wie Rosenbohm (l. c.) zeigte, ein Unterschied zwischen cis- und trans-Form nicht erkennbar; ebensowenig läßt sich Spiegelbildisomerie magnetisch nachweisen. — Daß bei den Verbindungen des Eisens der Ferromagnetismus hauptsächlich bei den Ferriten vorkommt, d. h. an die saure Funktion des Eisenoxyds geknüpft ist, konnte S. Hilpert (Berl. Ber. 42. S. 2248, 1909) nachweisen; dem gleichen Autor verdankt man eine interessante Studie über die Oxyde des Eisens (ibid. 44. S. 1608, 1911), bei welcher magnetische Untersuchungen erfolgreich zur Aufklärung ihrer Konstitution zu Hilfe gezogen wurden.

**Systematik der physikalischen Eigenschaften.** Am Schlusse dieses Kapitels mögen einige zusammenfassende Bemerkungen über seinen teilweise sehr heterogenen Inhalt ihre Stelle finden.

Eine große Anzahl physikalischer Eigenschaften erwies sich mehr oder weniger ausgesprochen additiv, d. h. der Wert der betreffenden Eigenschaft ließ sich so berechnen, als ob die Verbindung ein Gemisch ihrer Elemente bildete, ohne daß die Eigenschaften der letzteren eine Veränderung erfahren hätten: wir konnten also die Eigenschaft der Verbindung aus der ihrer Komponenten in genau der gleichen Weise berechnen, wie es bei vielen Eigenschaften physikalischer Gemische (S. 113 und 126) der Fall war. Deutlich ausgeprägt zeigte sich ein derartiges Verhalten, wie bereits in einem früheren Kapitel (S. 181) eingehend besprochen wurde, bei den spezifischen Wärmen der festen Salze; aber auch viele Eigenschaften organischer Verbindungen, wie Volumen, Refraktion, Magnetismus, Verbrennungswärme usw., sind mehr oder weniger deutlich additiv. Eine Anzahl dieser Eigenschaften hatte das gemeinsam, daß ihre Zahlenwerte das Maß für das von den Molekülen selber eingenommene Volumen lieferten; es ließ sich so auf ganz verschiedenen Wegen der Satz ableiten, daß jene Größe sich oft nahe als die Summe der von den Atomen tatsächlich erfüllten Volumina berechnen läßt.

In einzelnen Fällen stimmen die Zahlenwerte, die man für die Eigenschaft des Elementes aus den Verbindungen abgeleitet hat, überein mit



denen, die das Element im freien Zustande tatsächlich aufweist; dies trifft zu z. B. für die spezifische Wärme der festen Elemente, für das Atomvolumen und die Atomrefraktion des Chlors, nicht aber für die Atomrefraktion des Sauerstoffs. Aehnlich sahen wir bei den isomorphen Gemischen (S. 127), daß in einzelnen Fällen das spezifische Volumen eines Salzes im Mischkristalle ebenso groß ist wie im freien Zustande, in anderen nicht.

Allein ebensowenig wie die Eigenschaften physikalischer Gemische streng additiv sind, ebensowenig sind es die der Verbindungen; ja, die Abweichungen vom einfach additiven Verhalten sind in der Regel hier viel ausgesprochener als dort. Dies kann nicht wundernehmen, denn die gegenseitige Beeinflussung der Eigenschaften wird doch viel geringer sein bei der bloßen Vermengung der Moleküle, welcher Vorgang ja ein physikalisches Gemisch entstehen läßt, als wenn die Atome sich zu einer chemischen Verbindung verketteten.

Die Art der Beeinflussung der Atome in der Verbindung wird zunächst abhängen von der Art ihrer Verkettung, d. h. von der Konstitution und Konfiguration der Verbindung. Eigenschaften, bei denen eine derartige Beeinflussung deutlich erkennbar ist (sehr genaue Messungen werden sie wohl überall hervortreten lassen), nennt man nach dem Vorgange von Ostwald<sup>1)</sup>, der sich um die Systematik der physikalischen Eigenschaften ein hohes Verdienst erworben hat, „konstitutive“. Ein Beispiel einer hervorragend stark konstitutiven Eigenschaft ist die Lichtabsorption, ferner die optische Aktivität, der Schmelzpunkt usw. Die Erkenntnis übrigens, wie im gegebenen Falle sich der Einfluß der Konstitution äußert, ist bei den verschiedenen Eigenschaften sehr verschieden weit, und zwar meistens nur bis zum geringen Grade gediehen.

Es erscheint mir übrigens noch nicht als ganz sicher ausgemacht, daß allein der Einfluß der Konstitution es ist, welchem die Abweichungen vom einfach additiven Verhalten zuzuschreiben sind; es wäre sehr wohl möglich, daß auch die Moleküle als Ganzes sich gegenseitig in ihrem Verhalten beeinflussen, wofür mancherlei Erfahrungen bei den physikalischen Gemischen sprechen. Es wirken eben außer den Kräften von Atom zu Atom noch solche von Molekül zu Molekül; durch Untersuchung der Substanzen im Gaszustande kann man freilich die letzteren wohl völlig eliminieren.

Eine dritte Gattung von Eigenschaften hängt weder von der Natur der Atome im Molekül noch von der Art ihrer Verkettung, sondern nur vom Gesamtgewichte des Moleküls ab; derartige passend als molare zu bezeichnende Eigenschaften haben wir im Kapitel über Molekulargewichtsbestimmung (S. 289) kennen gelernt, indem auf ihnen die Methoden zur Ermittlung des relativen Gewichtes der Moleküle beruhen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Ostwald, Allg. Chem. 2. Aufl. I, 1121 (1891).

<sup>2)</sup> Additive Eigenschaften geben gar keinen Anhalt zur Bestimmung des Molekulargewichts, weil sie (wie z. B. die spezifische Wärme fester Salze) von einer Aenderung der Molekulargröße nicht beeinflußt werden (vgl. auch S. 183); konstitutive Eigenschaften können jedoch zuweilen als akzessorisches Element bei jener Bestimmung dienen.

## VII. Kapitel.

## Dissoziation der Gase.

**Abnorme Dampfdichten.** Nachdem wir in einem früheren Kapitel (S. 289) die Methoden kennen gelernt haben, welche die Bestimmung des Molekulargewichts von gasförmigen und gelösten Stoffen ermöglichen, mögen in diesem und den beiden folgenden Kapiteln einige Schlußfolgerungen besprochen werden, zu denen die nach obigen Methoden erhaltenen experimentellen Resultate nötigen, und welche demgemäß den Molekularzustand gasförmiger und gelöster Stoffe betreffen.

In einigen, allerdings nicht sehr zahlreichen Fällen stieß man frühzeitig auf Dampfdichten, die zu einem Werte des Molekulargewichtes führten, welcher mit der nach allen Analogien wahrscheinlichen chemischen Formel in grellem Widerspruch stand. Der Dampf des Salmiaks besitzt eine fast um die Hälfte kleinere Dichte, als sich aus der Formel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  berechnet, derjenige des Ammoniumkarbaminats gar nur den dritten Teil der Dichte, die er der Formel  $\text{NH}_2\text{COONH}_4$  gemäß haben müßte; Essigsäuredampf hingegen ist bei niederen Temperaturen sehr erheblich dichter, als es der Formel  $\text{CH}_3\text{COOH}$  entspricht usw.

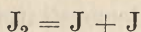
Der Gedanke lag nahe, daß Avogadros Regel trotz dieses unerwarteten Verhaltens auch hier anwendbar wäre, und daß die abnormen Dampfdichten in einem abnormen Molekularzustand ihre Erklärung fänden; so sprachen denn auch fast gleichzeitig Cannizzaro (1857), Kopp (1858) und Kekulé (1858) die Vermutung aus, daß die zu kleinen Dampfdichten auf einen mehr oder weniger vollständigen Zerfall zurückzuführen seien, und im Sinne dieser Anschauung konnte Kopp in der Tat in vielen Fällen nachweisen, daß die Verringerung der Dampfdichte nach Maßgabe der durch den Zerfall bedingten Vermehrung der Molekülzahl erfolgt. Salmiak besitzt nur wenig mehr als die Hälfte, weil er fast vollständig in  $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ , Ammoniumkarbaminat nur ein Drittel der Dampfdichte, weil es in  $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$  gespalten ist usw. Im Sinne der gleichen Anschauung muß man ferner schließen, daß Essigsäuredampf sich teilweise polymerisiert, daß also neben den einfachen Molekülen kompliziertere Moleküle in größerer Menge vorhanden sind.

Die Entscheidung dieser Frage, deren Wichtigkeit der wissenschaftlichen Welt vollkommen einleuchtete, wurde alsbald mit den verschiedensten Hilfsmitteln angestrebt, und in Kürze war ein reichhaltiges experimentelles Material beisammen, welches überzeugend und unwiderleglich zugunsten der Anwendbarkeit der Regel von Avogadro auch auf die abnormen Dampfdichten sprach. Insbesondere wurde der Nachweis geführt, daß man nicht nur in den betreffenden Gasen die Gegenwart der Zersetzungsprodukte an ihrem physikalischen und chemischen Verhalten nachweisen, sondern dieselben durch freie Diffusion auch wenigstens zum Teil voneinander trennen konnte.

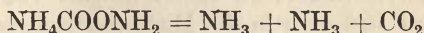
**Dissoziation.** Den mehr oder weniger vollständigen Zerfall eines Moleküls in einfachere Bestandteile oder Dissoziationsprodukte wollen wir mit St. Claire Deville<sup>1)</sup>, welcher sich um die Erforschung dieser für die Auffassung der chemischen Vorgänge fundamentalen Erscheinungen im höchsten Maße verdient gemacht hat, als Dissoziation bezeichnen; obwohl die eingehendere Betrachtung der Dissoziationserscheinungen, welche zur Klasse der sogenannten umkehrbaren chemischen Reaktionen gehören, und die theoretische Ableitung der Dissoziationsgesetze, welche einen durch Einfachheit ausgezeichneten Spezialfall der allgemeinen Reaktionsgesetze bilden, erst in der „Verwandtschaftslehre“ und „Thermochemie“ (Buch III und IV) erfolgen kann, so mögen doch schon hier einige zum Verständnis des folgenden notwendige Bemerkungen über die Dissoziation der Gase ihre Stelle finden.

**Dissoziationsgrad.** Die Dissoziation ist eine chemische Reaktion, welche ein komplizierteres Molekül in einfachere Bestandteile spaltet, und führt demgemäß stets zu einer Vergrößerung der Molekülzahl. Der von einer bestimmten Gasmasse auf die Wände ihres Gefäßes ausgeübte Druck wird also ceteris paribus um so größer sein, je mehr neue Molekülarten aus dem ursprünglichen Molekül sich bilden und je weiter der Zerfall des letzteren vorgeschritten ist, und im gleichen Verhältnis muß die Dichte der Gasmasse abnehmen, wenn wir sie nicht auf konstantem Volumen, sondern unter konstantem Druck erhalten.

Bezeichnen wir mit  $\delta$  diejenige Dampfdichte, die wir beobachten würden, wenn keine Dissoziation stattfände, und mit  $\Delta$  die wirklich beobachtete; es muß also  $\Delta$  immer kleiner als  $\delta$  sein. Die Anzahl der Moleküle, in die das ursprüngliche Molekül zerfällt, betrage  $n$ ; bei der Dissoziation des Joddampfes z. B.



ist also  $n = 2$ , und bei derjenigen des Ammoniumkarbaminats



ist  $n = 3$ . Wäre die Dissoziation vollständig, so würde  $\Delta$  den  $n^{\text{ten}}$  Teil von  $\delta$  betragen; im allgemeinen wird also  $\Delta$  zwischen  $\delta$  und  $\frac{\delta}{n}$  liegen.

Der dissoziierte Bruchteil der Gasmasse oder der Dissoziationsgrad betrage  $\alpha$ ; der nichtdissoziierte ist demgemäß  $1 - \alpha$ , d. h. unter 100 Molekülen sind  $100 \alpha$  dissoziiert und haben  $100 n \alpha$  neue Moleküle geliefert, während  $100 (1 - \alpha)$  unzerlegt geblieben sind. Durch die Dissoziation ist also die Molekülzahl von

$$100 \text{ auf } 100 n \alpha + 100 (1 - \alpha) = 100 [1 + (n - 1) \alpha]$$

gestiegen und im gleichen Verhältnis hat die Dampfdichte abgenommen:

<sup>1)</sup> Sur la dissociation ou la décomposition spontanée des corps sous l'influence de la chaleur. *Compt. rend.* 45. 857 (1857). Die von Fr. Mohr vorgeschlagene Bezeichnung „Thermolyse“ ist nicht in Gebrauch gekommen.

$$\frac{1}{1 + (n - 1)\alpha} = \frac{\Delta}{\delta}.$$

Der Dissoziationsgrad  $\alpha$  berechnet sich somit zu

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

wird  $\Delta = \frac{\delta}{n}$ , so wird der Dissoziationsgrad  $\alpha = 1$ , wir haben vollständige Dissoziation; wird  $\Delta = \delta$ , so wird  $\alpha = 0$ , d. h. es findet keine Dissoziation statt.

Erfahrungsgemäß ändert sich der Dissoziationsgrad mit Temperatur und Druck, und zwar wächst er infolge von Temperaturerhöhung und sinkt infolge von Druckerhöhung; es spricht sich dies darin aus, daß Sinken der Temperatur und Steigerung des Druckes die Dampfdichte  $\Delta$  dem Werte von  $\delta$  näher bringt.

**Physikalisches Verhalten dissoziierter Gase. Effusion.** Läßt man ein im Dissoziationszustande befindliches Gasgemisch aus enger Oeffnung in das Vakuum oder in einen mit einer indifferenten Luftart erfüllten Raum effundieren, so wird, da die Effusionsgeschwindigkeit der Gase mit zunehmender Dichte, also auch mit zunehmendem Molekulargewicht abnimmt, eine teilweise Trennung der Dissoziationsprodukte eintreten, indem das Effusat einen Ueberschuß an Molekülen von geringerem, der Rückstand einen solchen an Molekülen von größerem Gewichte enthalten wird.

Hierauf basierte die von Pe bal<sup>1)</sup> angegebene Versuchsanordnung, durch welche der Nachweis geführt wurde, daß Salmiakdampf seiner geringen Dampfdichte entsprechend größtenteils in Ammoniak und Salzsäuregas dissoziiert sei, und welche in folgender, von Sk r a u p<sup>2)</sup> vereinfachter Form bequem zur Demonstration in der Vorlesung dienen kann. In einem Verbrennungsrohr von 10 bis 12 mm lichter Weite preßt man nahe neben der Mitte Asbest zu einem Stöpsel von etwa 5 mm Dicke zusammen. Darauf legt man in die Mitte des Rohres ein Stück Salmiak und nunmehr in jede der beiden Hälften ein schwach angefeuchtetes Lackmuspapier; vom Asbeststöpsel aus gesehen liegt hinter dem Salmiak ein blaues und auf der anderen Seite des Stöpsels ein rotes. Erhitzt man den Salmiakklumpen mit einem Bunsenbrenner, so tritt alsbald die Farbänderung an den inneren Enden der beiden Papiere ein, zum Beweis, daß das Effusat alkalisch, der Rückstand sauer reagiert. Nach einiger Zeit wird sie wieder rückgängig, weshalb man den Versuch rechtzeitig abbrechen soll.

**Farbe.** Die physikalischen Eigenschaften eines Gemisches zweier Gase liegen zwischen denen der einzelnen Komponenten, während diejenigen einer Verbindung zweier Gase nach vielen Seiten hin, z. B. was

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 123. 199 (1862).

<sup>2)</sup> Exners Repert. d. Phys. 21. 501 (1884).

die Lichtabsorption anlangt, eine tiefgehende Veränderung erfahren. Dissoziation muß also die physikalischen Eigenschaften des Gases denen der Komponenten nähern, und man kann daher häufig aus der Aenderung der physikalischen Eigenschaften eines Gases auf Dissoziation schließen. So sah Deville den farblosen Dampf des Phosphorpentachlorids bei hoher Temperatur deutlich grün werden, was sich durch eine Dissoziation im Sinne der Gleichung



erklärte und mit den Bestimmungen der Dampfdichte im Einklang war. Ein bequem auszuführender Versuch besteht in der Erhitzung eines mit Stickstoffdioxydgas gefüllten Kolbens, der infolge Abkühlung in einer Kältemischung oder durch Beträpfeln mit Aether fast farblos wird und durch schwaches Erhitzen mit einem tief braunroten Dampf erfüllt erscheint, um sich bei wiederholter Abkühlung wieder zu entfärben; hier konnte Salet<sup>1)</sup> sogar quantitativ nachweisen, daß die Färbung mit der Aenderung der Dampfdichte parallel geht und ihre vollständige Erklärung in der Annahme findet, daß Stickstoffdioxyd ein Gemisch der schwach gelblichen Verbindung  $\text{N}_2\text{O}_4$  und des braunroten Gases  $\text{NO}_2$  bilde, und daß letztere Molekulgattung bei Temperatursteigerung auf Kosten der ersteren wachse.

**Spezifische Wärme.** Die spezifische Wärme eines im Dissoziationszustande befindlichen Gases ist abnorm groß; es rührt dies daher, daß die zugeführte Wärme nicht nur zur Temperatursteigerung, sondern auch zur Vergrößerung der unter beträchtlicher Wärmeabsorption verlaufenden Dissoziation verbraucht wird. Man verdankt Berthelot und Ogier derartige Messungen, und zwar wurden dieselben an dem Stickstoffdioxyd<sup>2)</sup> und Essigsäuredampf<sup>3)</sup> ausgeführt. Die Molekularwärme von Stickstoffdioxyd (bezogen auf  $\text{NO}_2 = 46$  g und konstanten Druck) beträgt bei  $0^\circ$  etwa 95,1, bei  $100^\circ$  nur mehr 39,1 und ist bei  $157^\circ$  auf 7,1 gesunken, bei welcher Temperatur die Dissoziation fast vollständig ist, und woselbst wir demgemäß einen Wert der Molekularwärme antreffen, wie er nach der Molekulargröße schätzungsweise zu erwarten war. Aehnlich charakteristisch verhält sich gasförmige Essigsäure, wofür die genannten Forscher bei den darüberstehenden Temperaturen folgende Molekularwärmen  $C_p$  fanden:

$t = 129$	160	200	240	280°
$C_p = 90,1$	76,2	57,0	38,2	28,5 g-cal.

Da der Dissoziationsgrad nicht nur mit der Temperatur, sondern auch mit dem Druck variiert, so ist zu erwarten, daß die spezifische Wärme eines im Dissoziationszustande befindlichen Gases im Gegensatz zu der gar nicht oder vollständig dissoziierter Gase auch mit dem Drucke sich erheblich ändern wird.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 67. 488 (1868).

<sup>2)</sup> Compt. rend. 94. 916; Bull. Soc. chim. 37. 434 (1882).

<sup>3)</sup> Bull. Soc. chim. 38. 60 (1882).

**Wärmeleitung.** Eine nicht uninteressante Anwendung erlaubt die kinetische Theorie auf die Wärmeleitung von im Dissoziationszustande befindlichen Gasen zu machen. Wie wir früher (S. 218) gesehen haben, wird bei idealen Gasen die Wärme im Sinne des Temperaturgefälles infolge des Ausgleiches der mittleren kinetischen Energie der Moleküle transportiert; bei im Dissoziationszustande befindlichen Gasen tritt jedoch noch eine neue Art des Wärmetransportes auf. Bei höherer Temperatur ist nämlich die Dissoziation weiter fortgeschritten als bei niedriger Temperatur; die Folge davon wird sein, daß, wenn infolge der regellosen Wärmebewegung der Moleküle nichtdissoziierte Moleküle in wärmere Teile des Gases gelangen, sie sich teilweise spalten werden; umgekehrt aber wird, wenn die Dissoziationsprodukte an kältere Teile kommen, eine teilweise Rückbildung von nichtdissoziiertem Gase erfolgen. Da nun aber Dissoziation mit Wärmeabsorption, die Rückbildung nichtdissoziierter Moleküle umgekehrt mit Wärmeentwicklung verbunden ist, so wird durch den beschriebenen Vorgang der Wärmeausgleich zwischen verschiedenen temperierten Teilen der Gasmasse befördert, die Wärmeleitung also stark vergrößert werden.

In der Tat konstatierten Magnanini und Malagnini<sup>1)</sup> in Ausführung meines obigen Gedankens, daß die Wärmeleitung von im Dissoziationszustande befindlichem Stickstoffdioxyd mehr als dreimal so groß ist, wie wenn das Gas völlig dissoziiert ist. Es scheint hier eine sehr bemerkenswerte Bestätigung der kinetischen Anschauungsweise vorzuliegen.

Die Wärmemenge, welche in Gestalt von Dissoziationswärme bei teilweise dissoziierten Gasen transportiert wird, ist bekannt, wenn man die Mengen dissoziierter und nichtdissoziierter Moleküle berechnet, die durch einen senkrecht zum Temperaturgefälle gelegten Querschnitt des Gases wandern; denn die gesuchte Wärmemenge ergibt sich aus dem Ueberschusse der Menge nichtdissoziierter Moleküle, die in der Zeiteinheit dem Temperaturgefälle entgegenwandern, über diejenige Menge nichtdissoziierter Moleküle, die im Sinne des Temperaturgefälles durch den Querschnitt fliegen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Nuovo Cim. 6. 352 (1897); ferner Magnanini u. Zunino, Mem. Accad. Modena [3] 2. (1899). Daß man in der Bestimmung der Wärmeleitung von Gasen ein Mittel besitzt, um Dissoziation bei sehr hohen, der Messung sonst kaum zugänglichen Temperaturen nachzuweisen, hat R. Goldschmidt gezeigt (Sur les rapports entre la dissociation et la conductibilité thermique des gaz; Thèse, Brüssel 1902). Neuerdings hat Langmuir die Dissoziation des Wasserstoffgases in der unmittelbaren Nachbarschaft hoch erhitzten Wolframdrahtes nachgewiesen; wegen der Berechnung derartiger Messungen und der betreffenden Literatur vgl. T. Isnardi, Zeitschr. f. Elektrochem. 21. 405 (1916).

<sup>2)</sup> Die quantitative Berechnung des Einflusses der Dissoziation auf die Wärmeleitung vom Standpunkt der kinetischen Gastheorie und überhaupt die Theorie obiger und verwandter Erscheinungen findet sich bei Nernst, Jubelband Boltzmann, S. 904 (1904). — Eine Anwendung der Messung der Wärmeleitung zur Ermittlung der verschiedenen Dissoziationsstufen des Schwefels hat Stafford (Zeitschr. physik. Chem. 77. 66 [1911]) durchgeführt.

**Dissoziationszustand.** Die in diesem Kapitel mitgeteilten Erfahrungen lehren, daß man den idealen Gaszustand entweder bei gar nicht oder bei vollständig dissoziierten Gasen antrifft; im ersteren Falle haben wir ein einheitliches Gas, im letzteren ein Gasgemisch vor uns, dessen Eigenschaften durch Superposition derer seiner Komponenten entstehen. Ungültig werden die Gasgesetze nur bei *teilweise dissoziierten* Gasen, bei denen Aenderungen des Druckes und der Temperatur mit einer Aenderung des Molekularzustandes verbunden sind, wodurch das Verhalten des Gases sowohl bezüglich Kompressibilität und Wärmeausdehnung, wie auch bezüglich aller anderen physikalischen Eigenschaften ein abnormes wird. Dies Uebergangsstadium vom normalen Verhalten eines einheitlichen Gases zum wiederum normalen Verhalten eines Gasgemisches bezeichnen wir als den **Dissoziationszustand**. Die Gesetze des Dissoziationszustandes werden wir in der „Verwandtschaftslehre“ kennen lernen; hier sei zum Schluß nur noch auf die rein experimentelle Tatsache hingewiesen, daß die mit *A v o g a d r o s* Regel in scheinbarem Widerspruch befindlichen Dampfdichten in sehr bemerkenswerter Weise von Unregelmäßigkeiten des gesamten physikalischen Verhaltens begleitet werden, wodurch die eingangs mitgeteilte Deutung jenes Widerspruchs außerordentlich an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

## VIII. Kapitel.

### Die elektrolytische Dissoziation.

**Dissoziation in Lösungen.** Den abnormen Dampfdichten sind, wie schon S. 309 angedeutet, abnorme Größen des osmotischen Druckes verdünnter Lösungen, die man in vielen Fällen beobachtet hat, vollständig an die Seite zu stellen; es liegt also sehr nahe, dieselben im Sinne der von *v a n't H o f f* verallgemeinerten *A v o g a d r o s*chen Regel (S. 161) in der entsprechenden Weise, nämlich als durch einen abnormen Molekularzustand erzeugt, zu deuten, eine Annahme, die durch die Tatsache beinahe zur Gewißheit wird, daß man bisher fast alle Fälle von Dissoziation, die man bei Gasen angetroffen hatte, auch dann beobachtete, wenn man das Gas bei einer ungefähr gleichen Temperatur in einem geeigneten Lösungsmittel untersuchte; man fand also sehr häufig die abnorme Dampfdichte eines Stoffes in einem abnormen Wert seines osmotischen Druckes wieder.

Es möge ein in Lösung befindliches Molekül in  $n$  neue (kleinere) Molekülarten zerfallen, die aus einem oder mehreren Atomen bestehen, untereinander gleichartig oder verschieden sein können. Bedeutet dann  $t_0$  die Gefrierpunktserniedrigung (oder eine sonstige dem osmotischen Druck proportionale Größe, z. B. Dampfdruckerniedrigung, Siedepunkterhöhung usw.), wie sie sich aus dem Molekulargehalte der betreffenden Lösung unter der Annahme berechnen würde, daß die gelöste Substanz gar nicht dissoziiert sei, und bedeutet demgemäß  $n t_0$  die Gefrierpunkts-

erniedrigung, welche einer völligen Dissoziation entsprechen würde, so muß die tatsächlich beobachtete  $t$  zwischen diesen Grenzwerten liegen. Dem gesuchten Dissoziationsgrad  $\alpha$  entspricht eine Zunahme der Molekülzahl im Verhältnis  $1 : [1 + (n - 1) \alpha]$ ; es muß also

$$1 + (n - 1) \alpha = \frac{t}{t_0}$$

sein, und es folgt hieraus

$$\alpha = \frac{t - t_0}{(n - 1) t_0}.$$

Die zahlreichen Experimentaluntersuchungen, welche wir neben R a o u l t in erster Linie B e c k m a n n <sup>1)</sup> und E y k m a n <sup>2)</sup> verdanken, haben nun zu dem Resultate geführt, daß der Fall, daß eine Substanz nicht aus einheitlichen Molekülen besteht, sondern im Dissoziationszustande sich befindet, bei Lösungen sehr häufig ist. So bilden die organischen Säuren in Benzollösung Doppelmoleküle, ähnlich wie im Gaszustande, die bei weiterer Verdünnung der Lösung sich spalten. Chloralhydrat zerfällt in Eisessig gelöst (wie im Gaszustande) teilweise in Chloral und Wasser, wie aus folgenden Zahlen zu schließen ist:

$m$	$t$	$\alpha$
0,266	0,095	0,52
1,179	0,385	0,38
2,447	0,755	0,31
4,900	1,450	0,25

$m$  bedeutet die Anzahl  $g$  gelösten Chloralhydrats auf 100 g Eisessig; die Gefrierpunktserniedrigung  $t_0$ , welche man bei normalem Verhalten des Chloralhydrats finden würde, berechnet sich nach dem früheren (S. 158) aus der Formel

$$t_0 = 39 \frac{m}{165,5},$$

worin 39 die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Eisessigs und 165,5 das Molekulargewicht des nichtdissoziierten Chloralhydrats darstellt. In der dritten Kolonne vorstehender Tabelle befindet sich der Dissoziationsgrad, wie er sich aus der Formel

$$\alpha = \frac{t - t_0}{t_0}$$

berechnet; man sieht, daß derselbe mit zunehmender Konzentration kleiner wird und mit abnehmender Konzentration gegen eins konvergiert; bei großen Konzentrationen würde sich das Verhalten der Lösung also dem

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 2. 715 (1888) u. 6. 437 (1890).

<sup>2)</sup> Ibid. 4. 497 (1889).



einer idealen nähern (wenn nicht an sich schon hohe Konzentration unabhängig von Dissoziation gewisse Störungen erzeugen würde), und bei großen Verdünnungen erhielten wir ein den Gesetzen der idealen Lösungen vollkommen gehorchendes Gemisch zweier Stoffe (Wasser und Chloral), während dazwischen der Dissoziationszustand liegt.

**Wässrige Lösungen.** Es war eine höchst auffallende Tatsache, daß abnorme Werte des osmotischen Druckes besonders häufig bei den wässrigen Lösungen anzutreffen waren; alle Methoden des osmotischen Druckes führten nämlich mit quantitativer Uebereinstimmung zu dem Resultate, daß er für Salze, Säuren und Basen in wässriger Lösung größer ist, als er sich aus der im Gaszustande oder in anderen Lösungsmitteln bestimmten Molekulargröße dieser Stoffe berechnet. Soll also das Avogadro-van't Hoff'sche Gesetz auch hier aufrechterhalten werden, so gelangt man zu dem Schlusse, daß diese Stoffe in Wasser gelöst sich in einem anderen Molekularzustande befinden, und zwar mehr oder weniger vollständig dissoziiert sein müssen.

Allein die Beantwortung der Frage, welches die Dissoziationsprodukte seien, bietet hier zunächst Schwierigkeit. Ein Stoff, wie Chlorwasserstoff z. B., besitzt als Gas unzweifelhaft die Molekulargröße, welche der Formel HCl entspricht; da er aber in wässriger Lösung fast doppelt so große Gefrierpunktserniedrigung aufweist, als der gleichen Molekulargröße entsprechen würde, so muß bei der Auflösung das ursprüngliche Molekül in zwei neue gespalten sein, oder es muß sich HCl in H und Cl dissoziieren. Beides sind aber Dissoziationsprodukte, die wir in merklichen Konzentrationen nirgends anders nachweisen können; Wasserstoff und Chlor sind uns beide bei gewöhnlicher Temperatur nur als  $H_2$  und  $Cl_2$  bekannt, und beim Kochen wässriger Salzsäure entweicht wohl HCl, aber kein freier Wasserstoff oder freies Chlor. Es bietet also die Annahme einer derartigen Dissoziation beim ersten Anblick des Unwahrscheinlichen genug, und man hätte sich kaum zu ihr verstanden, wäre nicht von einer ganz anderen Seite her die gleiche Annahme als notwendig erwiesen und gleichzeitig näherer Aufschluß über die Natur der Dissoziationsprodukte der Salze, Säuren und Basen in wässriger Lösung erbracht worden.

Bei den Salzen könnte man zunächst an eine Spaltung in Säure und Basis denken und so die ungewöhnliche Größe ihres osmotischen Druckes erklären. Tatsächlich werden wir diese sogenannte „hydrolytische Dissoziation“ (Buch III, Kap. 4) kennen lernen; von vielen weiteren Gründen abgesehen, die gegen einen solchen Erklärungsversuch sprechen, ließe eine solche Annahme uns gänzlich bei Säuren und Basen im Stiche, die ebenfalls abnorme Werte des osmotischen Druckes aufweisen. Wir sind also gezwungen, nach einer anderen Erklärung zu suchen.

Da fällt nun auf, daß gerade diejenigen Stoffe, und nur diese, welche in wässriger Lösung den galvanischen Strom zu leiten vermögen, d. h. die Elektrolyte, unter einem bedeutend höheren osmotischen

Drucke stehen, als er sich aus ihrem Molekulargewichte im Gaszustande und ihrer Konzentration berechnet, und daß zweitens die gleichen Stoffe in anderen Lösungsmitteln gelöst mit der Fähigkeit, die Elektrizität in merklichem Grade zu leiten, auch jenes abnorme Verhalten verlieren. Es drängt sich also bereits als wahrscheinlich auf, daß, wenn jene Dissoziation tatsächlich stattfindet, sie mit der Elektrizitätsleitung der Elektrolyte in enger Beziehung steht.

**Elektrolytische Stromleitung.** Versuchen wir also, von der elektrolytischen Stromleitung uns ein Bild zu verschaffen. Erfahrungstatsache ist, daß sie, im Gegensatze zu der metallischen Leitung der Elektrizität, mit einem Transporte von Materie verbunden und daß der Uebertritt des galvanischen Stromes aus dem Metalle der Elektrode in die Lösung je nach Umständen von einer Auflösung des Metalles oder von einer Abscheidung von in der Lösung befindlichen Stoffen an der Elektrode begleitet ist.

Bringen wir nun z. B. gasförmigen Chlorwasserstoff zwischen zwei mit einer galvanischen Batterie verbundene Platinelektroden, so findet keine wahrnehmbare Elektrizitätsleitung statt, auch kaum, wenn wir sehr reines Wasser dazwischen tun; wohl aber vermag die Elektrizität in verhältnismäßig leichter Weise überzutreten, wenn die Elektroden in mit Chlorwasserstoff versetztes Wasser eintauchen. Jedenfalls ist der Annahme, daß die Salzsäure im Wasser gelöst sich in einem anderen Molekularzustand befindet wie als Gas, der Umstand günstig, daß dieser Stoff dort den galvanischen Strom zu leiten vermag, hier aber nicht. Bei dem Versuch, uns hiervon an der Hand bestimmter Vorstellungen Rechenschaft zu geben, erscheint folgende Auffassung durch Anschaulichkeit und Einfachheit gleich ausgezeichnet.

Wenn der Strom die Lösung passiert, so scheidet sich dort, wo die positive Elektrizität eintritt, an der Anode, freies Chlor, dort, wo sie austritt, an der Kathode, freier Wasserstoff aus; es wandert also der eine Bestandteil des Elektrolyten in Richtung des Stromes, der andere in entgegengesetzter Richtung. Das erklärt sich am einfachsten dadurch, daß wir den Elektrolyten als aus polar verschiedenen Teilen, d. h. aus elektrisch positiv und negativ geladenen Molekülen, die wir mit einem von Faraday in die Wissenschaft eingeführten Ausdrucke als „Ionen“ bezeichnen wollen, bestehend annehmen. Der galvanische Strom kommt also nach dieser Anschauung in der Lösung dadurch zustande, daß die positiv geladenen Ionen, die „Kationen“, in Richtung desselben und die negativ geladenen Ionen, die „Anionen“, in entgegengesetzter Richtung wandern; der Uebertritt der positiven Elektrizität aus der Elektrode in die Lösung ist demgemäß mit einer Abscheidung des Anions und der Uebertritt der positiven Elektrizität aus der Lösung zur Elektrode mit einer Abscheidung des Kations verbunden.

Die Fähigkeit gelöster Stoffe, den galvanischen Strom zu leiten, setzt

also eine polare Spaltung, einen Zerfall in positiv und in negativ geladene Moleküle voraus, welchen wir „elektrolytische Dissoziation“ nennen wollen<sup>1)</sup>. Der Zerfall braucht natürlich kein vollständiger zu sein, sondern neben den elektrolytisch dissoziierten Molekülen können auch noch unzersetzte, elektrisch neutrale in der Lösung sich befinden.

Nur die ersteren sind für die Stromleitung maßgebend und man übersieht sofort, daß unter sonst gleichen Umständen eine Lösung um so größere elektrische Leitfähigkeit, um so geringeren Widerstand besitzen wird, je größer der elektrolytisch dissoziierte Bruchteil des in Lösung befindlichen Stoffes ist. Rohrzucker in Wasser gelöst leitet die Elektrizität nicht nachweisbar; er muß deshalb völlig oder wenigstens fast völlig aus nicht gespaltenen, elektrisch neutralen Molekülen bestehen; Salzsäure ist ein guter Leiter der Elektrizität, und es muß deshalb bei vom Wasser absorbiertem Chlorwasserstoffgas die elektrolytische Dissoziation einen verhältnismäßig hohen Grad erreicht haben.

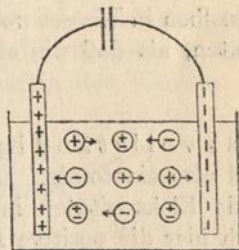
Auf Grund obiger Annahmen wollen wir nun versuchen, uns ein Bild von dem Mechanismus der elektrolytischen Leitung zu machen. Es befinde sich zwischen zwei Platinplatten (Fig. 35) wässrige Salzsäure, um bei obigem Beispiele stehen zu bleiben; die beiden Elektroden seien mit einer Elektrizitätsquelle, z. B. mit den beiden Polen einer galvanischen Batterie verbunden. Die erste Folge hiervon ist, daß die mit dem positiven Pole leitend verbundene Platinplatte sich +, die andere — lädt.

Infolge dieser Anhäufung freier Elektrizität auf den Elektroden wird nun auf die mit freier Elektrizität geladenen Ionen der Lösung eine elektrostatische Anziehung und Abstoßung ausgeübt, und zwar werden die positiven Ionen von der negativen Elektrizität der Kathode angezogen und von der positiven der Anode abgestoßen, so daß eine Kraft im Sinne der beigezeichneten Pfeile resultiert. Das Umgekehrte ist für die negativen Ionen der Fall, und es resultiert hier eine Kraft von entgegengesetzter Richtung. Auf die elektrisch neutralen Moleküle wird eine derartige Kraft nicht ausgeübt.

Infolge dieses von der elektrischen Anziehung und Abstoßung ausgeübten Zuges erfolgt nun eine Verschiebung der freien Ionen im Lösungsmittel, und zwar wandern die positiven Ionen von der Anode zur Kathode und die negativen in entgegengesetzter Richtung. Diese Wanderung der Ionen repräsentiert uns das, was wir einen galvanischen Strom in einem Elektrolyten nennen.

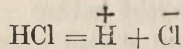
**Die freien Ionen.** Es erübrigt nun, die stoffliche Beschaffenheit der Ionen und elektrisch neutralen Moleküle zu bestimmen; bei der Elektro-

Fig. 35.



<sup>1)</sup> Der in neuerer Zeit zuweilen dafür benutzte Ausdruck „Ionisation“ dürfte besser für die in Gasen durch Energiezufuhr (Röntgenstrahlen u. dgl.) hervorgerufene vorübergehende Leitfähigkeit der Luftionen reserviert bleiben; vgl. dazu Kap. 10 dieses Buches.

lyse von Salzsäure scheidet sich an der Kathode freier Wasserstoff, an der Anode freies Chlor aus; ersterer muß also positiv, letzteres negativ geladen sein. Wir sind so zu dem Ergebnis gelangt, daß in Wasser gelöster Chlorwasserstoff in positiv geladene Wasserstoffionen und negativ geladene Chlorionen dissoziiert sein muß; als elektrisch neutral haben wir offenbar das unzersetzte HCl-Molekül anzusehen. Die entsprechenden Schlußfolgerungen sind natürlich auf andere Elektrolyte zu übertragen. Zur Molekulargröße der Ionen und zum Grade der elektrolytischen Dissoziation gelangen wir nunmehr leicht mit Hilfe der im vorigen Kapitel entwickelten Prinzipien. In verdünnter Lösung ist der osmotische Druck des gelösten Chlorwasserstoffs, wie sich in quantitativer Uebereinstimmung auf verschiedenen Wegen ergab, doppelt so groß, als der Molekulargröße dieses Gases entspricht, d. h. es müssen bei der Auflösung eines Moleküls desselben in Wasser zwei neue entstehen. Dies läßt sich nun nicht anders deuten, als daß die elektrolytische Dissoziation



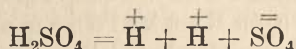
fast vollständig vor sich gegangen ist. Die Ionen der Salzsäure sind also einatomig. Da außerdem bei jeder Scheidung von Elektrizität beide Elektrizitäten in äquivalenter Menge entstehen müssen, so muß auch hier die positive Ladung des Wasserstoffs ebenso groß sein wie die negative des Chlors; ein Atom Wasserstoff und ein Atom Chlorsind elektrisch äquivalent. Hieraus ergibt sich eine wichtige Folgerung. Passiert eine bestimmte Elektrizitätsmenge unsere elektrolytische Zelle, so müssen elektrisch äquivalente Mengen der Ionen an den beiden Elektroden zur Ausscheidung gelangen, weil andernfalls eine ungeheure Anhäufung freier Elektrizität innerhalb des Stromkreises stattfinden würde, was unmöglich ist. Es muß also Wasserstoff und Chlor in elektrisch oder, was dasselbe ist, in chemisch äquivalenter Menge an den Elektroden in Freiheit gesetzt werden. Schalten wir in den gleichen Stromkreis etwa eine mit Bromwasserstoffsäure gefüllte Zelle, so wird an den Kathoden der beiden elektrolytischen Zellen die gleiche Wasserstoffmenge, also an den Anoden eine äquivalente Menge von Chlor und Brom in Freiheit gesetzt, und ganz allgemein können wir sagen, daß von der gleichen Strommenge aus den verschiedensten Lösungen chemisch äquivalente Mengen der verschiedenen Ionen in Freiheit gesetzt werden müssen.

Dies Resultat bestätigt die Erfahrung nun bekanntlich in vollem Maße; es ist ja nichts anderes als das von Faraday aufgestellte und experimentell auf das genaueste geprüfte Grundgesetz der Elektrolyse.

Diejenigen Ionen, welche mit der gleichen Menge von Elektrizität geladen sind, wie das Wasserstoff- oder Chlorion, nennen wir einwertige; Ionen, die mit der doppelten, dreifachen usw. Elektrizitätsmenge behaftet sind, nennen wir demgemäß zwei-, dreiwertige usw.

Schwefelsäure z. B. weist in sehr verdünnter Lösung einen osmotischen Druck auf, der dreimal so groß ist, als ihrer Konzentration und der

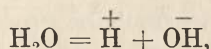
Molekularformel  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entspricht; es läßt sich dies nicht anders deuten, als daß unter diesen Umständen aus einem Molekül drei neue entstanden sind, daß also die Dissoziation im Sinne der Gleichung



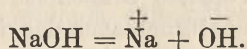
fast vollständig vor sich gegangen ist. Das negative Ion  $\text{SO}_4$  muß ebenso stark elektrisch geladen sein wie die positiven Ionen zusammen, d. h. mit der doppelten Elektrizitätsmenge, wie ein Wasserstoffion; wir deuten dies durch zwei darübersetzte Striche an ( $\overset{=}{\text{SO}_4}$ ).

Wir bezeichnen demgemäß das  $\text{SO}_4$ -Ion als ein zweiwertiges, und die Schwefelsäure als *zweibasisch*, wie wir allgemein eine Säure, deren Molekül bei vollständiger Dissoziation  $n$  Wasserstoffionen liefert, *n-basisch* nennen.

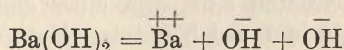
Ein einwertiges Ion ist auch das Hydroxylion  $\text{OH}$ , welches negativ geladen ist; es entsteht bei der unter gewöhnlichen Umständen allerdings nur äußerst geringfügigen elektrolytischen Dissoziation des Wassers



sowie bei der Dissoziation der Basen, z. B. des Natrons

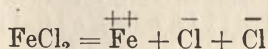


Basen, deren Molekül bei der Ionenspaltung nur ein Hydroxylion liefert, wie die obige, nennen wir entsprechend *einsäurig*; Basen, die wie Baryumhydroxyd

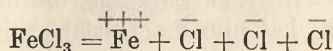


zwei Hydroxylionen entstehen lassen, nennen wir demgemäß *zweisäurig* usw.

Sehr beachtenswert ist die Tatsache, daß das gleiche Ion mit verschiedenen Ladungen in der Lösung vorkommen kann. So ist das Eisenion, wenn es durch Dissoziation des Ferrochlorids



entstanden ist, *zweiwertig*, und wenn es durch Dissoziation des Ferrichlorids



entstanden ist, *dreiwertig*. Es ist also die elektrische Wertigkeit keine konstante Eigenschaft eines Elementes, sondern kann in einzelnen Fällen sprungweise wechseln.

**Bestimmung des Grades der elektrolytischen Dissoziation.** Außer der Beschaffenheit der Ionen ist ferner die Beantwortung der Frage wichtig, wie weit der Zerfall der elektrisch neutralen Moleküle in der Lösung vor sich gegangen ist. Die Kenntnis des Dissoziationszustandes eines Elektrolyten ist deshalb von

größter Bedeutung, weil von dem Grade der elektrolytischen Dissoziation auch noch viele andere Eigenschaften außer Leitungsvermögen und osmotischem Druck, insbesondere die Beteiligung des gelösten Stoffes an chemischen Reaktionen, abhängen, von welchem letzteren Punkte in der „Verwandtschaftslehre“ ausführlich die Rede sein wird. Den Grad der Dissoziation, nämlich den Wert des Dissoziationskoeffizienten, worunter wir das Verhältnis der Anzahl dissoziierter Moleküle zur Gesamtzahl verstehen, können wir nunmehr leicht auf zwei voneinander unabhängigen Wegen ermitteln, nämlich aus dem osmotischen Drucke und aus der Leitfähigkeit.

Die erste Methode ist natürlich in genau der gleichen Weise zu handhaben, wie bei Bestimmung der gewöhnlichen (d. h. der nicht elektrolytischen) Dissoziation, in Lösungen (S. 410). Bedeutet also  $P_0$  den osmotischen Druck, wie er sich nach den Gasgesetzen ohne Berücksichtigung der Dissoziation berechnet, und  $P$  den wirklich beobachteten, so wird

$$1 + (n - 1) \alpha = \frac{P}{P_0}; \quad \alpha = \frac{P - P_0}{(n - 1) P_0},$$

worin  $\alpha$  den Grad der elektrolytischen Dissoziation und  $n$  die Zahl der Ionen, in die ein Molekül sich spaltet, bezeichnet. Statt des Verhältnisses der osmotischen Drucke kann natürlich auch das der ihnen proportionalen Gefrierpunkts- oder Dampfspannungserniedrigungen gesetzt werden.

Einen zweiten Weg liefert die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, die sich einfach und genau nach der von F. Kohlrausch angegebenen Methode ausführen läßt; von einer eingehenden Beschreibung<sup>1)</sup> dieser im Laboratorium viel benutzten Methode kann hier wohl abgesehen werden; zur Orientierung sei nur bemerkt, daß diese Methode auf Anwendung der Wheatstoneschen Brückenkombination beruht, nur daß anstatt mit konstantem Strom mit von einem Induktor gelieferten Wechselströmen operiert wird, um dem störenden Einfluß der Polarisierung zu begegnen, und daß als Stromindikator anstatt eines Galvanometers das auf Wechselströme empfindlich reagierende Telephon benutzt wird.

Als Einheit der Leitfähigkeit dient neuerdings allgemein diejenige eines Körpers, von dem eine Säule von 1 cm Länge und 1 cm<sup>2</sup> Querschnitt den Widerstand 1 Ohm besitzt. Eine Substanz, die dergestalt untersucht den Widerstand  $w$  besitzt, hat also die Leitfähigkeit  $\kappa$ :

$$\kappa = \frac{1}{w}.$$

Die Leitfähigkeit eines Elektrolyts, dividiert durch die Konzentration  $\eta$  (= Anzahl g-Aequivalente im cm<sup>3</sup>), bezeichnet man als molekulare Leitfähigkeit  $\Lambda$ :

<sup>1)</sup> Eine solche findet sich bei F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik, 9. Aufl., S. 409; vgl. ferner z. B. Ostwald u. Luther, Physiko-chem. Messungen, Leipzig 1902, S. 395 und besonders Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1916 bei Teubner.

$$\Lambda = \frac{\kappa}{\eta}.$$

Früher wählte man als Einheit der Leitfähigkeit diejenige des Quecksilbers bei 0°; da sie im obigen Maße 10 630 beträgt, so wird die auf Quecksilber bezogene Leitfähigkeit

$$k = \frac{\kappa}{10630}.$$

Die molekulare Leitfähigkeit  $\lambda$  definierte man bis vor kurzem

$$\lambda = \frac{k}{c},$$

worin  $c = 1000 \eta$ , d. h. den Normalgehalt bedeutet.

Die Leitfähigkeit ist nun nach den Betrachtungen von S. 412 ff. der Anzahl der freien Ionen, d. h. dem Produkt  $\alpha \eta$  proportional, und die molekulare Leitfähigkeit ist demgemäß dem Dissoziationsgrad  $\alpha$  selber direkt proportional, d. h. wir können setzen

$$\Lambda = K \alpha,$$

wenn wir mit  $K$  einen Proportionalitätsfaktor bezeichnen. Bei sehr großen Verdünnungen wird nun aber die elektrolytische Dissoziation vollständig, d. h. es wird hier  $\alpha = 1$ ; bezeichnen wir mit  $\Lambda_\infty$  das bei hinreichend großen Verdünnungen bestimmte molekulare Leitungsvermögen, so folgt einfach

$$\Lambda_\infty = K \quad \text{und} \quad \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}.$$

Die folgende Tabelle enthält die von Kohlrausch<sup>1)</sup> für das molekulare Leitungsvermögen verdünnter Chlorkaliumlösungen bei 18° gefundenen Zahlen:

## KCl

$c = 1000 \eta$	$\Lambda$	$\alpha$	$c = 1000 \eta$	$\Lambda$	$\alpha$
1,0	98,2	0,748	0,005	124,6	0,950
0,5	102,3	0,780	0,001	127,6	0,973
0,1	111,9	0,853	0,0005	128,3	0,978
0,03	118,3	0,902	0,0001	129,5	0,987
0,01	122,5	0,934	$\frac{1}{\infty}$	131,2	1,000

$$\Lambda_\infty = 131,2.$$

Es sei schon hier bemerkt, daß die Aenderung des Leitungsvermögens mit der Konzentration etwa von  $c = 0,1$  abwärts bei allen aus einwertigen Radikalen kombinierten Salzen sehr nahe die gleiche ist, d. h. daß dieselben in äquivalenten Lösungen nahe gleich stark dissoziiert sind; es können daher die Werte von  $\alpha$  obiger Tabelle zur Berechnung des Dissoziationsgrades aller dieser Salze (z. B. NaCl, LiNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> usw.) dienen.

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 26. 161 (1885); Leitvermögen usw. S. 159.

Die Kombination der beiden Methoden zur Bestimmung von  $\alpha$  liefert

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} = \frac{P - P_0}{(n-1)P_0},$$

das von Arrhenius<sup>1)</sup> in seiner Arbeit, in der zum ersten Male die Hypothese der elektrolytischen Dissoziation klar entwickelt wurde, aufgestellte Gesetz, welches die anomalen Werte des osmotischen Druckes von Elektrolyten und die Aenderung des Leitungsvermögens mit der Konzentration miteinander verknüpft. Es hat sich dies Gesetz sowohl bei der ersten Berechnung des vorliegenden Beobachtungsmaterials durch Arrhenius, sowie besonders bei der späteren genaueren experimentellen Prüfung<sup>2)</sup> gut bestätigt. Zum Belege mag folgende Tabelle dienen,

Substanz	n	c	1 + (n - 1) α		
			I	II	III
Rohrzucker . . . . .	0	0,3	1,00	1,08	1,00
CH <sub>3</sub> COOH . . . . .	2	0,33	—	1,04	1,01
KCl . . . . .	2	0,14	1,81	1,93	1,86
LiCl . . . . .	2	0,13	1,92	1,94	1,84
MgSO <sub>4</sub> . . . . .	2	0,38	1,25	1,20	1,35
CaN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . . .	3	0,18	2,48	2,47	2,46
SrCl <sub>2</sub> . . . . .	3	0,18	2,69	2,52	2,51
K <sub>4</sub> FeCy <sub>6</sub> . . . . .	5	0,356	3,09	—	3,07

in welcher die Werte von  $1 + (n - 1) \alpha$ , d. h. des Faktors, der angibt, in welchem Verhältnis die Molekülzahl durch die Dissoziation vergrößert ist, verzeichnet sind, und zwar unter I, wie er nach der plasmolytischen Methode (S. 140), unter II, wie er nach der Gefrierpunktmethode, unter III, wie er nach der Methode der Leitfähigkeit sich ergeben hat.

**Hittorfs Ueberführungszahlen und Kohlrauschs Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen.** Kehren wir zur Betrachtung des Mechanismus der galvanischen Stromleitung zurück, so entsteht zunächst die Frage, mit welcher Geschwindigkeit bei gegebener Klemmspannung (Potentialdifferenz) der Elektroden und Dimensionen der elektrolytischen Zelle die Ionen im Lösungsmittel sich verschieben. Die Größe der auf die Ionen wirkenden und von den Ladungen der Elektroden herrührenden Kraft ist unter gleichen äußeren Umständen offenbar für alle einwertigen Ionen gleich groß, und zwar ist der auf die positiven Ionen in der Richtung des Stromes ausgeübte Zug ebenso groß wie der auf die negativen in der entgegengesetzten Richtung ausgeübte Zug; für  $n$ -wertige Ionen ist die treibende Kraft natürlich die  $n$ -fache.

Wohl aber wird der Reibungswiderstand der verschiedenen Ionen ihrer verschiedenen Beschaffenheit entsprechend variieren. Wir

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 1. 631 (1887).

<sup>2)</sup> Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. 2. 491 (1888); van't Hoff und Reicher, ibid. 3. 198 (1889).



können mit großer Wahrscheinlichkeit vorhersagen, daß dieser Reibungswiderstand außerordentlich groß sein wird; denn wenn wir beachten, wie langsam sich ein feiner in Wasser suspendierter Niederschlag zu Boden setzt und wie dies um so länger dauert, je feiner der Niederschlag ist, so werden so außerordentlich kleine Partikelchen, wie es die Ionen sind, offenbar nur unter dem Einflusse enorm großer Kräfte im Lösungsmittel sich mit merkbarer Geschwindigkeit verschieben. Unter dieser Voraussetzung aber (die sich später vollkommen bewahrheiten wird) können wir die Ionen als Massenpunkte mit sehr großer Reibung (S. 15) auffassen und demgemäß ihre Geschwindigkeit proportional der auf sie wirkenden Kraft setzen. Da nun ferner die Stromintensität der Geschwindigkeit, mit der die Ionen im Lösungsmittel sich verschieben, proportional ist, so folgt hieraus Proportionalität zwischen elektromotorischer Kraft und Stromintensität, d. h. das Ohmsche Gesetz.

Wie Gleichung (7) S. 16 lehrt, sind im ersten Augenblick Kraft und Geschwindigkeit nicht proportional; doch entzieht sich wegen der Größe der Reibung dies Anfangsstadium dem experimentellen Nachweis; vgl. hierzu C o h n, Wied. Ann. 38. 217 (1889).

Wir verstehen nun unter Reibungswiderstand diejenige Kraft (ausgedrückt z. B. in Kilogrammgewicht), welche auf ein  $g$ -Ion (Molekulargewicht des Ions, ausgedrückt in Grammen) wirken muß, damit es sich mit einer Geschwindigkeit von 1 cm pro Sekunde gegen das Lösungsmittel verschiebt, und unter Beweglichkeit oder Wanderungsgeschwindigkeit den reziproken Wert jener Kraft, d. h. die Geschwindigkeit, mit welcher ein  $g$ -Ion unter dem Einflusse eines Zuges = 1 (z. B. eines kg-Gewichtes) sich verschiebt. Betrachten wir der Einfachheit willen einen binären, aus zwei einwertigen Ionen kombinierten Elektrolyten, und denken wir uns durch die elektrolytische Zelle die Elektrizitätsmenge  $E$  hindurchgeschickt, so erfolgt der Transport derselben in der Weise, daß die positiven Ionen in Richtung des Stromes und die negativen in der entgegengesetzten Richtung im Lösungsmittel sich verschieben, und es muß, wenn wir durch die elektrolytische Zelle an beliebiger Stelle einen zur Stromrichtung senkrechten Querschnitt legen, die von den positiven Ionen in Richtung des Stromes plus der von den negativen Ionen in entgegengesetzter Richtung mitgeführte Elektrizität gleich  $E$  sein.

Bezeichnen wir mit  $U$  und  $V$  die Beweglichkeiten der positiven und negativen Ionen, so werden sich ihre Geschwindigkeiten, da sie in jedem Augenblicke während des Durchganges von Elektrizität unter dem Einflusse gleicher Kräfte stehen, wie die Beweglichkeiten verhalten; also erfolgt der Transport der Elektrizitätsmenge  $E$  in der Weise, daß durch einen beliebigen Querschnitt des Elektrolyten

$$E \frac{U}{U + V} \text{ positive Ionen}$$

in der Richtung des Stromes und

$$E \frac{V}{U + V} \text{ negative Ionen}$$

in der entgegengesetzten wandern. Nun scheiden sich an der Kathode  $E$  Aequivalente positiver Elektrizität in Gestalt positiver Ionen aus, die aus der Lösung verschwinden, indem sie (natürlich elektrisch neutral) als Gas entweichen oder als Metall sich auf der Elektrode niederschlagen;  $E \frac{U}{U + V}$  sind durch Ionenwanderung hinzugekommen; also müssen wir nach Beendigung des Versuches bei der in der Nähe der Kathode befindlichen Lösung eine Konzentrationsabnahme vorfinden, welche einer Entziehung von  $E \frac{V}{U + V}$  der Kationen oder, da nach obigem die gleiche Menge negativer Ionen durch Wanderung hinweggeführt ist, von  $E \frac{V}{U + V}$  Aequivalenten des Elektrolyten entspricht. In ganz analoger Weise ergibt sich, daß die Flüssigkeit in der Nähe der Anode um  $E \frac{U}{U + V}$  Aequivalente des Elektrolyten ärmer geworden sein muß.

Es kommt nun häufig der Fall vor, daß die ausgeschiedene Menge von Anion oder Kation sekundär auf die Lösung oder das Metall der Elektrode einwirkt. Elektrolysieren wir Chlorkalium, so bleibt das von der durch die Zelle hindurchgeschickten Elektrizitätsmenge  $E$  niedergeschlagene Kalium nicht auf der Kathode haften, sondern reagiert in der bekannten Weise (Bildung von Kaliumhydroxyd unter Entwicklung von Wasserstoff) auf das Lösungsmittel; elektrolysieren wir Silbernitrat zwischen Silberelektroden, so entweichen nicht die an der Anode in Freiheit gesetzten  $E$  Aequivalente  $\text{NO}_3$ , sondern reagieren auf das Metall der Elektrode, um die entsprechende Menge von Silbernitrat zu bilden usw. Hierdurch werden natürlich die Konzentrationsänderungen an den Elektroden in entsprechender, aber für jeden einzelnen Fall leicht zu berechnender Weise geändert.

Das eingehende Studium dieser durch die Wanderung der Ionen bedingten Konzentrationsänderungen, sowie ihre theoretische Deutung in dem oben mitgeteilten Sinne verdankt man *Hittorf*<sup>1)</sup>, dessen Arbeiten für die Auffassung der Elektrolyse wie für die Theorie der Lösungen überhaupt von grundlegender Bedeutung geworden sind. Mit *Hittorf* bezeichnen wir die durch das Experiment direkt bestimmbaren Verhältniszahlen

$$n = \frac{U}{U + V} \text{ und } 1 - n = \frac{V}{U + V}$$

als „Ueberführungszahlen des Kations und Anions“. — In praxi kann man mit Hilfe von Bestimmungen der Ueberführungszahl häufig die Frage nach der Natur der Ionen entscheiden, insbesondere wenn es sich um kompliziert zusammengesetzte Elektrolyte handelt.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 89. 177; 98. 1; 103. 1; 106. 337 (1853—59); Ostwalds Klassiker Nr. 21 u. 23.

Die Entdeckung der Beziehung zwischen Leitungsvermögen und Ueberführungszahl gelang Friedrich Kohlrausch<sup>1)</sup>; wir führen die Ableitung unter Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation durch.

Das Leitungsvermögen der Lösung eines binären Elektrolyten ist um so größer, je mehr freie Ionen in ihr enthalten sind und je größer die Beweglichkeit der letzteren ist; da die vom Anion und Kation transportierten Elektrizitätsmengen einzeln ihren Beweglichkeiten direkt proportional sind, so muß das Leitungsvermögen ihren Summen proportional sein. Es ist also die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  einer Lösung, die im cem  $\eta$  Äquivalente des Elektrolyten enthält,

$$\kappa = \alpha \eta F (U + V),$$

wenn  $\alpha$  den Dissoziationsgrad bei der betreffenden Konzentration bedeutet.  $F$  ist ein Proportionalitätsfaktor, der von den gewählten Maßeinheiten abhängt; setzen wir

$$u = F U \text{ und } v = F V,$$

so wird

$$\kappa = \alpha \eta (u + v),$$

und führen wir für  $\frac{\kappa}{\eta}$  das molekulare Leitungsvermögen  $\Lambda$  ein, so wird

$$\Lambda = (u + v) \alpha.$$

Bei großer Verdünnung wird nun aber  $\alpha = 1$ ; indem wir ferner beachten, daß  $u$  und  $v$  den oben eingeführten Größen  $U$  und  $V$  proportional sind, erhalten wir die drei Gleichungen:

$$\Lambda \infty = u + v; \quad u = n \Lambda \infty; \quad v = (1 - n) \Lambda \infty,$$

welche der Ausdruck des Kohlrauschschen Gesetzes der unabhängigen Wanderung der Ionen sind; sie sagen zunächst aus, daß das molekulare Leitungsvermögen eines binären Elektrolyten gleich der Summe der Leitungsvermögen der beiden Ionen, also eine additive Eigenschaft ist, daß ferner zwischen Leitungsvermögen und Ueberführungszahl eine Beziehung besteht, dergestalt, daß man nach Kenntnis der Ueberführungszahl eines Elektrolyten die Ueberführungszahlen der übrigen aus dem Leitungsvermögen berechnen kann.

Diese Regeln gelten für völlig dissoziierte Elektrolyte, bleiben aber auch, wie man sich leicht überzeugen kann, beim Vergleiche von in demselben Dissoziationszustande befindlichen Elektrolyten bestehen; als Kohlrausch sein Gesetz ableitete, kannte man noch nicht den Unterschied zwischen den leitenden Molekülen (freien Ionen) und inaktiven Molekülen eines Elektrolyten, und so fand denn Kohlrausch bei Prüfung seines Gesetzes an den von ihm gemessenen Leitfähigkeiten und den von Hittorf früher bestimmten Ueberführungszahlen in allen den Fällen gute Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch, wo er

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 6. 1 (1879); 26. 161 (1885).

in gleichem Dissoziationszustande befindliche Elektrolyte verglich, in den anderen jedoch ganz entschiedene Abweichungen. Erst Arrhenius klärte letztere dahin auf, daß, wie aus obiger Ableitung ersichtlich, notwendig die Gültigkeit von Kohlrauschs Gesetz bei Vergleich von verschieden stark in die Ionen dissoziierten Elektrolyten aufhören muß. Bald darauf zeigte dann eine eigens zu diesem Zwecke angestellte Experimentaluntersuchung<sup>1)</sup>, welche das Leitungsvermögen und die Ueberführungszahlen verdünnter Silbersalze betraf, die sehr genaue Gültigkeit der Kohlrauschschen Beziehung zwischen Ueberführungszahl und Leitungsvermögen, wenn beide Größen sich auf vollständig dissoziierte Elektrolyte beziehen.

In der folgenden Tabelle sind für eine Anzahl Ionen die molekularen Leitungsvermögen aufgeführt; die Zahlen beziehen sich auf 18°:

	K	NH <sub>4</sub>	Na	Li	Ag	H	
$u =$	65,3	64,2	44,4	35,5	55,7	318	
	Cl	Br	J	NO <sub>3</sub>	ClO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> H	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> OH
$v =$	65,9	66,7	66,7	60,8	56,5	45	33,7 174.

Aus obigen Zahlen berechnen wir z. B. die molekulare Leitfähigkeit von Chlorkalium bei großer Verdünnung zu 131,2 und seine Ueberführungszahl zu 0,50, wie auch das Experiment die Zahlen 131 und 0,51 lieferte. Die große praktische Bedeutung des Gesetzes besteht darin, daß wir den Grenzwert des molekularen Leitungsvermögens bei unendlicher Verdünnung auch bei solchen Elektrolyten sicher berechnen können, bei denen wir mit dem Experiment ihn nicht zu erreichen vermögen. So können wir beim Chlorkalium diesen Grenzwert ziemlich sicher extrapolieren (S. 417), nicht aber z. B. beim Ammoniak, wie folgende Zahlen lehren:

Konzentration . . . . .	= 1,0	0,1	0,01	0,001	g Äquivalente pro Liter
Mol. Leitfähigkeit von NH <sub>3</sub> . . . . .	= 0,89	3,3	9,6	28	

Ammoniak ist bei den Verdünnungen, wo die Messungen bereits sehr unsicher zu werden anfangen, noch viel zu weit von völliger Dissoziation entfernt, um konstantes molekulares Leitungsvermögen anzunehmen. Aus Kohlrauschs Gesetz aber berechnen wir mit voller Sicherheit mittels der Beweglichkeit der beiden Ionen des Ammoniaks (Ammoniumhydroxyd = NH<sub>4</sub> + OH)

$$\Lambda_{\infty} = 64,2 + 174 = 238,2$$

als Grenzwert des molekularen Leitungsvermögens bei sehr großer Verdünnung.

Die Auffassung, daß die in wässriger Lösung befindlichen und galvanisch leitenden Stoffe in ihre Ionen mehr oder weniger zerfallen sind, wird somit durch die Erscheinungen und Gesetze der Elektrolyse nach

<sup>1)</sup> M. Loeb u. W. Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 2. 948 (1888). — Vgl. ferner besonders F. Kohlrausch, Zeitschr. f. Elektrochemie 13. 333 (1907).

jeder Richtung hin unterstützt; die von van't Hoff auf die Lösungen übertragene Regel Avogadro's läßt sich auch für die Elektrolyte vollständig durchführen.

**Ionenbeweglichkeit und Temperaturkoeffizient.** Mit der Temperatur steigen die Werte der Ionenbeweglichkeiten um 1,5 bis 2,7 % pro Grad an; der Temperaturkoeffizient ist um so kleiner, je größer die Beweglichkeiten sind, so daß also mit zunehmender Temperatur die relativen Unterschiede der Beweglichkeiten verschiedener Ionen sich immer mehr ausgleichen. Kohlrausch<sup>1)</sup> hat diesen Zusammenhang zwischen der Wanderungsgeschwindigkeit ( $u$ ) eines Ions und deren Temperaturkoeffizienten ( $\alpha$ ) quantitativ durch die Gleichung

$$\alpha = 0,0136 + \frac{0,67}{18,5 + u} \quad \dots \quad (I)$$

darzustellen versucht. Einfacher ist eine logarithmische Formel:

$$\alpha = \frac{0,0348}{\log u + 0,207} \quad \dots \quad (II)$$

Auch eine quadratische Gleichung

$$\alpha = 0,0134 + 0,64 \left( \frac{1}{u} \right) - 6,94 \left( \frac{1}{u} \right)^2 \quad \dots \quad (III)$$

liefert gute Werte.

Eine dieser Formeln durch eine theoretische Begründung zu stützen, ist bisher noch nicht gelungen; daß sie sich (vgl. nachfolgende Tabelle) sämtlich trotz ihrer Verschiedenheit verhältnismäßig gut der Erfahrung anpassen, liegt wohl in erster Linie an dem engen Bereich ihrer Anwendbarkeit ( $\alpha$  ändert sich nur von 0,0265—0,0154).

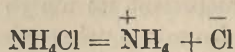
	$u_{18}$	$\alpha_{18}$ beob.	$\alpha_{18}$ ber.		
			Formel I	Formel II	Formel III
Li . . . . .	33,4	0,0265	0,0265	0,0264	0,0264
Na . . . . .	43,5	0,0244	0,0244	0,0243	0,0245
Ag . . . . .	54,3	0,0229	0,0228	0,0228	0,0228
Cl . . . . .	65,5	0,0216	0,0216	0,0216	0,0216
Br . . . . .	67,0	0,0215	0,0214	0,0215	0,0214
H . . . . .	315	0,0154	0,0156	0,0152	0,0154

Möglicherweise ist der obige Verlauf so zu deuten, daß die relativ langsam wandernden Ionen eine größere Anzahl Wassermoleküle mit sich führen und daß ihre Zahl mit der Temperatur abnimmt (vgl. auch w. u.).

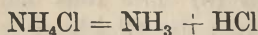
**Eigentümlichkeiten der elektrolytischen Dissoziation.** Die elektrolytische Dissoziation ist in ihrem Wesen prinzipiell verschieden von der gewöhnlichen Dissoziation, insofern als bei der ersteren die Dissoziationsprodukte elektrisch geladen sind, bei der zweiten nicht; die Einführung

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie 8. 288. 626 (1902); 14. 129 (1908).

der ersteren in die Wissenschaft bedeutet deshalb eine neue Phase unserer molekularen Anschauungen, weil sie eine ganz neue Gattung von Molekülen, nämlich die elektrisch geladenen Ionen, kennen gelehrt hat. Der gleiche Stoff kann je nach Umständen elektrolytisch zerfallen oder in unelektrische Moleküle sich spalten; löst man Salmiak in viel Wasser auf, so dissoziiert er sich fast völlig im Sinne der Gleichung



elektrolytisch, und vergasen wir ihn unter hinreichend kleinem Druck, so zerfällt er dagegen sehr weitgehend im Sinne der Gleichung



in unelektrische Moleküle. Beides sind ganz verschiedene Vorgänge, zwischen denen ein innerer Zusammenhang, wenn er auch wahrscheinlich, so doch noch nicht erkannt ist.

Die Dissoziationsprodukte der gewöhnlichen Dissoziation können wir in jedem beliebigen Mengenverhältnis mischen; bei der elektrolytischen Dissoziation sind im Systeme immer so viel positive und negative Ionen zugegen, daß sie sich gerade elektrisch neutralisieren. Zur Trennung der Produkte der gewöhnlichen Dissoziation bedarf es keines anderen Aufwandes von Arbeit, als bei der Trennung der Komponenten eines Gemisches überhaupt (S. 108); bei den Produkten der elektrolytischen Dissoziation ist außer dieser Arbeit noch die (ungeheuer viel größere) Arbeit gegen die elektrischen Anziehungskräfte der entgegengesetzt geladenen Ionen zu leisten. Man beobachtet eine derartige Trennung in allerdings nur unwägbarer Menge bei der elektrostatischen Influenz der Elektrolyte<sup>1)</sup>, woselbst die freien Elektrizitäten sich in Gestalt der Ionen auf der Oberfläche anhäufen; aber eine wägbare Menge von in dem Sinne „freien Ionen“, daß sie nicht von entgegengesetzt geladenen begleitet wären, hat noch niemand unter den Händen gehabt. Es wird dies sich auch nicht bewerkstelligen lassen, weil der Anhäufung gleichartiger freier Ionen die ganz enormen elektrischen Abstoßungskräfte widerstehen.

**Diffusion von Elektrolyten.** Die vorstehenden Bemerkungen liefern uns gleichzeitig die Erklärung dafür, warum wir nicht durch eine ähnliche Versuchsanordnung, wie S. 406 beschrieben, zu einer Trennung der Ionen gelangen können. Lassen wir ein dissoziiertes Gas (z. B. durch enge Oeffnungen) diffundieren, so werden sich seine Komponenten wenigstens teilweise dadurch trennen, daß die leichter bewegliche Komponente der langsamen voraneilt; anders hingegen bei der elektrolytischen Dissoziation. Denken wir z. B. zwei verschieden konzentrierte, aber hinreichend verdünnte Lösungen von Salzsäure, um von den nichtdissoziierten Molekülen HCl absehen zu können, miteinander in Berührung gebracht; dann wird, wie auf jedes in Lösung befindliche Molekül, sowohl auf das

<sup>1)</sup> Ostwald u. Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 3. 120 (1889).

positiv geladene Wasserstoffion als auch auf das negativ geladene Chlorion die gleiche vom Gefälle des osmotischen Druckes herrührende Kraft ausgeübt werden, welche sie von Orten höherer zu Orten niederer Konzentration hinführt. Nun besitzt aber, wie wir aus dem Leitungsvermögen wissen, das Wasserstoffion eine größere Beweglichkeit als das Chlorion (S. 422); es wird jenes dementsprechend dem letzteren voraneilen, und somit wird tatsächlich eine teilweise Scheidung der beiden Ionen vor sich gehen.

Diese kann aber nur in unwägbarer Menge erfolgen. Denn dadurch, daß die verdünntere Lösung einen Ueberschuß an H-Ionen, die konzentriertere einen Ueberschuß an Cl-Ionen erhält, wird jene positiv, diese negativ elektrisch geladen. Infolge dieser elektrischen Ladungen entsteht aber eine elektrostatische Kraftwirkung, welche das H-Ion von Orten niederer zu solchen höherer und das Cl-Ion von Orten höherer zu solchen niederer Konzentration hintreibt; es wird hierdurch die Diffusion der H-Ionen verlangsamt, diejenige der Cl-Ionen beschleunigt und der stationäre Zustand muß offenbar der sein, daß beide Ionen mit gleicher Geschwindigkeit diffundieren. Eine Scheidung derselben findet also nur im ersten Augenblicke und wegen der großen elektrostatischen Kapazität der Ionen nur in unwägbarer Menge statt; die Zersetzungsprodukte der elektrolytischen Dissoziation lassen sich durch Diffusion nicht wie die der gewöhnlichen Dissoziation in merkbarer Weise voneinander trennen. Es gelingt dies hingegen leicht, wenn wir die bei der Diffusion entstehenden elektrostatischen Ladungen entfernen, d. h. wenn wir die Lösung elektrolysieren.

Die Theorie der Diffusion gelöster Elektrolyte ergibt sich nunmehr folgendermaßen<sup>1)</sup>: Es sei in einem mit der Lösung eines weitgehend dissoziierten binären Elektrolyten erfüllten Diffusionszylinder in der Höhe  $x$  die Konzentration  $\eta$  in dem gesamten Querschnitt  $q$  und der osmotische Druck jedes einzelnen Ions sei  $p$ , an der Stelle  $x + dx$  seien jene Größen  $\eta - d\eta$  und  $p - dp$ ; das Volum des herausgeschnittenen Stückes ist also  $q dx$ , und es enthält die Menge  $\eta q dx$  g-Mol. des Elektrolyten (z. B. Salzsäure). Auf letzteren wirkt die Kraft  $q dp$ , pro g-Mol., also  $\frac{1}{\eta} \frac{dp}{dx}$ ; der Reibungswiderstand, den die beiden Ionen bei ihrer Bewegung zu überwinden haben, beträgt nach S. 419  $\frac{1}{U}$  für das Kation und  $\frac{1}{V}$  für das Anion. Die Menge von jedem Ion, die in dem Zeitelement  $dz$  durch den Querschnitt des Diffusionszylinders wandern würde, wenn nur die vom osmotischen Druck herrührenden Kräfte wirkten, ergibt sich als Produkt Querschnitt  $\times$  Konzentration  $\times$  Kraft pro g-Mol.  $\times$  Beweglichkeit  $\times$  Zeit zu

$$- U q \frac{dp}{dx} dz, \text{ bzw. } - V q \frac{dp}{dx} dz.$$

<sup>1)</sup> Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 2. 613 (1888).

In Wirklichkeit aber treten die oben beschriebenen elektrostatischen Kräfte mit ins Spiel, welche die Geschwindigkeit beider Ionen ausgleichen und deren elektrostatisches Potential  $P$  betragen möge; dann wirkt pro  $g$ -Ion die elektrostatische Anziehung oder Abstoßung  $-\frac{dP}{dx}$ , bzw.  $+\frac{dP}{dx}$  und für die Menge von jedem Ion, die unter dem Einfluß dieser Kräfte allein durch den Querschnitt wandern würde, berechnen wir mittels des gleichen Produkts wie oben:

$$-Uq\eta\frac{dP}{dx}dz, \text{ bzw. } +Vq\eta\frac{dP}{dx}dz.$$

Tatsächlich wirken beide Kräfte gemeinsam, und für die Salzmenge, die in Wirklichkeit in der Zeit  $dz$  durch den Querschnitt wandert, finden wir demgemäß

$$dS = -Uqdz\left(\frac{dp}{dx} + \eta\frac{dP}{dx}\right) = -Vqdz\left(\frac{dp}{dx} - \eta\frac{dP}{dx}\right)$$

oder nach Eliminierung von  $\frac{dP}{dx}$

$$dS = -\frac{2UV}{U+V}q\frac{dp}{dx}dz.$$

Nun ist nach den Gesetzen des osmotischen Drucks (S. 154)

$$p = \eta RT.$$

Führen wir dies ein, so wird

$$dS = -\frac{2UV}{U+V}RTq\frac{d\eta}{dx}dz.$$

Der Vergleich dieser Formel mit der auf S. 162 erhaltenen lehrt (worin wir die Konzentration mit  $c$  bezeichnen), daß

$$D = \frac{2UV}{U+V}RT \dots \dots \dots (1)$$

den Diffusionskoeffizienten des Elektrolyten bedeutet.

Von  $U$  und  $V$  wissen wir bereits (S. 421), daß sie den Ionenbeweglichkeiten  $u$  und  $v$  proportional sind

$$u = F U \text{ und } v = F V \dots \dots \dots (2)$$

Der Wert des Proportionalitätsfaktors  $F$  hängt von den gewählten Maßeinheiten ab; seinen Absolutwert berechnen wir aus der S. 421 abgeleiteten Gleichung von Kohlrausch, in der für einen völlig dissoziierten Elektrolyten  $\alpha = 1$  zu setzen ist,

$$z = \eta F (U + V);$$

drücken wir alle Größen in dem gleichen Maßsystem aus, so wird  $F$  natür-



lich = 1. Als solches wählen wir zweckmäßig das in der Physik übliche cgs-System<sup>1)</sup>.

Um die Leitfähigkeit  $\alpha$  in diesem Maße zu erhalten, müssen wir sie mit  $10^{-9}$  multiplizieren, weil ein Ohm  $10^9$  (cgs) ist. Die Einheit der Ionenkonzentration ferner ist offenbar diejenige, welche im Kubikzentimeter die an die Ionen gebundene Elektrizitätsmenge  $\pm 1$  enthält; wenn also  $\nu$  Mole eines positiven Ions die Einheit der Elektrizitätsmenge gebunden halten, so sind im Kubikzentimeter  $\frac{\eta}{\nu}$  Einheiten positiver Elektrizität und natürlich ebensoviel negativer Elektrizität enthalten. Wir finden also

$$\alpha \cdot 10^{-9} = (U + V) \frac{\eta}{\nu},$$

oder nach Einführung des molekularen Leitungsvermögens (S. 421)

$$U + V = \Lambda \nu \cdot 10^{-9} \quad \dots \quad (3)$$

Nun scheiden 96 540 Coulomb (Ampèrerekunden) = 9654 (cgs) 1 Mol eines einwertigen Ions ab (vgl. Buch IV, Kap. 6); somit wird für einwertige Ionen

$$\nu = \frac{1}{9654}$$

und ferner

$$U + V = \frac{\Lambda}{9654} \cdot 10^{-9} = 1,036 \Lambda \cdot 10^{-13}$$

oder nach S. 421

$$U = 1,036 u \cdot 10^{-13}, \quad V = 1,036 v \cdot 10^{-13} \quad \dots \quad (4)$$

Dieses sind die bereits 1879 von Kohlrausch<sup>2)</sup> berechneten absoluten Geschwindigkeiten, mit denen die Ionen sich bewegen, wenn auf sie die Kraft 1 wirkt, d. h. wenn z. B. in einem vom Strom durchflossenen Elektrolyten pro Zentimeter das Gefälle des Potentials 1 beträgt. Beträgt das Potentialgefälle  $10^3 = 1$  Volt (konventionelle Einheit der elektromotorischen Kraft), so erhält man die Geschwindigkeiten

$$U' = 1,036 u \cdot 10^{-5}, \quad V' = 1,036 v \cdot 10^{-5}.$$

Denken wir uns also z. B. den elektrolytischen Trog S. 413 verbunden mit den Polen eines Daniellelements, dessen elektromotorische Kraft 1,11 Volt beträgt, und machen wir den Abstand der Polplatten = 1,11 cm, so haben wir ein Gefälle von 1 Volt (falls wir von dem inneren Widerstande des Elements und von Polarisation an den Elektroden absehen dürfen); ist der Trog mit verdünnter Salzsäure beschickt, so berechnet sich nach den S. 422 verzeichneten Werten von  $u$  und  $v$

<sup>1)</sup> Siehe darüber die Lehrbücher der Physik, z. B. Kohlrausch, Prakt. Physik, Anhang.

<sup>2)</sup> Wied. Ann. 6. 160 (1879).

$$U' = 0,00329, \quad V' = 0,00068 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}.$$

Man sieht also, daß diese durch den Strom gerichteten Geschwindigkeiten sehr klein sind im Verhältnis zu der ungeordneten Geschwindigkeit der hin und her fahrenden Moleküle, die das Maß der Temperatur im Sinne der kinetischen Theorie bildet. Der Zuwachs der lebendigen Kraft, den die Ionen durch den Strom erfahren, ist also äußerst geringfügig, und die Arbeit, die der Strom leistet, wird so gut wie vollständig zur Ueberwindung der Reibung, d. h. zur Entwicklung Joulescher Wärme verbraucht.

Bei gefärbten Ionen (z. B. dem Anion des übermangansauren Kalis) läßt sich nach einer von O. Lodge 1887 geäußerten Idee mit Hilfe eines U-förmigen Apparats (beschrieben von mir, Zeitschr. f. Elektrochemie 3. 308 [1897]) die Wanderung nicht nur dem Auge deutlich sichtbar machen, sondern es lassen sich auch die oben berechneten absoluten Ionengeschwindigkeiten in der Vorlesung mit ziemlicher Genauigkeit messen.

Führen wir in die für den Diffusionskoeffizienten abgeleitete Gleichung (1) die Werte von  $U$  und  $V$  ein nach Gleichung (3) und (4), so wird

$$D = \frac{2uv}{u+v} \cdot \nu R T \cdot 10^{-9}; \quad \dots \quad (5)$$

es erübrigt nur noch, die Gaskonstante  $R$  in dem gleichen Maßsystem auszudrücken, d. h. bei ihrer Auswertung als Einheit des Volumens den Kubikzentimeter und als Einheit der Ionenmenge diejenige zu wählen, die die Elektrizitätsmenge 1 enthält; nun beträgt der Druck in einem Raume, der pro Kubikzentimeter jene Ionenmenge enthält, nach S. 50 bei  $T = 273$

$$22\,412 \nu \text{ Atm.} = 22\,412 \times 981\,000 \times 1,033 \nu \text{ abs. Einh.},$$

und es wird somit im cgs-System (für einwertige Ionen  $\nu = \frac{1}{9654}$ ):

$$R T = 2,351 \frac{T}{273} \times 10^6 \quad \dots \quad (6)$$

Führen wir dies in (5) ein, so erhalten wir den Diffusionskoeffizienten im absoluten Maße, d. h. die Salzmenge, die in der Sekunde durch den Querschnitt eines Quadratzentimeters wandert, wenn pro Zentimeter das Gefälle der Konzentration 1 ist; in welchem Maße wir die Salzmenge ausdrücken, ist gleichgültig, wenn wir nur die Konzentration (= Salzmenge  $\times \text{cm}^{-3}$ ) in gleichem Maße messen: allein wir müssen beachten, daß den in der Literatur mitgeteilten Zahlenwerten des Diffusionskoeffizienten als Einheit der Zeit der Tag zugrunde liegt, und es muß noch der Faktor  $8,64 \times 10^4$  (Zahl Sekunden des Tages) hinzutreten, um den Diffusionskoeffizienten  $D$  ausgedrückt im üblichen Maßsystem zu erhalten:

$$D = \frac{2uv}{v+u} \nu \cdot 2,351 \cdot \frac{T}{273} \times 10^6 \times 10^{-9} \cdot 8,64 \times 10^4 \quad \dots \quad (7)$$

oder vereinfacht und für  $T = 273 + 18$  umgerechnet

$$D = 0,04485 \frac{u \cdot v}{u + v} [1 + 0,0034 (t - 18)] \quad (8)$$

Der Temperaturkoeffizient berechnet sich für 18° theoretisch aus dem der Ionenbeweglichkeiten und dem des osmotischen Druckes in völliger Uebereinstimmung mit den Beobachtungen zu 0,024 bei Basen und Säuren und zu 0,026 bei Neutralsalzen; folgende Tabelle enthält die auf 18° umgerechneten Beobachtungen Scheffers<sup>1)</sup> und die aus den Ionenbeweglichkeiten  $u$  und  $v$  nach Gleichung (8) theoretisch berechneten Werte:

Substanz	$D$ beob.	$D$ theor.	Substanz	$D$ beob.	$D$ theor.
HCl . . . . .	2,30	2,45	NaNO <sub>3</sub> . . . . .	1,03	1,15
HNO <sub>3</sub> . . . . .	2,22	2,29	NaCOOH . . . . .	0,95	1,00
KOH . . . . .	1,85	2,13	NaCH <sub>3</sub> COO . . . . .	0,78	0,86
NaOH . . . . .	1,40	1,58	NH <sub>4</sub> Cl . . . . .	1,33	1,46
NaCl . . . . .	1,11	1,19	KNO <sub>3</sub> . . . . .	1,30	1,41

Eine eingehende experimentelle Studie über die Genauigkeit der Diffusionstheorie verdankt man W. O e h o l m<sup>2)</sup>; in folgender Tabelle sind die an ca. 0,01 normalen, also hinreichend verdünnten Lösungen bei 18° gewonnenen Zahlen zusammengestellt:

Substanz	$D$ beob.	$D$ theor.	Substanz	$D$ beob.	$D$ theor.
HCl . . . . .	2,32	2,45	KCl . . . . .	1,46	1,46
KOH . . . . .	1,90	2,13	KJ . . . . .	1,46	1,47
NaOH . . . . .	1,43	1,58	LiCl . . . . .	1,00	0,994
NaCl . . . . .	1,17	1,19	CH <sub>3</sub> COOH . . . . .	[0,930]	1,37

Da Essigsäure bei den angewandten Konzentrationen nur zum sehr geringen Teile dissoziiert ist, so bleibt der beobachtete Wert 0,93 erheblich hinter dem für völlige Dissoziation berechneten (1,37) zurück. Im übrigen wird man, wenn man bedenkt, daß die Daten zur theoretischen Berechnung des Diffusionskoeffizienten den Gasgesetzen und elektrischen Messungen entnommen, daß also Kapitel der Physik miteinander in Beziehung gebracht sind, zwischen denen man zuvor einen Zusammenhang kaum vermutet hatte, den Grad der Uebereinstimmung, besonders bei den neuen Messungen O e h o l m s, überraschend finden. Uebrigens erklärt sich der Umstand, daß nicht nur bei Essigsäure, sondern auch bei den anderen Stoffen die berechneten Werte in der Regel ein wenig größer sind als die beobachteten, zum Teil aus der nicht vollkommenen Dissoziation, indem die nichtdissoziierten Moleküle langsamer diffundieren als die freien Ionen.

Auch die Theorie der Diffusion von Salzgemischen läßt sich vollständig entwickeln; die Erfahrung bestätigt auch hier die Forderungen der Theorie, wie bereits

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 2. 390 (1888).

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 50. 309 (1904).

von mir (1888) angedeutet und hierauf eingehend von Arrhenius durch eine Reihe von Versuchen gezeigt wurde (Zeitschr. physik. Chem. 10. 51 [1892]; vgl. ferner U. Behn, Wied. Ann. 61. 54 [1897], und Abegg und Bose, Zeitschr. physik. Chem. 30. 545 [1899]).

Messen wir molekulares Leitungsvermögen, Ionenbeweglichkeiten, Diffusionskoeffizienten und Gaskonstante nach einem konsequent durchgeführten Maßsystem, so wird einfach

$$\Lambda = U + V$$

und nach (5)

$$\frac{1}{D} = \left( \frac{1}{U} + \frac{1}{V} \right) \frac{1}{2RT}.$$

Während also das molekulare Leitungsvermögen einfach die Summe der Ionenbeweglichkeiten beträgt, ist der reziproke Wert des Diffusionskoeffizienten proportional der Summe der reziproken Werte der Beweglichkeiten. also ebenfalls eine additive Eigenschaft.

**Reibung der Ionen.** Aus den S. 427 gefundenen Beweglichkeiten der Ionen lassen sich auch ihre Reibungen im absoluten Maß berechnen; da die Geschwindigkeiten, die die Ionen annehmen, wenn auf  $v$  Aequivalente die Kraft 1 wirkt, nach Gleichung (4)

$$U = 1,036 u \times 10^{-13}, \text{ bzw. } V = 1,036 v \times 10^{-13}$$

betragen, so muß pro  $v$  Aequivalente die Kraft

$$\frac{1}{1,036 u \times 10^{-13}} \text{ bzw. } \frac{1}{1,036 v \times 10^{-13}} \text{ abs. Einh.}$$

oder pro g-Ion die Kraft

$$K = \frac{1}{1,036 u \times 10^{-13} \cdot 981\,000 v} = \frac{0,950}{u}, \text{ bzw. } \frac{0,950}{v} \times 10^{+11} \text{ kg (9)}$$

wirken, damit die Ionen sich mit der Geschwindigkeit 1  $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$  bewegen (Kohlrausch).

Auf einen Nichtelektrolyten können wir die gleichen Formeln wie auf ein Salz anwenden, wenn wir  $u = v$  setzen, und es berechnet sich seine Beweglichkeit nach Gleichung (8):

$$u = \frac{D}{0,02242 [1 + 0,0034 (t - 18)]}$$

und mit Berücksichtigung von (9)

$$K = \frac{2,13}{D} [1 + 0,0034 (t - 18)] \times 10^9 \text{ kg} \quad (10)$$

Wir wollen Gleichung (9) und (10) dazu benützen, um für ein Ion und ein elektrisch neutrales Molekül von jedenfalls nahestehendem molekularem Bau den Reibungswiderstand zu berechnen. Die Leitfähigkeit  $\nu$  des Ions der Kapronsäure,  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{<} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ , beträgt bei  $10^\circ$  18, und somit die Kraft in Kilogramm, die erforderlich, um ihm eine Geschwindigkeit von  $1 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$  zu verleihen, nach (9)

$$K = 5,3 \times 10^9.$$

Aus der bei der gleichen Temperatur gemessenen Diffusionskonstanten (0,38) des Mannits ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ ) berechnen wir nach Gleichung (10)

$$K = 5,5 \times 10^9.$$

Daß diese Reibungswiderstände sich so nahe gleich ergeben, trotzdem sie auf ganz verschiedenen Wegen gefunden sind, kann als ein neuer Beweis dafür gelten, daß die vorstehenden Entwicklungen sich auf einer sicheren Basis bewegen. — Eine Reihe ähnlicher Vergleiche findet man in nachfolgender Tabelle<sup>1)</sup>:

Anion bzw. Kation der	Mol.-Gew.	$\nu$ bzw. $u$	$K \cdot 10^{-9}$	Diffundierende Substanz	Mol.-Gew.	$D$	$K \cdot 10^{-9}$	Temperatur
Essigsäure . . .	59	45	2,1	Essigsäure .	60	0,90	2,4	18
Weinsäure . . .	149	30	3,2	{ Weinsäure .	150	0,50	4,2	18
Traubensäure . .	149	30	3,2					
Isobutylschwefelsäure . . . . .	153	29	3,3					
Ammoniumion .	18	64	1,5	Ammoniak .	17	1,64	1,3	19

Die S. 310 u. 385 erwähnte Formel für den Diffusionskoeffizienten fügt zu meiner vorstehend dargelegten und in allen Punkten als streng erwiesenen Diffusionstheorie die offenbar recht rohe Annahme hinzu, daß man den Reibungswiderstand eines Moleküls in einem Lösungsmittel demjenigen einer Kugel von einem bestimmten (sehr kleinen) Radius gleichsetzen kann. Daß dieser Ansatz zuweilen nützlich sein kann, lehren die S. 310 mitgeteilten Ergebnisse; in der Regel wird man besser tun, mit meinen strengen Formeln zu operieren, als derartig unsichere Formeln zu Hilfe zu ziehen.

**Andere Lösungsmittel.** Die bei Wasser im ausgesprochensten Maße vorhandene Fähigkeit, gelöste Stoffe in die Ionen zu spalten und so elektrolytisch gut leitende Lösungen zu liefern, trifft man zwar auch bei anderen Lösungsmitteln, jedoch meistens nur in äußerst geringem Maße und fast nirgends dem Wasser vergleichbar, an.

Zu beachten ist jedoch, daß die elektrolytische Leitfähigkeit außer

<sup>1)</sup> v. Euler, Wied. Ann. Jubelband S. 273 (1897).

von der Zahl der Ionen, d. h. dem Grade der Dissoziation, nach S. 421 auch von ihren Beweglichkeiten abhängt. Nach den Entwicklungen der vorstehenden Seiten ist auch die Messung der Diffusionsgeschwindigkeit ein Maß hierfür; diese Bemerkung ist wichtig, weil man bei schwach dissoziierenden Lösungsmitteln weder  $\Lambda_\infty$  direkt bestimmen, noch  $\alpha$  wegen seiner Kleinheit aus Gefrierpunktmessungen ableiten kann, also um in der Gleichung

$$\kappa = \alpha \eta (u + v)$$

$\alpha$  und  $\Lambda_\infty = u + v$  einzeln bestimmen zu können, geradezu auf die Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit angewiesen ist.

Nach Walden<sup>1)</sup> gilt für die zahlreichen von ihm untersuchten Lösungsmittel die Beziehung

$$\Lambda_\infty \varphi = \text{const.}$$

( $\varphi$  innere Reibung des Lösungsmittels); dabei variierte  $\varphi$  in den Grenzen 1:30, so daß es sich hier offenbar um eine sehr wichtige Regel handelt.

Ueber die Fähigkeit der Lösungsmittel, gelöste Stoffe in die Ionen zu spalten, können wir folgende Betrachtung anstellen<sup>2)</sup>. Offenbar spielen die elektrostatischen Anziehungskräfte der entgegengesetzt geladenen Ionen eines Elektrolyts eine entscheidende Rolle bei der elektrolytischen Dissoziation überhaupt; es wirken jene Kräfte natürlich dahin, daß eine Vereinigung zum elektrisch neutralen Molekül stattfindet. Man muß also annehmen, daß anderweitige Wirkungen, deren Natur uns noch unbekannt ist (vielleicht die kinetische Energie der Komponenten des Moleküls), auf Trennung hinarbeiten, und daß aus der Konkurrenz dieser nach entgegengesetzten Richtungen wirkenden Ursachen das Dissoziationsgleichgewicht entsteht. Schwächt man die elektrostatischen Kräfte, so muß demnach die elektrolytische Dissoziation zunehmen; nun lehrt bekanntlich die Elektrostatik, daß zwei entgegengesetzt geladene Punkte sich um so schwächer anziehen, je größer die Dielektrizitätskonstante (S. 367) des Mediums ist, in dem sie sich befinden, und daraus folgt, daß ceteris paribus die elektrolytische Dissoziation um so stärker sein muß, je größer die Dielektrizitätskonstante des Mediums ist, in dem die Ionen gelöst sind. Die Zusammenstellung auf S. 433 zeigt die Bestätigung obiger Vermutung.

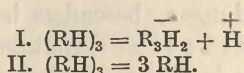
Diese und eine Reihe weiterer Beispiele setzen einen deutlichen Parallelismus zwischen elektrolytischer Dissoziation gelöster Stoffe und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels außer Zweifel; doch ist nicht zu vergessen, daß ein absoluter Parallelismus nicht zu erwarten ist, weil noch andere Einflüsse als möglich sich vorhersehen lassen.

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 55. 246 (1906).

<sup>2)</sup> Nernst, Gött. Nachr. Nr. 12 (1893); Zeitschr. physik. Chem. 13. 531 (1894). — Im gleichen Jahre, doch später, stellte J. J. Thomson ähnliche Betrachtungen an (Phil. Mag. 36. 320 [1893]).

Medium	Dielektrizitätskonstante	Elektrolytische Dissoziation
Gasraum . . .	1,0	Nicht nachweisbar bei gewöhnlicher Temperatur.
Benzol . . .	2,3	Außerst geringes, aber sicher nachweisbares Leitungsvermögen läßt auf spurenweise Dissoziation schließen.
Aether . . .	4,1	Merkliches Leitungsvermögen gelöster Elektrolyte.
Alkohol . . .	25	Ziemlich starke Dissoziation.
Ameisensäure .	62	Starke Dissoziation gelöster Salze.
Wasser . . .	80	Sehr starke Dissoziation.
Blausäure . .	96	Sehr starke Dissoziation.

Besonders bemerkenswert ist das Verhalten der Ameisensäure als Lösungsmittel, das Zanninovich-Tessarini (Zeitschr. physik. Chem. 19. 251 [1896]) eingehend untersucht hat. Salze, wie NaCl, KBr usw., sind in diesem Lösungsmittel nicht viel weniger als in Wasser dissoziiert, wie übereinstimmend Messungen der Leitfähigkeit und Gefrierpunktniedrigung zeigten; Chlorwasserstoff hingegen leitet fast gar nicht und besteht zudem größtenteils aus Doppelmolekülen; ebenso leitet Trichloressigsäure, die in Wasser weitgehend dissoziiert ist, in Ameisensäure bei normalem Molekulargewicht fast gar nicht. Es zeigt dies besonders deutlich, daß, wie a priori zu erwarten war, neben dem zweifellos vorhandenen Einfluß der Dielektrizitätskonstante noch andere spezifische Einflüsse sich geltend machen. Wahrscheinlich steht hier in erster Linie eine Assoziation der Ionen mit Molekülen des Lösungsmittels. — Ziemlich häufig beobachtet man den Fall, daß mit zunehmender Verdünnung die molekulare Leitfähigkeit abnimmt, anstatt zuzunehmen. Auch in Wasser zeigen die Säuren und Basen bei großer Verdünnung dies Verhalten, aber man erklärte es als ein durch Verunreinigungen bedingtes, sekundäres Phänomen. In einzelnen nichtwässerigen Lösungsmitteln ist die Erscheinung so ausgeprägt, daß eine derartige Erklärung nicht ausreicht. Möglicherweise handelt es sich um stufenweise Dissoziation, bei der die elektrolytische Dissoziation nur in gewissen Konzentrationen merklich ist und bei sehr großen Verdünnungen wieder zurücktritt. Um ein willkürliches Beispiel hierfür zu nennen, könnten wir etwa annehmen, daß eine Säure zunächst trimolekular ist und als solche Ionen liefert, während die einfache Säure ein sehr schwacher Elektrolyt ist:



Ionen würden hiernach in merklicher Menge im Sinne der Gleichung I nur in mittleren Konzentrationen vorhanden sein, bei sehr großen Verdünnungen würden im Sinne der Gleichung II wieder elektrisch neutrale Moleküle resultieren. — Eine gute Zusammenstellung findet sich bei Carrara, Elektrochemie der nichtwässerigen Lösungen, deutsch von K. Arndt, Stuttgart 1908, bei Enke.

Erwähnung verdient, daß die Lösungsmittel mit starker dissozierender Kraft gleichzeitig solche sind, die zu Polymerisation im flüssigen Zustande neigen (Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 14. 624 [1894]; Dutoit u. Aston, Compt. rend. 125. 240 [1897]). Dieser Umstand spricht offenbar zugunsten der Annahme, daß die elektrolytische Dissoziation durch Assoziation der freien Ionen an die Moleküle des Lösungsmittels befördert wird, eine um so plausiblere Annahme, als, wie wir im folgenden Abschnitt sehen werden, die Ionen sehr leicht geneigt sind, Molekülverbindungen einzugehen.

Hiermit scheint dann fernerhin die Tatsache in Beziehung zu stehen, auf die besonders F. Kohlrausch (Pogg. Ann. 159. 270 [1875]) hingewiesen hat, daß wir bei gewöhnlichen Temperaturen gut elektrolytisch leitende reine Flüssigkeiten nicht kennen, daß also erst in Mischungen die elektrolytische Leitung in den Vordergrund tritt.

**Elektrolytische Dissoziation geschmolzener Salze.** Außer in Gestalt von wässrigen Lösungen kennt man seit langem gute elektrolytische Leiter in Form von geschmolzenen Salzen oder Alkalien, deren elektrolytische Zerlegung bekanntlich zu den wichtigsten metallurgischen Prozessen gehört. Um die Erforschung des Verhaltens dieser Elektrolyte haben sich in den letzten Jahren besonders R. Lorenz und K. Arndt verdient gemacht; einer kritischen, lichtvollen Darstellung des ersteren Forschers<sup>1)</sup> folgend, wollen wir die Frage nach der Stärke der elektrolytischen Dissoziation in diesem experimentell meistens recht diffizil zu behandelnden Falle kurz besprechen. Wenn wir den Radius der Ionen ebenso groß annehmen, wie man ihn mit Hilfe der kinetischen Theorie aus dem Molekularvolumen schätzen kann, so ist es mit Hilfe der S. 310 mitgeteilten Formel möglich, den absoluten Reibungswiderstand der Ionen und demgemäß aus der gemessenen Leitfähigkeit der geschmolzenen Salze auch die Konzentration der Ionen zu berechnen; dann aber ergibt sich das auffallende Resultat, daß geschmolzene Salze vollständig in die Ionen gespalten seien. Doch spricht hiergegen anderseits der Befund, daß die Anwendung der Formel von E ö t v ö s (S. 316) auf starke Assoziation bei den geschmolzenen Salzen schließen läßt. Man wird daher die Frage noch als offen betrachten müssen.

Es erscheint möglich, mit Hilfe der Diffusionstheorie des Verfassers (S. 424) aus den Messungen der Diffusionsgeschwindigkeit von Salzen, die sich in einem anderen geschmolzenen Salz in verdünnter Lösung befinden, die absoluten Ionenbeweglichkeiten auf einem hypothesenfreieren Wege zu ermitteln und so die in Rede stehende Frage wohl mit Sicherheit zu beantworten.

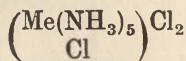
**Werners Systematik der komplexen Ionen.** Während wir bei der Betrachtung der Kohlenstoffverbindungen (S. 329 ff.) uns einer rein unitarischen Behandlungsweise bedienen konnten, tritt bei der Mehrzahl der anorganischen Verbindungen, besonders bei den Salzen, Säuren und Basen die schon von Berzelius benützte dualistische Auffassungsweise in ihr Recht, die, wie in diesem Kapitel gezeigt wurde, auf die Spaltung in positive und negative Ionen zurückzuführen ist. Werner hat gezeigt, wie die Untersuchung der Ionenspaltung wichtige Anhaltspunkte für die Ermittlung der Konstitution der sogenannten Molekülverbindungen, speziell der Metallammoniakverbindungen, liefern kann.

Den Ausgangspunkt dazu bilden folgende Beobachtungen. Von den Metallammoniakverbindungen der dreiwertigen Metalle Kobalt, Chrom, Rhodium kennen wir vier Reihen mit je 3, 4, 5 und 6 Molekülen Ammoniak. Betrachten wir z. B. die Chloride, so haben wir als das ammoniakreichste Glied die Luteosalze  $\text{Me}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ , worin Me eines der erwähnten Metalle ist. In der Lösung dieses Salzes sind, wie bei den typischen Metallchloriden, alle Chloratome als Ionen abdissoziiert, wie sich aus der Leitfähigkeit und auch aus dem chemischen Verhalten, z. B. der sofortigen

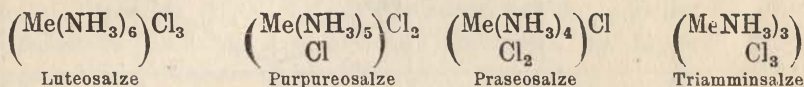
<sup>1)</sup> Nernst-Festschrift S. 266 (1912 bei Knapp, Halle a. S.).



Reaktion mit Silbernitrat, der Zersetzbarkeit durch Schwefelsäure unter Abspaltung von Salzsäure usw. ergibt. Wenn diese Verbindung ein Molekül Ammoniak verliert und in das Purpureosalz  $\text{Me}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2$  übergeht, so tritt die merkwürdige Erscheinung auf, daß eines von den Chloratomen nicht mehr als Ion abspaltbar ist. Man kann dies symbolisch durch die Formel

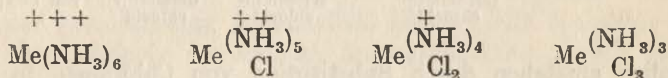


bezeichnen, womit ausgedrückt werden soll, daß der innerhalb der Klammer stehende Komplex bei der Auflösung nicht dissoziiert. Geht man nun zu den nächsten Gliedern über, so findet man, daß immer, wenn die Verbindung um ein Ammoniakmolekül ärmer geworden ist, ein Chloratom aufhört, als Ion zu fungieren. Man kommt so zu folgender Reihe:

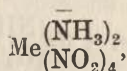


Das letzte Glied der Reihe ist nicht dissoziiert.

Die Reihe der Kationen dieser Salze ist

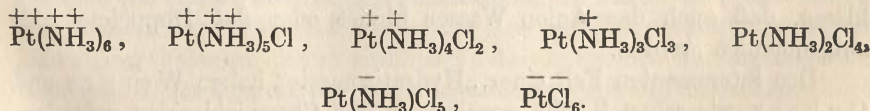


Es sind also hier die neutralen Ammoniakmoleküle durch einwertige Anionen ersetzt worden, wobei dann natürlich die negative Ladung des Anions gegen eine positive des Komplexes sich ausgleicht, so daß für jedes eintretende Chloratom der Komplex eine Ladung verliert und schließlich elektrisch neutral wird. Führt man in das neutrale Triamminsalz ein Anion mehr an Stelle eines Ammoniakmoleküls ein, so erhält man z. B. ein Anion



das z. B. mit Kalium ein Salz bildet.

Sehr schön zeigen sich diese Verhältnisse bei den von Werner<sup>1)</sup> untersuchten Platinammoniakverbindungen; man hat hier folgende Reihe von Radikalen:

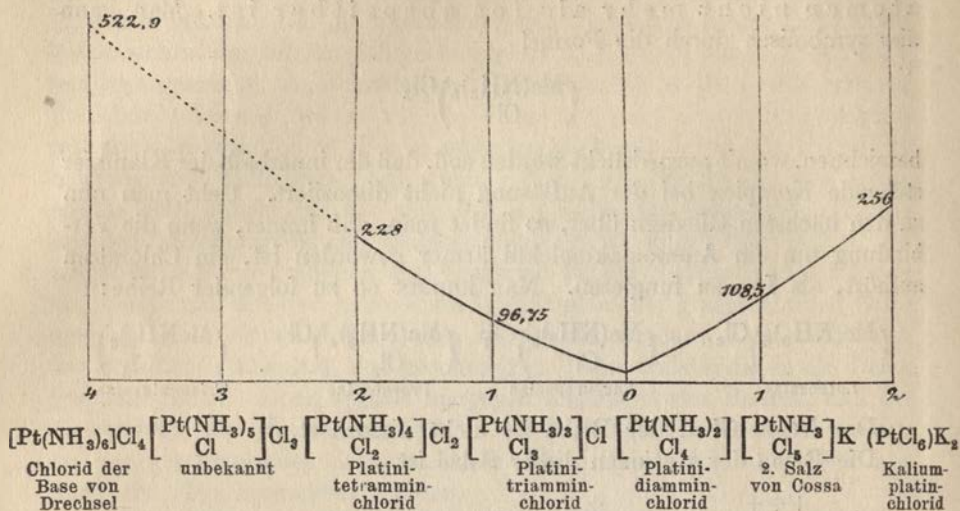


Das ursprünglich vierfach positiv geladene Platinammoniakion verliert durch Substitution eines Chlorions immer eine positive Ladung, wird elektrisch neutral und sogar schließlich negatives Ion. Die folgende Kurven-

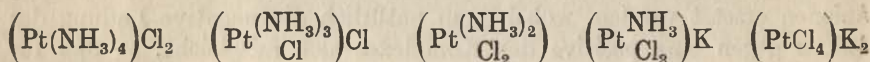
<sup>1)</sup> Zeitschr. anorg. Chemie 3. 267 (1893); 8. 153 (1895). — Werner und Miolati, Zeitschr. physik. Chem. 12. 35 (1893).

zeichnung gibt die beobachteten molekularen Leitfähigkeiten der Chloride, bzw. Kaliumsalze obiger Radikale:

Fig. 36.



Aehnlich entstehen durch Substitution von Chlorionen in Verbindungen des zweiwertigen Platins der Reihe nach die Salze:



Die Stelle des Ammoniaks in den angeführten Beispielen kann auch durch andere neutrale Atomgruppen, namentlich durch Wasser vertreten werden. So kennen wir die Roseverbindungen  $\left(\text{Me}\frac{(\text{NH}_3)_5}{\text{H}_2\text{O}}\right)\text{Cl}_3$  und die Tetramminroseverbindungen  $\left(\text{Me}\frac{(\text{NH}_3)_4}{(\text{H}_2\text{O})_2}\right)\text{Cl}_3$ . In diesen ist das Radikal dreiwertig geblieben, weil der Substituent neutral war. Führt man 6 Wassermoleküle ein, so gelangt man zu den Hexahydraten und es ist dies in der Tat diejenige Verbindungsform, die bei den Schwermetallen am häufigsten vorkommt. Wenn ein Hydrat mehr als 6 Wasser enthält, wie z. B. die Vitriole, so hat man dies nach W e r n e r so zu erklären, daß auch das Anion Wasser bindet oder daß Doppelmoleküle aufgenommen werden.

Den interessanten Fall einer „Hydratisomerie“ haben W e r n e r und G u b s e r, wie schon S. 351 erwähnt, in den Chromichloriden gefunden. Es ist schon längst bekannt, daß diese wie auch die anderen Chromisalze in zwei Modifikationen, einer grünen und einer violetten, existieren. Die festen Salze haben beide die Zusammensetzung  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . In Lösung geht die grüne Form in die violette über, wobei die Leitfähigkeit etwa auf das Dreifache steigt. In der violetten Lösung sind die drei Chloratome als Ionen vorhanden, es hat die Konstitution  $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6)\text{Cl}_3$ ; in

der grünen Lösung ist nur ein Chloratom als Ion vorhanden, seine Konstitution ist  $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2)$ . Das feste Salz hat zwei Mole Kristallwasser; daß diese anders gebunden sind als die übrigen, geht auch daraus hervor, daß das grüne Salz in das Tetrahydrat übergehen kann, ohne eine von seinen charakteristischen Eigenschaften zu verlieren.

**Valenzchemische Betrachtungen.** Die oben besprochenen Tatsachen haben gelehrt, daß Anionen, wie z. B. Cl, in zwei wesentlich verschiedenen Weisen vom metallischen Kation (Cr, Pt, Co, Cu usw.) gebunden werden können; einmal in der inneren Sphäre „koordinativ gebunden“, sodann in der äußeren Sphäre, in der gewöhnlichen typischen Bindung. Nur bei der koordinativen Bindung kann das Ion auch durch elektrisch neutrale Moleküle ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  usw.) ersetzt werden; offenbar ist also die koordinative Bindung ausgesprochen unitarisch, die typische Bindung ausgesprochen dualistisch (S. 328).

Die koordinative Bindung ist nur durch räumlich gerichtete Valenzkräfte zu erklären, wie bereits aus den S. 342 besprochenen optischen Isomeriefällen hervorgeht; bei der typischen Bindung sind derartige (optische oder geometrische) Isomeriefälle bisher nicht beobachtet worden, entsprechend übrigens der leichten Austauschbarkeit typisch gebundener Ionen und entsprechend ihrer Fähigkeit, elektrolytisch zu dissoziieren. Die Frage, ob es sich hier um gerichtete Valenzkräfte handelt, muß also offen bleiben, wenigstens bei Verbindungen, wie  $\text{KCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$  usw. Daß hingegen im  $\text{H}_2\text{O}$ , dem wir doch ebenfalls typische Valenzen und auch die Fähigkeit der elektrolytischen Spaltung in  $\bar{\text{O}}$  und  $2\text{H}^+$  zuschreiben, gerichtete Valenzen vorhanden sind, wird durch verschiedenartige physikalische und chemische Tatsachen höchstwahrscheinlich gemacht, so daß es sich allgemein auch bei den typischen Bindungen um gerichtete Valenzkräfte handeln dürfte.

Ionen, deren Bestandteile (metallischer Kation, umgeben von gesättigten Molekülen oder Anionen) koordinativ im Sinne der Wernerschen Anschauungen aneinander gebunden sind, bezeichnet man auch als „komplexe Ionen“. Die Zahl der typischen Valenzen derartiger Ionen ist natürlich gleich der Zahl ihrer freien Ladungen, der Sinn der letzteren (ob positiv oder negativ) entscheidet die Frage, ob es sich um ein komplexes Kation oder Anion handelt. Aus der Art der Bildung ist die Zahl dieser Valenzen sofort ersichtlich; das Anion des Ferrocyanalkiums besteht z. B. aus dem doppelt positiv geladenen Ferroion, das, entsprechend der Normalzahl 6, von sechs Cyanionen in koordinativer Bindung umgeben ist (entsprechend  $\text{FeCy}_6$ ). Den vier negativen Ladungen dieses Anions gemäß kommt dem Ferrocyanalkium die Formel  $\text{K}_4\text{FeCy}_6$  zu. Das Anion des Ferricyanalkiums besitzt, da das Ferriion drei positive Ladungen trägt, entsprechend nur drei freie negative Ladungen, die Formel des Ferricyanalkiums wird also  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$ . — Derartige Beispiele beleuchten zugleich die große mnemotechnische Bedeutung der Wernerschen Valenztheorie.

Verbindungen, wie  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ , sind im Gaszustande bei tieferen Temperaturen bimolekular; ihre Konstitutionsformel dürfte daher  $\text{Fe} \cdot \text{FeCl}_6$  usw. sein, in Analogie zu den Salzen der Ferricyanwasserstoffsäure. — Vielleicht ist  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , richtiger  $\text{Al} \cdot \text{AlO}_3$ , zu schreiben, d. h. ein  $+++$   $\text{Al}^-$  Ion ist von drei doppelt negativ geladenen  $\text{O}^-$  Ionen koordinativ umgeben.

Die Auffassung, daß bei den polaren Verbindungen die Valenzäußerung lediglich auf die *Coulomb*sche Kraft zurückzuführen sei, findet sich seit *Berzelius* oft in der Literatur ausgesprochen, ohne aber einer näheren Prüfung standgehalten zu haben. Es erscheint daher verwunderlich, daß *W. Kossel* ganz neuerdings (*Ann. d. Phys.* [4] **49**, S. 229, 1916) wiederum die gleiche Auffassung vertritt, indem er sich die Oberfläche eines Ions als undurchdringliche starre Kugelhülle vorstellt (übrigens im Gegensatz zu gut begründeten kinetischen Vorstellungen); die Bildung des  $\text{KCl}$ -Moleküls z. B. soll dann so erklärt werden, daß die beiden entgegengesetzt geladenen Ionen wie zwei entgegengesetzt geladene isolierende Kügelchen aneinander kleben bleiben. Die Unfruchtbarkeit dieser Auffassung erhellt bei der Lektüre der oben erwähnten überaus umfangreichen Abhandlung; ihre Unrichtigkeit läßt sich unter anderem daraus erkennen, daß, wie eine einfache thermodynamische Ueberschlagsrechnung lehrt, im gasförmigen Chlorwasserstoff neben  $\text{HCl}$ -Molekülen auch  $\text{HClH}^-$  und  $\text{ClHCl}^+$ -Ionen in nicht geringer Menge sich bilden müßten; in Wirklichkeit ist aber gasförmiger Chlorwasserstoff ein vollkommener Isolator. — Die vorstehende Kritik bezieht sich nicht auf die Betrachtungen des gleichen Autors (*l. c.*) zum periodischen System, die, wenn auch größtenteils nicht neu, doch auch in einzelnen Punkten uns weiter zu führen scheinen.

**Chemische Bindung und Farbe.** Die bereits S. 391 besprochene Absorptionsspektralanalyse hat neuerdings in den Händen von *Hantzsch* und seinen Mitarbeitern<sup>1)</sup> zu sehr wichtigen Ergebnissen bezüglich des Unterschiedes zwischen koordinativer und polarer Bindung geführt. Es ließ sich nämlich nachweisen, daß die elektrolytische Dissoziation die Lichtabsorption nicht beeinflusst, daß letztere aber durchgreifend geändert wird, sobald ein Eingriff in die innere Sphäre erfolgt, d. h. koordinative Valenzen gelöst werden.

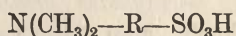
Beispielsweise hat Kupfervitriol in *Werner*scher Schreibweise die Formel  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; sowohl in verdünnten wie in konzentrierten Lösungen, ja selbst in kristallisierter Form ist die Farbe die gleiche und die Lichtabsorption hängt nur von der Zahl der Radikale  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4$  ab, die der Lichtstrahl passiert. Die elektrolytische Dissoziation ist in den verschiedenen Fällen natürlich sehr verschieden, aber dies ist ohne jeden Einfluß. Sobald man aber, z. B. durch Zusatz von Ammoniak, das Salz  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  herstellt, tritt, wie bekannt, ein tief dunkelblauer Farbumschlag ein; auch die neu entstandene Farbe ist unter den verschiedensten Bedingungen konstant, wenn nur das Radikal

<sup>1)</sup> Vgl. darüber besonders den zusammenfassenden Vortrag von *K. Schaefer*, der unter anderem auch die Methodik zu größerer Feinheit ausgebildet hat. *Zeitschr. angew. Chemie* **33**, 25 (1920); ebenda auch Literaturangaben. — Ferner das eingehende Referat von *J. Eggert*, „Chem. Theorie der Farbe“. *Naturwissenschaften* 1920, S. 529.

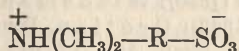
[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] ungeändert bleibt. — Kupferchloridlösungen sind bekanntlich in konzentrierterer Form grün, in großer Verdünnung blau wie Kupfersulfat; hier bildet sich höchstwahrscheinlich das Radikal [CuCl<sub>4</sub>], das bei Zusatz von viel Wasser in das Radikal [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] übergeht.

Sehr leistungsfähig hat sich die Auffassung von Hantzsch bei der Untersuchung der Säuren erwiesen, besonders auch (vgl. Buch III), was das Verhalten der Indikatoren anlangt. — Verdünnte Salpetersäure liefert das gleiche (ultraviolette) Absorptionsspektrum wie z. B. KNO<sub>3</sub>, auch wenn letzteres in der Form eines Dünnschliffes untersucht wird; in konzentrierteren Lösungen und besonders in seiner Form zeigt Salpetersäure aber ein anderes Spektrum, das sich nunmehr mit demjenigen der Ester der Salpetersäure identisch erweist. Hantzsch unterscheidet daher (und ähnlich in anderen Fällen) zwischen der wahren Säure, welche die Formel H[NO<sub>3</sub>] besitzt — H ionogen in der äußeren Sphäre gebunden! — und der Pseudosäure NO<sub>2</sub>.OH, die in Estern analog die Konstitution NO<sub>2</sub>.OR beibehält. — Offenbar ist angesichts der nahen Beziehungen, die nach den Gesetzen der Optik zwischen Lichtbrechung und Lichtabsorption besteht, den obigen Erfahrungen der sehr bemerkenswerte Befund Heydweillers<sup>1)</sup> an die Seite zu stellen, wonach auch das Refraktionsäquivalent eines Salzes das gleiche ist, gleichgültig, ob man es an verdünnten oder an konzentrierten Lösungen oder selbst am festen Salze bestimmt.

**Zwitterionen.** Eine eigentümliche Art von Ionen muß sich bilden, worauf Küster<sup>2)</sup> zuerst hingewiesen hat, wenn von einem elektrisch neutralen Molekül gleichzeitig ein positives und ein negatives (ein- oder mehrwertiges) Ion abgespalten wird; es bleibt dann ein im ganzen zwar elektrisch neutrales Molekül zurück, das aber insofern als Ion anzusprechen ist, weil es freie (sich in summa kompensierende) elektrische Ladungen enthält; Küster hat hierfür den Namen „Zwitterion“ vorgeschlagen. Ein Beispiel dafür sind das Methylorange und überhaupt die nach der Formel



konstituierten Substanzen, die in Lösung zugleich als Basis (als Derivat des Ammoniaks) und als Säure (Sulfosäure) fungieren können und daher in wässriger Lösung das Zwitterion



zu bilden vermögen. Offenbar deckt sich der Begriff des „Zwitterions“ mit dem eines „inneren Salzes“ im wesentlichen; die neuere Theorie läßt jedoch die Möglichkeit zweier Isomere zu, je nachdem die Ladungen frei bleiben oder sich ausgleichen. Experimentell ist jedoch über die Existenz dieser beiden Isomeren (die dem Unterschied zwischen z. B. dissoziierter und nichtdissoziierter Essigsäure entsprechen würden) nichts bekannt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. [4] 41. 519 (1913).

<sup>2)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 13. 136; vgl. auch Winkelblech, Zeitschr. physik. Chem. 36. 546 (1901).

Es wäre offenbar von großer Wichtigkeit, ein Mittel zum Nachweis der Zwitterionen zu besitzen; da auf das gesamte Ion ein elektrisches Feld keine Kraftkomponente liefert, so verraten sie sich nicht wie die gewöhnlichen Ionen durch ihre Leitfähigkeit. Wohl müßte ein elektrisches Feld ein Drehungsmoment auf die freien Ladungen ausüben und daher richtend auf die Zwitterionen einwirken, doch ist hierüber noch nichts bekannt. Möglicherweise kommen Zwitterionen häufiger vor, als man bisher angenommen hat, und um nur ein Beispiel zu erwähnen, so könnte der Kohlenstoff im Kohlenoxyd als vierwertig gelten, wenn man letzterem Stoffe die Konstitution



zuschreiben wollte; allein diese Auffassung läßt sich zurzeit weder beweisen noch widerlegen. Vgl. hierzu auch Bredig, Zeitschr. physik. Chem. 13. S. 323, Anm. 1 (1894).

**Hydratation der Ionen.** Dieser wichtigen Frage ist in neuerer Zeit erhöhte Aufmerksamkeit zugewandt worden; die folgenden Ausführungen verdanke ich größtenteils Herrn Riesenfeld, der sich eingehend mit diesem Problem beschäftigt hat.

Unter den vielen Beobachtungen<sup>1)</sup>, welche für die Annahme sprechen, daß die meisten Ionen in wässrigen Lösungen von einer Hülle von Wassermolekülen umgeben sind und bei der Elektrolyse zusammen mit diesen Wassersphären als Ionenhydrate wandern, sei besonders die von Kohlrausch<sup>2)</sup> gefundene Gesetzmäßigkeit erwähnt, daß der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung für die große Mehrzahl der einwertigen Ionen von annähernd gleichem Betrage und gleich dem Temperaturkoeffizienten der Fluidität des Wassers ist. Er bewegt sich nämlich bei 18° zwischen den Grenzen 0,020 und 0,024, während der Temperaturkoeffizient der Fluidität des Wassers bei dieser Temperatur 0,025 beträgt (vgl. auch S. 423). Eine weitere, sehr bemerkenswerte Tatsache ist, daß das Verhältnis von Ladung zu Teilchenradius für alle in Wasser unter dem Einflusse des elektrischen Stromes wandernden Teilchen (Ionen, Kolloide, suspendierte Gasblasen usw.) annähernd konstant ist<sup>3)</sup>. — So wandern z. B.  $\overset{++}{\text{Fe}}$  und  $\overset{+++}{\text{Fe}}$ ,  $\overset{-}{\text{MnO}_4}$  und  $\overset{--}{\text{MnO}_4}$ ,  $\overset{--}{\text{FeCy}_6}$  und  $\overset{--}{\text{FeCy}_6}$  annähernd gleich schnell. Man sollte vermuten, daß sich ein doppelt geladenes Teilchen zweimal so schnell wie ein einfach geladenes be-

<sup>1)</sup> Parallelität von Leitfähigkeit und innerer Reibung: H a n k e l, Pogg. Ann. 69. 225 (1846); W i e d e m a n n, Pogg. Ann. 99. 225 (1856); B e e t z, Pogg. Ann. 117. 1 (1862); G r o t i a n, Pogg. Ann. 151. 378 (1874); 157. 130 u. 273 (1876); S t e p h a n, Wied. Ann. 17. 673 (1882). — Beziehungen zwischen Volumänderung und Ionenkonzentration: v a n d e r W a a l s, Zeitschr. physik. Chem. 8. 215 (1891); M a c G r e g o r, Zeitschr. physik. Chem. 9. 231 (1892); C a r r a r a u. L e v i, Gazz. chim. ital. 30. II, 197 (1900); D r u d e u. N e r n s t, Zeitschr. physik. Chem. 15. 79 (1894). — Literaturzusammenstellungen: R e i n h o l d, Dissertation, Freiburg i. B. 1910 und W a s h b u r n, Jahrb. f. Radioaktivität 1908. 493 u. 1909. 69. N. R. D h a r, Zeitschrift f. Elektrochem. 20. 57 (1914).

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. 154. 228 (1875); Wied. Ann. 6. 207 (1897); Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Berlin 1902, 572.

<sup>3)</sup> v. H e v e s y, Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik 11. 419 (1914) und 13. 271 (1916).

wegen wird, weil die treibende Kraft die doppelte ist. Da die Ionengeschwindigkeit aber in den genannten und ähnlichen Fällen unabhängig von der Zahl der Ladungen annähernd konstant bleibt, so muß man annehmen, daß mit der Ladungszunahme jeweils eine Teilchenvergrößerung Hand in Hand geht. Diese erfolgt unter Zuhilfenahme des Lösungsmittels, indem, vermutlich durch die stärkere dielektrische Wirkung, die entsprechende Anzahl Wassermoleküle an das Ion angelagert wird.

Einen Anhaltspunkt zur Beurteilung des Verhältnisses der Hydratation der verschiedenen Ionen erhält man, wenn man ihre Atomvolumina und Beweglichkeiten vergleicht. Da die Ionenreibung, wie aus dem obigen hervorgeht, für die meisten einwertigen Ionen gleich ist, so sollte mit zunehmendem Atomvolumen die Beweglichkeit abnehmen. Tatsächlich steigen aber für die Ionen Li, Na, K, Rb und Cs die Atomvolumina von 22 auf 71 an, und trotzdem nehmen die Beweglichkeiten, während man ein Fallen erwarten sollte, im Gegenteil in der gleichen Reihenfolge von 33,4 auf 68,2 zu. Man kann dies durch die Annahme erklären, daß in der Reihe der Alkalien die Cs-Ionen die geringste Anzahl Wassermoleküle angelagert haben und mit fallendem Atomgewicht die Zahl der gebundenen Wassermoleküle so stark zunimmt, daß das Molvolumen der Ionen zusammen mit den sie umgebenden Wasserhüllen mit steigendem Atomgewicht nicht mehr zu-, sondern abnimmt.

Zur Bestimmung der Anzahl  $H_2O$ -Moleküle, die an ein Ion gebunden sind, kennt man folgende Wege. Wird zu der Lösung eines Elektrolyten ein indifferenten Stoff in gleichmäßiger und bekannter Konzentration hinzugefügt, so kann man, worauf Verfasser<sup>1)</sup> aufmerksam machte, nach erfolgter Elektrolyse aus der Konzentrationsänderung des Nichtelektrolyten einen Wert bestimmen, der nur von der Ueberführungszahl und der Differenz der Hydratation des Anions und Kations des Elektrolyten abhängt.

Wäre die Wanderungsgeschwindigkeit beider Ionen gleich, so könnte man aus dieser Konzentrationsänderung direkt die Differenz der an das Anion und Kation gebundenen Anzahl  $H_2O$ -Mole berechnen. Da aber die Beweglichkeiten beider Ionen verschieden sind, so ergibt sich die folgende Beziehung:

$$n A - (1 - n) K = x,$$

worin  $A$  die an 1 Mol des Anions und  $K$  die an 1 Mol des Kations gebundene Anzahl Mole  $H_2O$ ,  $n$  die Ueberführungszahl und  $x$  die Anzahl Mole Wasser bedeutet, die bei einem Stromdurchgang von  $1F$  an die Anode oder Kathode transportiert werden.

Nennt man  $v$  die Beweglichkeit des Anions und  $u$  die des Kations, so kann man obige Beziehung auch schreiben:

$$A - \frac{u}{v} K = \frac{x}{n}.$$

Unter Benutzung verschiedener Nichtelektrolyte haben Buchböck<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Nernst, Zur Frage der Hydratation gelöster Substanzen. Nachricht. d. Kgl. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, Math.-phys. Klass. 1900, 1.

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 55. 563 (1906).

und Washburn<sup>1)</sup> den Wert  $\frac{x}{n}$  für einige Elektrolyte bestimmt und folgende Werte erhalten:

HCl . . . . .	— 1,42—1,52
KCl . . . . .	— 1,27
NaCl . . . . .	— 1,24
LiCl . . . . .	— 2,05

Annähernd die gleichen Zahlen fand Remy<sup>2)</sup>, indem er eine Schicht zwischen den Elektroden gelatinierte und die Volumänderungen der letzteren bespülenden Lösungen maß. Daraus berechnen sich, wenn man die an ein Wasserstoffion gebundene Anzahl Moleküle H<sub>2</sub>O willkürlich gleich 1 setzt, für K 5 für Na 8, für Li 14 und für Cl 4 Moleküle H<sub>2</sub>O.

Einen anderen Weg, die Zahl der Wassermoleküle in den Wasserhüllen der Ionen zu bestimmen, haben Riessensfeld und Reinhold<sup>3)</sup> angegeben. Führen die Ionen bei der Elektrolyse infolge ihrer Hydratation Wasser mit sich zur Anode oder zur Kathode, so stellen nur die in außerordentlich verdünnten Lösungen experimentell bestimmten Ueberführungszahlen die „wahren Ueberführungszahlen“ dar. Die in konzentrierten Lösungen experimentell gefundenen Ueberführungszahlen müssen, um die wahre Ueberführungszahl zu geben, um einen Betrag korrigiert werden, der die bei der Elektrolyse überführte Wassermenge berücksichtigt. Daher wird sich in den meisten Fällen die experimentell gefundene Ueberführungszahl mit der Konzentration ändern und aus dieser Änderung kann man ebenfalls eine Beziehung zwischen der Hydratation des Anions und Kations ableiten.

Betrachtet man die Lösung eines binären Elektrolyten, von dem 1 Äquivalent in  $a$  Molen Wasser gelöst ist, und schickt eine Strommenge von  $1 F$  hindurch, so befinden sich nach der Elektrolyse an der Anode in  $a$  Molen Wasser  $1 + n$  Äquivalente Elektrolyt, wenn  $n$  die experimentelle Ueberführungszahl bezeichnet. Untersucht man nicht  $a$ , sondern  $a + x$  Mole Wasser auf ihren Gehalt nach der Elektrolyse, so findet man darin  $1 + n + \frac{x}{a}$  Äquivalente Elektrolyt. Ist  $w$  die wahre Ueberführungszahl und  $A$  und  $K$  die Anzahl Wassermoleküle, die an 1 Anion bzw. 1 Kation gebunden sind, so gilt für  $x$  wieder die oben gegebene Beziehung

$$wA - (1 - w)K = x.$$

Nimmt man an,  $x$  habe an der Anode einen positiven Wert, so werden in  $a + x$  Molen Wasser in der Umgebung der Anode nach der Elektrolyse  $1 + w$  Äquivalente Elektrolyt gefunden werden. Aus dem Vergleich dieser Zahl mit der oben angegebenen  $1 + n + x/a$  ergibt sich:

$$1 + w = 1 + n + x/a,$$

also

$$n = w + x/a.$$

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 66. 513 (1909).

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 89. 529 (1915).

<sup>3)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 66. 672 (1909).



Führt man für  $\alpha$  den reziproken Wert, die Konzentration  $c$ , ein, so wird:

$$-\frac{dn}{dc} = x.$$

So läßt sich aus dem Verlauf der Kurve für die Ueberführungszahl bei veränderter Konzentration unmittelbar die Größe  $x$  berechnen.

Eine dritte Beziehung für das Verhältnis der an verschiedene Ionen gebundenen Anzahl Wassermoleküle erhält man durch den Vergleich ihrer Beweglichkeiten<sup>1)</sup>. Betrachtet man die Ionen mit ihren Wassersphären als Kugeln, die sich unter der treibenden Kraft des Potentialgefälles mit konstanter Geschwindigkeit durch das Lösungsmittel bewegen, so kann man das Molvolumen der Ionen berechnen. Dies setzt sich zusammen aus dem Ionenvolumen und dem Volumen der Wasserhüllen. Ist das Volumen der gebundenen H<sub>2</sub>O-Moleküle groß gegen das Ionenvolumen, so kann man dies vernachlässigen und erhält direkt das Volumen und damit die Zahl der an ein Ionenmol gebundenen Mole H<sub>2</sub>O.

Nennt man die Beweglichkeiten zweier Ionen  $l_1$  und  $l_2$  und die Halbmesser ihrer Molvolumina (einschließlich der sie umgebenden Wasserhüllen)  $r_1$  und  $r_2$ , so gibt die Stokes'sche Formel<sup>2)</sup>, die man — starke Hydratation vorausgesetzt — wenigstens in erster Annäherung als gültig ansehen kann, die Gleichung

$$\frac{l_1}{l_2} = \frac{r_2}{r_1}.$$

Vernachlässigt man, was bei starker Hydratation ebenfalls in erster Annäherung möglich ist, das Atomvolumen der Ionen im Verhältnis zum Atomvolumen der sie umgebenden Wasserhüllen, so besteht zwischen den Halbmessern der Wasserhüllen und der von 1 Mol-Ion mitgeführten Anzahl Wassermolekülen  $A_1$  und  $A_2$  die Beziehung

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{r_1^3}{r_2^3}.$$

Mithin verhält sich

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{l_1^3}{l_2^3}.$$

Die Berücksichtigung des Eigenvolumen der Ionen ändert wenig, wie Remy (l. c.) zeigte<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Riesenfeld u. Reinhold l. c.

<sup>2)</sup> Cambr. phil. Trans. 9. 58 (1850).

<sup>3)</sup> Durch Anwendung der Stokes'schen Formel läßt sich — unter Benutzung der Avogadro'schen Zahl — aus der Ionenbeweglichkeit auch das Atomvolumen direkt berechnen (siehe Lorenz, Nernst-Festschrift S. 266). Der Vergleich des so ermittelten Atomvolumens der Ionen mit dem Atomvolumen derselben Stoffe im Gaszustand, berechnet aus dem Siedepunkt und dem Molekulargewicht, führt — im Mittel — zu den gleichen Werten. Hieraus scheint zu folgen, daß die Ionen in wässriger Lösung nicht hydratisiert sind. Zum gleichen Schlusse kommt R. Lorenz (Zeitschr. f. anorg. Chem. 94. 240, 255, 265; 95. 340; 96. 81, 217, 231 [1916] und 103. 243; 105. 175 [1918]) auch auf folgendem Wege. Er berechnet die Raumerfüllung der Ionen einmal aus der Größe  $b$  der van der Waals'schen und Da-

Durch Kombination der auf dem zweiten und dritten Weg erhaltenen Beziehungen zwischen der Hydratation verschiedener Ionen kann man die Hydratation der einzelnen Ionen berechnen. Da die Aenderung der Ueberführungszahl mit der Konzentration nicht sicher bekannt ist, und die Beziehung zwischen der Beweglichkeit und der Ionenhydratation — infolge der vereinfachenden Vernachlässigungen bei der Berechnung — nur einen angenäherten Wert gibt, so sind die so ermittelten Zahlen noch mit erheblichen Unsicherheiten behaftet. Für die Kationen ergibt sich folgende Reihenfolge der Hydratation (in Klammern ist die von 1 Mol-Ion mitgeführte Anzahl Mole  $H_2O$  hinzugefügt):

H (0); K (20); Ag (35);  $\frac{1}{2}$  Cd, Cu (55); Na (70); Li (150);

für die Anionen:

OH (10);  $\frac{1}{2}$   $SO_4$ , J, Br, Cl (20);  $NO_3$  (25);  $ClO_3$  (35).

Diese Zahlen gelten nur für unendlich verdünnte Lösungen. Mit zunehmender Konzentration des Elektrolyten nimmt die Hydratation ab, und zwar um so rascher, je stärker die Hydratation des betreffenden Ions bei unendlicher Verdünnung ist. Vielleicht lassen sich in sehr verdünnten wässrigen Lösungen die Abweichungen der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz wenigstens teilweise durch die Hydratation der Ionen erklären.

Von den Nitraten der Alkalien zeigt  $CsNO_3$  die kleinste Hydratation und auch die geringsten Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz<sup>1)</sup>. In der Reihenfolge K, Na steigt sowohl die Abweichung vom Massenwirkungsgesetz wie die Hydratation an. Setzt man die oben angegebenen Hydratationszahlen ein, so verschwinden diese Abweichungen<sup>2)</sup> und es ergeben sich konstante oder wenig ansteigende Werte für die Dissoziations-

niel Berthelotschen Zustandsgleichung und ein andermal aus der tetraedrischen Packung, d. h. unter der Annahme, daß die Atome Kugeln und so gelagert sind, daß die Kugeln der zweiten Schicht jeweils in die Versenkungen, die von den Kugeln der ersten Schicht gebildet werden, zu liegen kommen. Die erste Berechnung gibt einen oberen, die zweite einen unteren Grenzwert für das von den Ionen wirklich eingenommene Volumen. Aus beiden Grenzwerten werden nach der Stokes'schen Formel die Ionenbeweglichkeiten berechnet und mit den experimentell ermittelten Zahlen verglichen. Diese liegen für einwertige organische An- und Kationen und anorganische komplexe Salze innerhalb der berechneten Grenze. Mehrwertige Ionen haben fast durchweg eine zu kleine, die typischen anorganischen Ionen teils eine zu kleine, teils eine zu große Beweglichkeit. — Der Durchmesser der Atomvolumina der H-Ionen wird auf diesem Wege um den vierten Teil, der der OH-Ionen um den dritten Teil, und der der Cs-Ionen um fast die Hälfte (0,56) zu klein gefunden. Der Durchmesser derjenigen Ionen, die nach obigen Messungen eine mittelstarke Hydratation zeigen (Cl, Br, Tl), ergibt sich gleich dem ihrer Gasmoleküle, und der derjenigen Ionen, die nach obigem stark hydratisiert sind, wird zu groß gefunden; z. B. Ag  $1\frac{1}{2}$ mal, Li 2mal. Es zeigt sich also auch in diesen Zahlen eine deutliche Parallelität zwischen der oben vermuteten Hydratation der Ionen und dem Durchmesser der Ionenkomplexe, was eher für als gegen eine Hydratation spricht.

<sup>1)</sup> Biltz, Zeitschr. f. Elektrochem. 17. 503 (1911); Washburn-McInnes, Zeitschr. f. Elektrochem. 18. 49 (1912).

<sup>2)</sup> Roth, Zeitschr. physik. Chem. 79. 599 (1912).

konstante von derselben Größenordnung, wie sie sich für extrem verdünnte Lösungen, wo die Hydratation ohne jeden Einfluß ist, berechnen.

Zwei weitere Methoden, durch die möglicherweise ebenfalls die Ionenhydratation bestimmt werden könnte, sind die Messung der Diffusion eines Elektrolyten in einer Lösung, der ein Nichtelektrolyt in gleichmäßiger und bekannter Konzentration beigefügt ist<sup>1)</sup> und die Bestimmung der elektromotorischen Kraft von Konzentrationselementen<sup>2)</sup>. Doch haben beide Methoden bisher noch nicht zu brauchbaren Resultaten geführt.

Wie die Wassermoleküle von den Ionen gebunden sind, wissen wir nicht; zum Teil wahrscheinlich durch koordinative Bindung, zum Teil aber wohl, besonders bei weitgehender Hydratation, durch dielektrische Anziehung, wie wir es im Kap. X dieses Buches bei den Luftionen noch näher kennen lernen werden.

**Historische Bemerkung.** Die Idee der elektrolytischen Dissoziation, die auf so verschiedenartige Gebiete der Physik und Chemie befruchtend und umgestaltend gewirkt hat, besitzt wie jede derartige Entdeckung ihre Vorgeschichte. Im Jahre 1857 entwickelte Clausius<sup>3)</sup> bereits aus den Gesetzen der elektrolytischen Leitung die Anschauung, daß in einem derartigen Leiter freie Ionen mindestens eine spurenweise und zeitweilige Existenz führen müssen. Von ähnlichen Gesichtspunkten geleitet, kam 1880 H. v. Helmholtz<sup>4)</sup> zu einer gleichen Anschauung. „Da die schwächsten verteilenden elektrischen Anziehungskräfte ebenso vollständiges Gleichgewicht der Elektrizität im Innern von elektrolytischen Flüssigkeiten erzeugen, wie in metallischen Leitern: so ist anzunehmen, daß der freien Bewegung der positiv und negativ geladenen Ionen keine anderen (chemischen) Kräfte entgegenstehen als allein ihre elektrischen Anziehungs- und Abstoßungskräfte.“ In diesem Satze hat Helmholtz den Grundgedanken der Theorie der elektrolytischen Dissoziation bereits mit großer Klarheit ausgesprochen. In experimenteller Hinsicht sind die kryoskopischen Forschungen Raoult's von Bedeutung, der bereits im Jahre 1884 darauf hinwies<sup>5)</sup>, daß die anomal großen Gefrierpunktniedrigungen der Salze in wässriger Lösung in einem deutlichen Zusammenhang zur Zahl ihrer Ionen stehen, und sogar annähernde Regeln angegeben hat, um aus der Zahl und der Wertigkeit der Ionen die Gefrierpunktsdepression von Salzen zu berechnen. Die weitere Durchführung der obigen Gedanken und die Aufstellung exakter Formeln verdankt man

<sup>1)</sup> Nernst u. Lotmar, Nachricht. d. Kgl. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, Math.-phys. Klass. 1900, 1.

<sup>2)</sup> Reinhold, Zeitschr. f. Elektrochem. 14. 766 (1908).

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. 101. 338 (1857).

<sup>4)</sup> Wied. Ann. 11. 737 (1880).

<sup>5)</sup> Compt. rend. vom 18. Aug. 1884.

jedoch erst Arrhenius (1887), der einerseits die Natur und Zahl der Ionen zu bestimmen lehrte und andererseits die Fruchtbarkeit der Theorie durch eine Reihe von Anwendungen in ein helles Licht brachte.

## IX. Kapitel.

### Die physikalischen Eigenschaften der Salzlösungen.

**Notwendigkeit des additiven Verhaltens.** Eine hinreichend verdünnte Salzlösung enthält den Elektrolyten im Zustande vollständiger Dissoziation; der gelöste Stoff ist also ein Gemisch verschiedenartiger Moleküle, nämlich der Ionen. Nun ist es eine allgemeine Erfahrung, daß in einer verdünnten Lösung, gerade so, wie es bei einem Gasgemische der Fall ist, jede Komponente ihre Eigenschaften unverändert beibehält, und daß man also die Eigenschaften des Gemisches angeben kann, wenn man die der einzelnen Komponenten kennt. Hieraus fließt dann unmittelbar der fundamentale Satz, daß die Eigenschaften einer Salzlösung aus denen der freien Ionen sich additiv zusammensetzen.

Da auch dieser einfache Satz, den wir in seiner Anwendung auf die elektrische Leitfähigkeit bereits im vorigen Kapitel bestätigt gefunden haben, gelegentlich Mißdeutungen erfahren hat, so sei ausdrücklich vor einigen irrtümlichen Anwendungen gewarnt. Der Satz setzt einen vollständig dissoziierten Elektrolyten voraus; wie die Verhältnisse in dem Falle liegen, daß die Dissoziation nur unvollständig ist, darüber läßt sich a priori gar nichts sagen. Er kann unter Umständen auch für nicht vollständig dissoziierte Elektrolyte gelten, und zwar wird dies offenbar in allen Fällen zutreffen, in denen die betreffende Eigenschaft sich nicht bei dem Zusammentritte der Ionen zum elektrisch neutralen Molekül ändert. Wie weit dies im gegebenen Falle zutrifft, hängt augenscheinlich davon ab, ob die betreffende Eigenschaft ausgesprochen additiv ist oder nicht. Ein Grund, das oben abgeleitete Gesetz zu verwerfen, weil es bisweilen (z. B. bei der Lichtabsorption) auch da gelte, wo es nicht notwendig zu gelten braucht, liegt natürlich nicht vor.

**Dichte von Salzlösungen.** Fügt man zu Wasser ein bei der Lösung elektrolytisch sich vollkommen dissoziierendes Salz, so wird die hierdurch erzeugte Volumänderung sich additiv zusammensetzen aus der von den einzelnen Ionen des Salzes hervorgebrachten, und es wird somit letztere eine additive Eigenschaft der Ionen sein. Das gleiche kann auch für wenig dissoziierte Salze der Fall sein (wenn z. B. die elektrolytische Dissoziation mit keiner Volumänderung verbunden ist), aber es ist hier nicht mehr mit Notwendigkeit zu erwarten. Es war übrigens bisher nicht möglich, anzugeben, mit welchem Betrage jedes einzelne Ion an der beobachteten Volumänderung beteiligt ist.

Bezeichnen wir die Dichte einer Lösung, die auf  $m$  g Wasser ein Mol

Salz vom Molekulargewichte  $M$  enthält, mit  $s$  und die des reinen Wassers bei der gleichen Temperatur mit  $s_0$ , so berechnet sich die durch Auflösung jener Salzmenge erzeugte Volumänderung zu

$$\Delta v = \frac{M + m}{s} - \frac{m}{s_0};$$

die folgende Tabelle enthält einige aus verdünnten Lösungen berechnete Werte jener Volumänderung<sup>1)</sup>:

I	Diff.	II	Diff.	Diff. I—II
KCl = 26,7		NaCl = 17,7		9,0
KBr = 35,1	8,4	NaBr = 26,7	9,0	8,4
KJ = 45,4	10,3	NaJ = 36,1	9,4	9,3

Diese Werte sind bis auf mindestens eine Einheit unsicher; innerhalb dieser Beobachtungsfehler bewährt sich der obige Satz, wie die jeweilige Konstanz der Differenzen Br—Cl, J—Br, K—Na beweist.

Die Volumänderung  $\Delta v$  ist häufig nicht mehr additiv, wenn es sich um sehr schwach dissoziierte Stoffe handelt:

KAc = 50,6	NaAc = 40,0	HAc = 51,1
KCl = 26,7	NaCl = 17,7	HCl = 17,4
Diff. = 23,9	22,3	33,7

Die Differenzen entsprechen dem Unterschiede zwischen der durch Ac (= Essigsäureradikal) und durch Cl erzeugten Volumzunahme; sie ist gleich, wenn man sie aus den beiden weitgehend dissoziierten Salzen berechnet, hat aber einen ganz anderen Wert, wenn man die stark dissoziierte Salzsäure mit der schwach dissoziierten Essigsäure vergleicht. Bei sehr starker Verdünnung ist auch Essigsäure weitgehend dissoziiert; dann würde sich hiernach ihr  $\Delta v$  auf ca. 40,5 vermindern müssen.

Wenn die soeben definierte Volumänderung  $\Delta v$  eine additive Eigenschaft ist, so kann das gleiche aus Gründen algebraischer Natur natürlich nicht mehr streng für die Aenderungen des spezifischen Gewichts der Fall sein; wohl aber wird dies angenähert stattfinden müssen, weil die Dichteänderungen immerhin nur einen kleinen Betrag der Gesamtdichte erreichen. In der Tat findet man, daß z. B. die Dichten normaler Lösungen von Na- und K-Verbindungen mit gemeinsamem negativen Bestandteil eine konstante Differenz aufweisen; da nun ferner die Aenderungen der Dichte nahe proportional dem Gehalte erfolgen, so muß jene Differenz ebenfalls dem Gehalte proportional sein.

Man kann von diesen Gesetzmäßigkeiten Gebrauch machen, um aus wenigen empirisch zu bestimmenden Daten die Dichte einer beliebigen Lösung eines Salzes mit den Ionen  $A$  und  $B$  zu berechnen<sup>2)</sup>. Bezeichnet

<sup>1)</sup> J. Traube, Zeitschr. anorg. Chem. 3. 11 (1893).

<sup>2)</sup> Valsou, Compt. rend. 73. 441 (1871) und 77. 806 (1873).

man die Dichte einer  $\mu$ -fach normalen Chlorammoniumlösung, die man als Ausgangspunkt wählt, mit  $D_\mu$  und mit  $a$  und  $b$  die Differenzen, welche zwischen der Dichte einer normalen Chlorammoniumlösung und derjenigen einer normalen  $\text{ACl}$ - bzw.  $\text{NH}_4\text{B}$ -Lösung bestehen, so berechnet sich die Dichte  $d$  einer  $\mu$ -fach normalen  $\text{AB}$ -Lösung nach der Formel

$$d = D_\mu + \mu (a + b).$$

Die empirisch zu bestimmenden Konstanten  $a$  und  $b$  nennt man die Moduln der betreffenden Ionen. In den folgenden Tabellen befinden sich die Dichten der Chlorammoniumlösungen und die Moduln einer Anzahl Ionen aufgeführt<sup>1)</sup>. Sämtliche Zahlen beziehen sich auf 15°.

$\mu$	Dichten von $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösungen
1	1,0157
2	1,0308
3	1,0451
4	1,0587
5	1,0728

Moduln in  $\frac{1}{10000}$  Einheiten.

$\text{NH}_4 = 0$ ,  $\text{K} = 289$ ,  $\text{Na} = 238$ ,  $\text{Li} = 78$ ,  $\frac{1}{2}\text{Ba} = 735$ ,  $\frac{1}{2}\text{Sr} = 500$ ,  
 $\frac{1}{2}\text{Ca} = 280$ ,  $\frac{1}{2}\text{Mg} = 210$ ,  $\frac{1}{2}\text{Mn} = 356$ ,  $\frac{1}{2}\text{Zn} = 410$ ,  $\frac{1}{2}\text{Cd} = 606$ ,  $\frac{1}{2}\text{Pb}$   
 $= 1087$ ,  $\frac{1}{2}\text{Cu} = 434$ ,  $\text{Ag} = 1061$ .

$\text{Cl} = 0$ ,  $\text{Br} = 373$ ,  $\text{J} = 733$ ,  $\text{NO}_3 = 163$ ,  $\frac{1}{2}\text{SO}_4 = 206$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 = -15$ .

So berechnet sich die Dichte einer dreifach äquivalent-normalen  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, die also 1,5 g-Moleküle im Liter enthält, zu

$$d = 1,0451 + 0,0003 (500 + 163) = 1,2440,$$

während die direkte Bestimmung die wenig differierende Zahl 1,2422 lieferte. Bisweilen erreichen die Differenzen allerdings höhere Beträge.

**Elektrostriktion durch freie Ionen.** Sehr bemerkenswert ist die Erscheinung, daß die oben eingeführten  $\Delta v$ -Werte bei elektrolytisch dissoziierten Stoffen ganz auffallend klein sind, indem sie erheblich unterhalb des Molekularvolums im festen Zustande bleiben, ja in einigen Fällen (z. B. beim Natriumkarbonat, Magnesiumsulfat, Zinksulfat) sogar negativ werden. Daher findet man denn auch, wie es scheint, durchgängig, daß mit zunehmender Ionenspaltung  $\Delta v$  eine deutliche Tendenz zur Abnahme verrät, wie es besonders auffallend aus den genauen Messungen von Kohlrausch und Hallwachs<sup>2)</sup> hervorgeht. Die bisher beobachteten Tatsachen lassen sich am einfachsten so deuten, daß das Lösungsmittel Wasser infolge der Gegenwart freier Ionen eine starke Kontraktion erfährt.

<sup>1)</sup> Bender, Wied. Ann. 20. 560 (1883).

<sup>2)</sup> Wied. Ann. 53. 14 (1894); vgl. auch F. Kohlrausch, ibid. 56. 185 (1895).

Es ist von Interesse, daß eine solche Kontraktion sich aus den elektrischen Ladungen der Ionen vorhersehen läßt; jede elektrische Flüssigkeit muß nämlich ihr Volum verringern, wenn (wie wohl stets der Fall) ihre Dielektrizitätskonstante durch Druck zunimmt. Es liegt daher nahe, die oben erwähnte Kontraktion des Wassers durch gelöste Elektrolyte als durch das elektrostatische Feld der Ionen hervorgerufen zu erklären; die Theorie dieser Elektrostriktion durch freie Ionen ist von *D r u d e* und *N e r n s t*<sup>1)</sup> aufgestellt und entwickelt worden.

Diese Elektrostriktion, die nach einwandfreien physikalischen Prinzipien notwendig vorhanden sein muß, würde also so wirken, daß das Lösungsmittel kontrahiert wird; der dadurch bedingte Zuwachs des inneren Druckes würde allerdings nicht ein gleichmäßig über das ganze Lösungsmittel sich erstreckender Druck sein, vielmehr in unmittelbarer Nachbarschaft eines jeden Ions wegen des daselbst vorhandenen starken Potentialgefälles sehr groß sein und in einiger Entfernung rasch abnehmen. In vieler Hinsicht wird sich aber das Lösungsmittel so verhalten, als ob es unter einen gewissen gleichmäßigen höheren Druck gelangt wäre. Man gelangt also so zu einer sehr einfachen physikalischen Deutung des S. 264 dargelegten *B i n n e n d r u c k s* von Lösungen.

Natürlich muß von vornherein zugegeben werden, daß es auch noch andere Ursachen für das Auftreten eines Binnendruckes geben kann, und man findet dementsprechend, daß auch Nichtelektrolyte nicht unbedeutliche Werte des Binnendruckes aufweisen können. Im großen und ganzen aber kann meines Erachtens bei Durchmusterung des von *T a m m a n n* berechneten Beobachtungsmaterials kein Zweifel obwalten, daß die Elektrolyte im Sinne obiger Darlegungen durch relativ hohe Binnendrucke ausgezeichnet sind; möglicherweise handelt es sich bei den Nichtelektrolyten von hohem Binnendruck um Zwitterionen (S. 439), die natürlich ebenfalls eine Elektrostriktion hervorrufen müssen<sup>2)</sup>.

In wässrigen Lösungen beträgt die Kontraktion, die bei der Spaltung eines binären, aus zwei einwertigen Ionen bestehenden Elektrolyten entsteht, in der Regel 10 bis 12 cem. — Von *C a r r a r a u. L e v i* (*Gazz. chim. ital.* 30. II, 197 [1900]) wurde auch bei den Lösungsmitteln Methyl-, Aethylalkohol und Urethan eine Abnahme des Molekularvolumens gelöster Elektrolyte mit zunehmender Dissoziation beobachtet; ebenso fand *W a l d e n* (*Zeitschr. physik. Chem.* 60. 87 [1907]), als er die Dichten von Lösungen des guten Elektrolyts Tetraäthylammoniumjodid in den verschiedensten Lösungsmitteln untersuchte, daß stets mit wachsender Dissoziation eine Kontraktion zu konstatieren war; dieselbe war in allen Fällen nahe gleich und betrug, auf vollständige Dissoziation bezogen, im Mittel 13 cem, war also wenig von dem für wässrige Lösungen gefundenen Werte verschieden.

**Brechungsvermögen von Salzlösungen.** Aus denselben Gründen, aus denen die Aenderung des Volumens durch Salzzusatz eine additive

<sup>1)</sup> *Zeitschr. physik. Chem.* 15. 79 (1894).

<sup>2)</sup> Die von *P o l o w z o w* (*Zeitschr. physik. Chem.* 75. 513 [1911]) angestellten Untersuchungen haben in völligem Einklang mit den obigen Ausführungen ergeben, daß bei einer Dissoziation in ungeladene Moleküle keine Kontraktion auftritt; der Autor erblickt demgemäß ebenfalls in der Elektrostriktion die Hauptursache für das Ansteigen des Binnendruckes.

Eigenschaft der Ionen sein mußte, wird das gleiche auch von den Aenderungen des spezifischen Brechungsvermögens zu erwarten sein; tatsächlich findet man denn auch, daß das molekulare Brechungsvermögen der in wässriger Lösung befindlichen Salze eine additive Eigenschaft ist, wenn dieselben vollständig oder wenigstens zum großen Teile in die freien Ionen zerfallen sind, daß dies aber aufhören kann (natürlich nicht notwendig aufhören muß), wenn die elektrolytische Dissoziation nur geringfügig ist. So konstatierte bereits Gladstone<sup>1)</sup>, daß die molekularen spezifischen Brechungsvermögen gleichnamiger K- und Na-Verbindungen eine ziemlich konstante Differenz aufweisen: wie Le Blanc<sup>2)</sup> eingehend nachgewiesen hat, gilt dasselbe von dem Unterschiede der spezifischen Brechungsvermögen von Säuren und ihren Na-Salzen, sofern die ersteren weitgehend dissoziiert sind, nicht aber, sobald die Ionenspaltung nur eine geringfügige ist, d. h. es haben gebundener und elektrolytisch abgespaltener Wasserstoff eine merklich verschiedene Atomrefraktion. Ein Weg, um die spezifische Brechung der einzelnen Ionen zu bestimmen, hat sich bisher ebensowenig auffinden lassen, wie die Ermittlung des Betrages, um welchen jedes einzelne Ion das spezifische Volum des Wassers ändert, bisher nicht möglich war (vgl. S. 446).

Einfacher, aber weniger rationell ist es, anstatt mit dem spezifischen Brechungsvermögen mit dem Brechungsindex selber zu rechnen. Auch die Aenderung, welche der Brechungsindex des reinen Wassers durch Salzzusatz erfährt, wird sich wenigstens annähernd additiv zusammensetzen aus den durch die einzelnen Ionen erzeugten Aenderungen, und man kann durch passend gewählte Zahlenwerte oder Moduln der Ionen die Brechungskoeffizienten von Salzlösungen in genau der gleichen Weise berechnen, wie es für die spezifischen Gewichte derselben möglich war (S. 448). Bezeichnet man mit  $N_\mu$  den Brechungsindex einer KCl-Lösung vom Gehalte  $\mu$  Äquivalente in einem Liter, so berechnet sich der Brechungsindex  $n$  der Lösung eines Salzes von diesem Gehalte, dessen Ionen die Moduln  $a$  und  $b$  zukommen mögen, nach der Formel:

$$n = N_\mu + \mu (a + b).$$

Von B e n d e r<sup>3)</sup> sind für die darüber stehenden Linien folgende für  $t = 18^\circ$  gültige Brechungskoeffizienten der KCl-Lösungen, die als Ausgangspunkte dienen, und Moduln gefunden worden:

$\mu$	$H_a$	$D$	$H_b$	$H_\gamma$
1	1,3409	1,3428	1,3472	1,3505
2	1,3498	1,3518	1,3565	1,3600
3	1,3583	1,3603	1,3651	1,3689

<sup>1)</sup> Gladstone, Phil. Trans. 1868; Kanonikoff, J. pr. chem. [2] 31.339 (1885).

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 4. 553 (1889).

<sup>3)</sup> Wied. Ann. 39. 89 (1890). Vgl. auch Valson, Jahresbericht für Chemie 1873, S. 135.



Moduln in  $\frac{1}{10000}$  Einheiten.

	$H_\alpha$	$D$	$H_\beta$	$H_\gamma$
K	0	0	0	0
Na	2	2	2	2
$\frac{1}{2}$ Cd	38	—	40	41
Cl	0	0	0	0
Br	37	38	41	43
J	111	114	123	131

So berechnet<sup>1)</sup> sich der Brechungskoeffizient für eine doppelt normale NaBr-Lösung und die Linie  $H_\alpha$  zu

$$n = 1,3498 + 0,0002 (2 + 37) = 1,3576,$$

während der Versuch 1,3578 ergibt. Häufig ist jedoch die Uebereinstimmung weniger gut.

**Lichtabsorption und Farbe.** Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation führt hier zu der Forderung, daß die Absorption eines vollständig dissoziierten Elektrolyten sich additiv zusammensetzt aus der Absorption des positiven und derjenigen des negativen Bestandteils, und daß demgemäß die Farbe einer verdünnten Salzlösung von der Farbe der freien Ionen abhängt. Zugunsten dieses Satzes sprechen die bekannten Tatsachen, daß z. B. bei hinreichend kleinen Konzentrationen alle Chromate gelb, alle Kupfersalze blau und alle aus lauter farblosen Ionen, wie Cl, Br, J,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$  usw. und K, Na, Ba, Ca,  $\text{NH}_4$  usw., kombinierte Salze in wässriger Lösung farblos sind; er ist ferner in neuerer Zeit wiederholt einer quantitativen Prüfung unterworfen worden. Insbesondere sind von Ostwald<sup>2)</sup> die Absorptionsspektren einer Anzahl Salze der Uebermangansäure, des Fluoreszeins, Eosins, der Rosolsäure, des Anilinvioletts usw. photographisch fixiert worden; die Spektren der verdünnten Lösungen verschiedener Salze mit gleichem farbigen Ion zeigten sich identisch. Die Abbildung S. 452 enthält die Absorptionsspektren einer Anzahl Salze der Uebermangansäure, die in äquivalenten, also gleich viel gefärbte Ionen enthaltenden Lösungen untersucht wurden; dieselben zeigen absolut identische Streifen in Gelb und Grün.

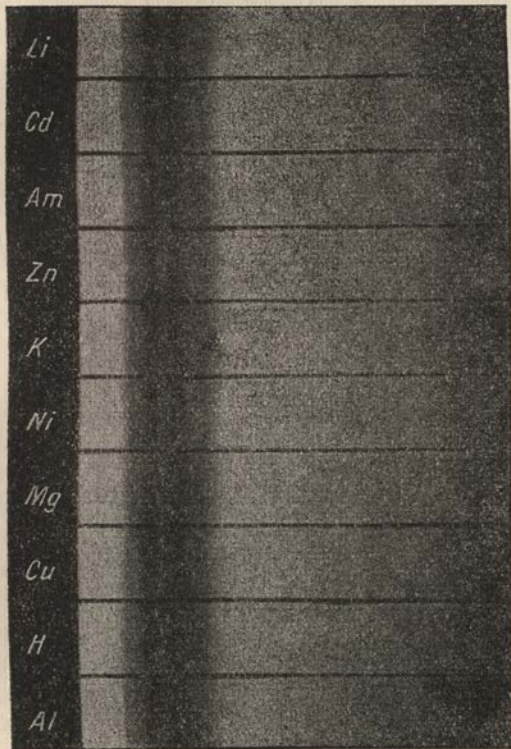
Natürlich kann aber dasselbe Ion, wenn es die Zahl seiner elektrischen Aequivalente wechselt, auch andere Farbe annehmen, so ist

<sup>1)</sup> Von Chénevau (Ann. phys. chim. [8] 12. 145, 289 [1907]) ist in Uebereinstimmung damit gezeigt worden, daß bei Salzen die Differenz der Brechungsvermögen von Lösung und gelöstem Stoff unabhängig von der Dissoziation und eine additive Eigenschaft der Ionen ist.

<sup>2)</sup> Abh. d. kgl. sächs. Akad. 18. 281; Zeitschr. physik. Chem. 9. 579 (1892). Vgl. ferner Ewan, Phil. Mag. [5] 33. 317 (1892).

das dreiwertige Chromion blau, das zweiwertige violett gefärbt; ebenso ändert sich das Spektrum, wenn ein farbiges Ion mit anderen Stoffen ein neues Ion bildet, wie z. B. die negativen Ionen der verschiedenen Chromsäuren wiederum andere Färbung besitzen als die freien Chromionen. — Wie wir bereits S. 438 sahen, ergab die spätere Forschung auf diesem Gebiete, daß über die Forderung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation hinaus der bloße Zusammentritt der Ionen, d. h.

Fig. 37.



eine Anlagerung ohne Aenderung koordinativer Bindungen, die Lichtabsorption nicht beeinflußt.

**Natürliches Drehungsvermögen.** Salze, die ein gleiches optisch aktives Ion enthalten, müssen im Zustande völliger Dissoziation in äquivalenten Lösungen gleiches Drehungsvermögen besitzen. Eine Bestätigung dieses Satzes liefern bereits einige Messungen von Landolt<sup>1)</sup>; noch schlagender sind jedoch die Ergebnisse der späteren Untersuchungen von Oudemans<sup>2)</sup>, der zur Aufstellung obigen Satzes rein empirisch gelangt war und ihn folgendermaßen formuliert hatte: es zeigen in ihren Salzen

Alkaloide unabhängig von der Natur der mit ihnen kombinierten Säure, optisch aktive Säuren unabhängig von der Natur des mit ihnen verbundenen Metalls gleiche Drehung bei äquivalenter Konzentration. So betrug die Molekularrotation folgender Salze der Chinasäure, gemessen an ca.  $\frac{1}{7}$  normalen Lösungen, für

K = 48,8, Na = 48,9, NH<sub>4</sub> = 47,9, Ba = 46,6, Sr = 48,7, Mg = 47,8,

war also sehr nahe gleich.

Auch das magnetische Drehungsvermögen ist eine

<sup>1)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 6. 1073 (1873); W. Hartmann, *ibid.* 21. 221 (1882).

<sup>2)</sup> Beibl. 9. 635 (1885).

additive Eigenschaft, wie aus den Untersuchungen Jahn's<sup>1)</sup> u. a. zu schließen. Ferner sei noch erwähnt, daß nach den Untersuchungen G. Wiedemanns<sup>2)</sup> der Atommagnetismus von gelösten Salzen magnetischer Metalle unabhängig von der Natur der Säure sich ergibt, und daß auch die Fluoreszenzerscheinungen sowohl Ionen wie elektrisch neutralen Molekülen zukommen können<sup>3)</sup>.

**Ionenbeweglichkeit.** Von Ostwald, Walden und besonders von Bredig<sup>4)</sup> sind die aus den Grenzwerten der molekularen elektrischen Leitfähigkeiten abgeleiteten Wanderungsgeschwindigkeiten (vgl. Kap. 8) einer sehr großen Zahl von Anionen und Kationen auf den Zusammenhang mit ihrer chemischen Natur untersucht worden. Die erkannten Beziehungen sind in der Hauptsache folgende:

Die Beweglichkeit elementarer Ionen ist eine deutliche periodische Funktion ihres Atomgewichts und steigt in jeder Reihe verwandter Elemente mit demselben, jedoch nur schwach bei Atomgewichten über 35.

Zusammengesetzte Ionen wandern gleich schnell, wenn sie isomer und in bezug auf die dissoziierende Gruppe von gleichem Substitutionsgrade sind: demnach wandern gleich schnell

die Anionen der o-Toluylsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$  (29,9) und  $\alpha$ -Toluylsäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  (29,8); Buttersäure  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  (30,7) und Isobuttersäure  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$  (30,9);

die Kationen des Propylamins  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3\text{OH}$  (40,1) und Isopropylamins  $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3\text{OH}$  (40,0);

dagegen wegen mangelnder Gleichheit des Substitutionsgrades ungleich:

die Kationen des Propylamins  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3\text{OH}$  (40,1) und Trimethylamins  $(\text{CH}_3)_3\text{NHOH}$  (47,0).

Je höher der Substitutionsgrad isomerer Ionen, um so schneller wandern dieselben.

Die Substitution der gleichen Gruppe in verschiedenen Ionen ändert deren Wanderungsgeschwindigkeit im gleichen Sinne; die Beweglichkeit nimmt im allgemeinen mit wachsender Atomzahl ab, und zwar um so weniger, je größer die Atomzahl bereits ist, so daß die Wanderungsgeschwindigkeit mit wachsender Kompliziertheit der Ionen asymptotisch einem Minimalwert von etwa 20 zustrebt (die schnellsten

Ionen sind  $\overset{+}{\text{H}} = 318$  und  $\overset{-}{\text{OH}} = 174$ ). Infolge zahlreicher, nur zum Teil erkannter konstitutiver Einflüsse konnten zahlenmäßige Beziehungen nicht festgestellt werden.

**Systematik der Ioneneigenschaften.** Bei der Untersuchung einer beliebigen physikalischen Eigenschaft von Salzlösungen wird es sich

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 43. 280 (1891).

<sup>2)</sup> Vgl. Art. „Magnetismus“ in Ladenburgs Handwörterbuch 7. (1889).

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu die interessante Studie von Buckingham, Zeitschr. physik. Chem. 14. 129 (1894).

<sup>4)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 13. 242 (1894).

zunächst darum handeln, sie auf eine additive Form zu bringen; dies ist gewöhnlich sehr einfach bei den sogenannten einseitigen Eigenschaften (S. 114), d. h. solchen, zu denen nur der gelöste Stoff, nicht das Lösungsmittel einen Beitrag liefert. Das Leitungsvermögen, die Farbe von in einem farblosen Lösungsmittel gelösten Stoffen sind z. B. einseitige Eigenschaften, nicht aber Dichte, Brechungsvermögen, innere Reibung u. dgl., weil hier das Lösungsmittel einen Beitrag zur gemessenen Größe liefert. In letzterem Falle muß zuvor die Aufgabe gelöst werden, die uns vorwiegend interessierende Wirkung zu bestimmen, welche der gelöste Stoff ausübt. Wie letzteres im einzelnen zu geschehen hat, dafür haben wir in den vorstehenden Abschnitten mehrere Beispiele kennen gelernt.

Wenn es schließlich gelungen ist, die betreffende Eigenschaft (unter Umständen durch Kombination mit einer zweiten, wie z. B. durch Kombination von Lichtbrechung mit Dichte) auf eine additive Form zu bringen, so entsteht die weitere Frage, welchen Beitrag jedes einzelne Ion zum beobachteten Werte der Eigenschaft liefert. In einzelnen Fällen ist nur ein einziges Ion wirksam, wie bei den Salzen eines gefärbten oder eines optisch aktiven Radikals, das wir mit farblosen oder optisch inaktiven Radikalen kombinieren; dann beantwortet sich obige Frage natürlich von selbst. In anderen Fällen ist die Beantwortung dieser Frage noch nicht geglückt, wie z. B. bei der Volumzunahme, die Wasser durch Auflösung von Salzen erfährt; hingegen gelang die Zerlegung beim Leitungsvermögen und der Diffusionsfähigkeit, also bei denjenigen Eigenschaften, über deren Wesen wir anschauliche Vorstellungen besitzen.

Erst wenn diese Vorfragen gelöst sind, kann man mit Sicherheit an die Untersuchung der Frage gehen, wie die betreffende Eigenschaft von der Natur des Ions abhängig ist. Allgemein läßt sich hierüber sagen, daß sie eine mehr oder weniger ausgesprochen konstitutive Eigenschaft sein wird; es sind hier daher vollkommen die Gesichtspunkte anwendbar, die wir in dem Abschnitte über Systematik der Eigenschaften elektrisch neutraler Moleküle S. 402 gewonnen haben.

Außer Zusammensetzung und Konstitution tritt zuweilen bei den Ionen noch ein neues bestimmendes Moment auf, nämlich die Größe der elektrischen Ladung; dasselbe Ion kann ja mit verschiedener elektrischer Wertigkeit auftreten. Die in mehr als einer Hinsicht interessante Frage, wie durch eine Aenderung der elektrischen Ladung die physikalischen Eigenschaften beeinflußt werden, hat jedoch eine systematische Untersuchung noch nicht erfahren.

Handelt es sich schließlich um einen nicht vollständig dissoziierten Elektrolyten, so erhebt sich die Frage, welchen Beitrag die elektrisch neutralen und welchen Beitrag die dissoziierten Teile zum beobachteten Werte der betreffenden Eigenschaft des gelösten Stoffes liefern. Diese Frage erledigt sich von selbst, wenn, wie beim Leitungsvermögen, überhaupt nur die dissoziierten Teile wirksam sind, oder wenn, wie bei der Lichtabsorption, die elektrolytische Dissoziation ohne Einfluß ist. Nur in ersterem Falle gelangt man durch Lösung der

Frage in den Besitz einer Methode zur Bestimmung des Grades der elektrolytischen Dissoziation.

Als das wichtigste Resultat der beiden vorstehenden Kapitel können wir das Theorem hinstellen: Die Ionen zeigen alle Eigenschaften der gewöhnlichen Moleküle und dazu noch gewisse neue, die auf ihre elektrische Ladung zurückzuführen sind.

## X. Kapitel.

### Die atomistische Theorie der Elektrizität.

**Allgemeines.** In den vorhergehenden beiden Kapiteln haben wir uns mit den Eigenschaften der freien Ionen, d. h. der positiv oder negativ elektrisch geladenen Moleküle, beschäftigt; im Buch III werden wir erfahren, wie die Theorie der freien Ionen für das Verständnis zahlreicher chemischer Prozesse von größter Bedeutung ist.

Damit werden wir von selbst zu der Frage nach dem Wesen der Elektrizität selber geführt, einem Problem, das, obwohl mehr in das Gebiet der reinen Physik gehörig, doch auch für den theoretischen Chemiker von so gewaltiger Wichtigkeit ist, daß ein Eingehen darauf auch hier am Platze erscheint, um so mehr, als sich in neuerer Zeit eine geradezu chemische Auffassung der Elektrizität entwickelt hat.

Es wird nicht überflüssig sein, vor einer offenbar mißverständlichen Deutung der neueren, vornehmlich an die Namen von Maxwell und Hertz anknüpfenden Entwicklung der Elektrizitätslehre zu warnen, die ziemlich verbreitet ist und das Verständnis des Folgenden sehr erschweren würde. Es ist allgemein bekannt, daß die Physik der neueren Zeit sich sehr eingehend mit den elektrischen Schwingungen beschäftigt hat; offenbar unter dem Einfluß dieser Arbeiten hat der Glaube Platz gegriffen, daß die sogenannte Fluidumstheorie der Elektrizität, die in ihr ein körperliches Agens erblickt, beseitigt sei, und man findet sogar häufig die ganz unmotivierte Behauptung, die Elektrizität sei ein „Schwingungszustand“. Allerdings hat die elektromagnetische Lichttheorie einen in jeder Hinsicht bündigen Beweis dafür geliefert, daß die Erscheinungen des Lichts, die man ja bekanntlich seit langem auf Wellenbewegungen zurückführt, ihrem Wesen nach elektrische Phänomene sind, oder daß mit anderen Worten ein prinzipieller Unterschied zwischen den Lichtschwingungen und den elektrischen Schwingungen nicht besteht. Damit ist nun in der Tat die Optik geradeso ein Spezialkapitel der Elektrizitätslehre geworden, wie es der Magnetismus seit langem war. Die Frage nach dem Wesen der Elektrizität bleibt trotzdem aber im großen und ganzen dieselbe wie vorher.

Ein Beispiel mag die Sache uns verdeutlichen. Die Physik hat gelehrt, daß die Tonempfindungen sich auf Schwingungen der Luft zurückführen lassen, die Akustik wird dadurch zu einem Spezialgebiete der

Hydrodynamik, speziell der Theorie der Schwingungen gasförmiger Substanzen. Wenn jemand, gestützt auf die Erfolge der Akustik, etwa sagen wollte, die Luft wäre ein Schwingungszustand, so würde man sofort das Unbegründete dieser Behauptung erkennen; und doch hat man in neuester Zeit der Elektrizität gegenüber genau den entsprechenden Fehlschluß bisweilen begangen. Ueber das Wesen der Luft selber haben uns bekanntlich hauptsächlich Forschungen rein chemischer Natur Aufschluß gegeben, der Ausbau der Akustik hat dazu nicht eben sonderlich mitgeholfen. Aehnlich versprechen allem Anschein nach über das Wesen der Elektrizität und vielleicht auch des Lichtäthers uns Forschungen Auskunft zu geben, die mit den von der Chemie benutzten Methoden die allergrößte Aehnlichkeit besitzen.

**Ion und Elektron.** Die Betrachtung der elektrolytischen Erscheinungen (vgl. S. 412) hat gelehrt, daß die Quanta freier Elektrizität, welche die Ionen aufzunehmen imstande sind, eine ebenso unveränderliche Größe besitzen, wie wir es von den Atomen der chemischen Elemente annehmen; die einfachste Deutung für dieses Verhalten können wir mit Helmholtz<sup>1)</sup> darin erblicken, daß wir der Elektrizität selber eine atomistische Struktur zuschreiben, also die Existenz positiver und negativer Elementarteilchen voraussetzen.

Genau, wie uns ohne eine atomistische Auffassung der Materie das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen unerklärlich bliebe, würde die Existenz von Ionen, d. h. von Atomen oder Radikalen, die immer nur ein ganz bestimmtes Quantum freier Elektrizität aufzunehmen vermögen, oder gerade das Doppelte oder Dreifache usw. davon, uns völlig unverständlich sein, wenn wir die Elektrizität uns als ein Kontinuum vorstellen wollten. Schreiben wir aber der Elektrizität, die nach allem, was wir wissen, ebenso unzerstörbar ist, wie die Materie, und als eine Grundsubstanz, ähnlich den chemischen Elementen, angesehen werden kann, eine atomistische Struktur zu, so ist es selbstverständlich, daß jedes Ion stets nur eine ganze Anzahl elektrischer Elementaratome zu binden vermag.

Wir hätten demgemäß zwei neue einwertige Elemente anzunehmen, deren Atome auf diejenigen der übrigen Elemente keine Newtonsche Anziehung ausüben oder wenigstens keine merkliche, wohl aber untereinander wirken, indem gleichartige sich abstoßen, ungleichartige sich anziehen (Coulombs Gesetz); als Symbol dieser beiden Elemente wählen wir die Zeichen  $\oplus$  und  $\ominus$ , und wir können ihre Atome passend als positive und negative Elektronen bezeichnen. Die chemischen Verbindungen dieser beiden, wie erwähnt einwertigen Elemente haben wir dann offenbar in den freien Ionen zu erblicken; das Gesetz von Faraday erscheint dann, wie nach dem obigen klar, als nichts anderes, als das Gesetz der konstanten und multiplen Pro-

<sup>1)</sup> Die neuere Entwicklung von Faradays Ideen über Elektrizität (1881), Vorträge und Reden, 4. Aufl., Bd. II, S. 251; Ges. Abh. III, S. 97.

portionen, angewandt auf die Verbindungen der Atome gewöhnlicher Elemente mit den positiven und negativen Elektronen.

Durch Substitution eines positiven Elektrons z. B. im Salzsäuremolekül,  $\text{HCl}$  anstatt des Chlors entsteht die Verbindung  $\text{H}^{\oplus}$  ( $= \overset{+}{\text{H}}$ ), durch Substitution eines negativen Elektrons anstatt des Wasserstoffs die Verbindung  $\text{Cl}^{\ominus}$  ( $= \overline{\text{Cl}}$ ); durch doppelte Substitution negativer Elektronen im Molekül der Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$  anstatt des Wasserstoffs entsteht die Verbindung  $\text{SO}_4^{\ominus}$  ( $= \overline{\text{SO}_4}$ ) usw. Die Bildung der freien Ionen ist auf diese Weise dem Valenzschema (S. 326) untergeordnet. Der Dualismus, den man in der Betätigung der Valenz vorfindet und der zu einer Einteilung in positive und negative Elemente führt, findet sich offenbar darin wieder, daß einige Elemente (wie z. B. der stark positive Wasserstoff) leicht mit den positiven, andere (wie z. B. das stark negative Chlor) leicht mit den negativen Elektronen Verbindungen eingehen.

Daß sich die Ionen im Sinne der Valenztheorie wie gesättigte chemische Verbindungen verhalten, geht besonders deutlich auch aus ihrem Verhalten in den Molekülverbindungen hervor; wir sahen ja S. 436, daß die Ionen in den Platinammoniakverbindungen z. B. die Ammoniakmoleküle zu substituieren vermögen.

Das Verhalten der positiven und negativen Elektronen erinnert offenbar an dasjenige der optisch isomeren Zwillinge. — Ob auch die Verbindung zwischen einem positiven und einem negativen Elektron ( $\oplus \ominus =$  Neutron, elektrisch neutrales masseloses Molekül) reale Existenz besitzt, ist offenbar eine Frage von hoher Bedeutung; wir wollen annehmen, daß Neutronen überall, wie der Lichtäther, vorhanden seien, und können hinzufügen, daß ein mit diesen Molekülen erfüllter Raum gewichtslos, elektrisch nichtleitend, aber elektrisch polarisierbar sein, d. h. Eigenschaften besitzen müßte, wie die Physik sie auch sonst für den Lichtäther beansprucht.

**Neuere Entwicklung der Theorie.** Die vorstehenden Ausführungen sind unverändert den letzten Auflagen dieses Werkes entnommen; in diesem Abschnitt möchte ich darlegen, wie die obige Auffassung durch die S. 196 ff. dargelegte neuere Entwicklung der Atomtheorie modifiziert, aber im wesentlichen bestätigt worden ist.

Die von mir stets vertretene, aber früher meist nicht geteilte Annahme der Existenz positiver Elektronen ist gegenwärtig als erwiesen anzusehen; eine große Ueberraschung aber war die Erkenntnis, daß das positive Elektron mit dem Wasserstoffion zu identifizieren ist, vielleicht nicht mit dem Wasserstoffion der wässerigen Lösungen, weil letzteres möglicherweise hydratisiert sein kann, wohl aber mit dem positiven Kerne des Wasserstoffatoms, der übrig bleibt, wenn letzteres das kreisende Elektron verloren hat. In der Elemententabelle S. 209 habe ich daher als die Bausteine der übrigen Elemente die beiden elektrischen Elementar-atome ( $\oplus =$  Wasserstoffkern vom Atomgewicht 1,008 und  $\ominus =$  negativem Elektron vom Atomgewicht 0,00055) an die Spitze gestellt.

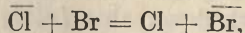
Da ferner gesichert erscheint, daß die Elementaratome aus einem positiv geladenen, bei allen chemischen Operationen invariantem Kerne bestehen, der von einer seiner Zahl der positiven Ladungen gleichen Anzahl kreisender Elektronen umgeben ist, kann die Bildung von Ionen, sowohl bei Elementen wie bei Radikalen, aus nichts anderem als aus der Aufnahme oder der Abgabe negativer Elektronen bestehen; so entsteht das Chlorion aus dem gewöhnlichen Chloratom durch Aufnahme eines negativen Elektrons, das Wasserstoffion aber nicht, wie vor der genaueren Kenntnis des positiven Elektrons anzunehmen war, durch Aufnahme eines positiven Elektrons, sondern durch Abgabe eines negativen Elektrons. An der Auffassung, daß die Ionenbildung ein dem chemischen Grundgesetz der konstanten und multiplen Proportion unterworfenen Vorgang ist, ändert sich natürlich nichts.

Man findet sehr häufig in der neueren Literatur die Darstellung, daß die positive im Gegensatz zur negativen Elektrizität immer an ponderable Materie gebunden erscheint; dies ist höchst irreführend ausgedrückt, denn beide Elektrizitäten erscheinen bei allen bisher untersuchten Vorgängen an ponderable Masse gebunden, es existiert hier kein Wesensunterschied. Allerdings ist die ponderable Masse des negativen Elektrons sehr viel kleiner als die des positiven Elektrons (Wasserstoffkerns) und natürlich noch viel kleiner, wenn wir das negative Elektron mit dem positiven Kerne anderer Elemente vergleichen (vgl. auch S. 197).

Ueber die Konstitution des Lichtäthers sind wir auch jetzt noch auf vage Vermutungen angewiesen<sup>1</sup>). In der soeben zitierten Arbeit habe ich die Hypothese aufgestellt, daß die beiden nach C o u l o m b s Gesetz wirkenden Elektronen, die als Neutronen die Moleküle des Lichtäthers bilden (vgl. vorigen Abschnitt) erst durch Nullpunktsenergie ihre ponderable Masse erhalten.

**Freie Elektronen.** Die oben dargelegte „chemische Theorie der Elektrizität“ stellt uns nun die Frage, ob die elektrischen Elementaratome isolierbar oder ob sie nur in chemischer Verbindung mit gewöhnlichen Atomen oder Radikalen vorhanden sind.

Folgende Betrachtung<sup>2</sup>) machte bereits früher eine mindestens zeitweilige Existenz freier Ionen wahrscheinlich. Betrachten wir z. B. das chemische Gleichgewicht (vgl. Buch III, Kap. 1)



das sich in wässriger Lösung herstellt, kinetisch, so müssen wir uns vorstellen, daß ein unausgesetzter Austausch des negativen Elektrons zwischen Brom- und Chloratom stattfindet, und wir sehen uns zu der Annahme gezwungen, daß die elektrischen Elementaratome mindestens zeitweise auch für sich bestehen können, ohne an einen Kern gebunden zu sein.

<sup>1</sup>) Vgl. P. L e n a r d, Aether und Materie (Heidelberg 1911, bei C. Winter); Relativitätsprinzip, Aether, Gravitation (Leipzig 1920, bei Hirzel); ferner W. N e r n s t, Verhandl. D. physik. Gesellsch. 18. 83 (1916).

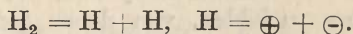
<sup>2</sup>) N e r n s t, Ber. deutsch. chem. Ges. 30. 1563 (1897).



Die Frage, wie groß der Bruchteil solcher freier Elektronen in obigen oder ähnlichen Fällen ist, läßt sich mit Hilfe des neuen Wärmesatzes wenigstens annähernd beantworten (vgl. Buch IV, Kap. 5).

Es ist auf verschiedenen Wegen gelungen, zunächst die negativen Elektronen zu isolieren, d. h. sie frei von gewöhnlicher Materie nachzuweisen. Die nähere Untersuchung der von *H i t t o r f* entdeckten Kathodenstrahlen hat nämlich zu der Erkenntnis geführt (*W i e c h e r t* 1897), daß dieselben aus mit großer Geschwindigkeit fortgeschleuderten negativen Elektronen bestehen. Durch Untersuchung der Wirkungen, welche elektrostatische und elektromagnetische Kraftfelder auf die Kathodenstrahlen ausüben, gelang es, die Geschwindigkeit der fortgeschleuderten elektrischen Teilchen mit Sicherheit zu bestimmen; dieselbe stieg nach *W. K a u f m a n n s* Messungen<sup>1)</sup> bei Entladungspotentialen von 3000—14 000 Volt von  $0,31-0,68 \cdot 10^{10}$  cm/Sek., d. h. von  $\frac{1}{10}$  bis zu etwa  $\frac{1}{4}$  der Lichtgeschwindigkeit. — Wie wir in Kap. 13 dieses Buches sehen werden, treten auch bei den radioaktiven Prozessen freie negative Elektronen auf; ihre Geschwindigkeit steigt hier zu  $2,8 \cdot 10^{10}$ , ist also nur unbedeutend kleiner als Lichtgeschwindigkeit ( $3 \cdot 10^{10}$ ). — Ferner entsenden glühende Körper negative Elektronen, wovon in den sogenannten Verstärkerröhren eine wichtige Anwendung gemacht wird.

Positive Elektronen müssen sich nach thermodynamischen Gesetzen, allerdings erst bei sehr hohen Temperaturen, durch folgende stufenweise Dissoziation bilden:



Ferner treten sie, durch Ionenstoß gebildet, in den von *E. G o l d s t e i n*<sup>2)</sup> (1886) entdeckten Kanalstrahlen auf, die bekanntlich aus positiven Ionen bestehen. — Bei geeigneten radioaktiven Prozessen ist ihr Auftreten zu erwarten und auch wiederholt in einzelnen Fällen vermutet, doch bisher nicht sicher erwiesen. — Alle weiteren Einzelheiten, sowohl über Kathoden- wie Kanalstrahlen, gehören in das Gebiet der reinen Physik.

**Wirkung der negativen Elektronen auf Gase.** Elektronenstrahlen lassen sich durch ihr Durchdringungsvermögen, durch ihre elektrostatische und magnetische Ablenkbarkeit, durch ihre Wirkungen auf die photographische Platte und durch die von ihnen erzeugte Phosphoreszenz nachweisen und charakterisieren. Alle diese Wirkungen aber sind nur den mit ungeheuren Geschwindigkeiten fortgeschleuderten Elektronen eigen; es ist daher offenbar von größter Wichtigkeit, daß wir in der Wirkung der Elektronen auf Gase ein auch auf langsam sich bewegende oder ruhende Elektronen anwendbares Reagens besitzen.

Man hat nämlich beobachtet, daß Elektronen in einem Gase alsbald Ionen, d. h. elektrisch geladene Moleküle, bilden; freilich sind diese Ionen

<sup>1)</sup> Vgl. darüber *Riecke*, Lehrbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. II, S. 348 ff.

<sup>2)</sup> Ueber die wichtigen Entdeckungen dieses hervorragenden Forschers vgl. besonders „Die Naturwissenschaften“, Goldstein-Heft vom 3. Sept. 1920.

ganz andersartig, als die aus der Theorie der elektrolytischen Dissoziation her bekannten. Wir wollen sie, da sie hauptsächlich in Luft untersucht sind, im Gegensatze zu den elektrolytischen Ionen als „Luftionen“ bezeichnen.

Die zahlreichen auf diesem Gebiete beobachteten Tatsachen lassen sich durch folgende Anschauungen einfach und übersichtlich darstellen und ordnen<sup>1)</sup>. Wenn freie Elektronen in eine Gasmasse (z. B. Luft) hineingelangen, so addiert jedes einzelne Elektron eine mehr oder weniger große Anzahl von Molekülen des betreffenden Gases und bildet so ein Luftion; ist die Geschwindigkeit des in die Gasmasse gelangenden Elektrons sehr groß, so vermag dasselbe, ehe es in das Luftion übergeht, eine relativ große Zahl positiver und negativer Luftionen zu erzeugen.

Die Bildung eines Luftions können wir uns am einfachsten als durch die dielektrische Anziehung des freien Elektrons auf die Gasmoleküle verursacht vorstellen, ähnlich, wie wir bereits S. 448 annehmen mußten, daß ein elektrolytisches Ion sich mit einem Hof von Wassermolekülen umgibt und so eine Kontraktion des Lösungsmittels verursacht. Der so entstandene Komplex wird sich mit den anderen Molekülen in das Wärme Gleichgewicht setzen, d. h. die seiner Masse und der Temperatur des Gases entsprechende lebendige Kraft annehmen müssen.

Wenn das freie Elektron eine große Eigengeschwindigkeit besitzt, so vermag es, indem es allmählich seinen Ueberschuß an lebendiger Kraft verliert, eine große Anzahl Moleküle zu spalten, d. h. neue positive Ionen und negative Elektronen zu bilden, von denen jedes einzelne entweder sofort oder, nachdem es bei hinreichendem Ueberschuß an lebendiger Kraft auch seinerseits neue Moleküle gespalten hat, ein Luftion bildet.

Wie die elektrolytischen Ionen in dem Lösungsmittel, so vermögen natürlich auch die Luftionen in dem Gase eine gewisse Leitfähigkeit zu erzeugen. Kathodenstrahlen, die durch ein dünnes Metallfenster aus der Geißlerschen Röhre in eine Gasmasse geleitet werden, oder Becquerel-Strahlen, die von einem in die betreffende Luftmasse gebrachten radioaktiven Präparate ausgehen, vermögen daher dem Gase eine merkliche Leitfähigkeit zu erteilen, indem die mit großer Geschwindigkeit eintretenden negativen Elektronen die Bildung einer großen Zahl positiver und negativer Luftionen verursachen.

Diese Leitfähigkeit ist aber im Gegensatz zur gewöhnlichen elektrolytischen Leitfähigkeit keine stabile und dauernde, sondern geht in kurzer, aber meßbarer Zeit durch Wiedervereinigung der Luftionen oder richtiger durch Verbindung der positiven Ionen mit negativen Elektronen allmählich verloren. Auch hier zeigt sich also ein sehr bemerkenswerter Unterschied zwischen den elektrolytischen und den Luftionen; im ersten Falle stellt sich das Gleichgewicht mit unmeßbarer Geschwindigkeit, im zweiten, wenn auch relativ rasch, so doch mit gut meßbarer Geschwindigkeit her.

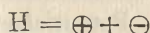
<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die ausführliche Darstellung von J. Stark, Elektrizität in Gasen. Leipzig 1902, bei Ambrosius Barth; eine knappe, aber außerordentlich klare und präzise Uebersicht verdankt man Langevin, Recherches sur les gaz ionisés, Thèse, Paris 1902; Ann. chim. phys. [7] 28. 289 u. 433 (1903).

Auf die Wiedervereinigung der Luftionen ist, wie viele Messungen gezeigt haben, das Gesetz von G u l d b e r g und W a a g e (Buch III, Kap. 1) anwendbar; ist  $\eta$  die Konzentration der positiven,  $\eta'$  die der negativen Luftionen, so gilt

$$-\frac{d\eta}{dt} = K\eta\eta';$$

meistens (nicht immer) kann  $\eta = \eta'$  gesetzt werden. — In hohem Grade bemerkenswert ist die Tatsache, daß die chemische Natur des Gases für den Grad der Ionisierung<sup>1)</sup> von ganz untergeordneter Bedeutung ist.

**Weitere Bildungsarten der Luftionen<sup>2)</sup>.** Außer durch Strahlen negativer Elektronen können Gase auch in mannigfacher anderer Weise leitend gemacht werden. Wahrscheinlich findet die Reaktion



(und analog bei anderen Elementen) immer statt, wenn ein hinreichend starkes Potentialgefälle (z. B. an geladenen Spitzen) erzeugt wird und Gasmoleküle zugegen sind, die sich an die freien Elektronen anzulagern und so ihre Wiedervereinigung zu verzögern vermögen; jedenfalls können durch die sogenannte Spitzenentladung Gase vorübergehend leitend gemacht werden. — Sehr stark ionisierend wirken ferner Röntgenstrahlen auf Gase ein, was als lichtelektrischer Effekt zu deuten ist.

**Beweglichkeit der Luftionen.** Auch bei den höchsten bisher erreichten Ionisierungen von Gasen blieb die Zahl der erzeugten Luftionen immer nur sehr klein im Vergleich zur Zahl der Gesamtmoleküle des Gases; auf mehr als eine Billion Gasmoleküle kam erst ein Luftion<sup>3)</sup>. Daraus folgt dann, daß die Luftionen, wie ein in sehr verdünnter Lösung befindlicher Elektrolyt, eine von ihrer Konzentration unabhängige Beweglichkeit haben müssen.

Die Leitfähigkeit  $K$  eines ionisierten Gases wird also

$$K = k\eta + k'\eta',$$

wenn  $\eta$  und  $\eta'$  die Konzentrationen,  $k$  und  $k'$  die Beweglichkeiten der positiven und negativen Luftionen bedeuten.

Die Werte von  $k$  und  $k'$  haben sich auf sehr verschiedenartige Weise ermitteln lassen; ohne hier auf experimentelle Einzelheiten einzugehen, wollen wir uns mit der Mitteilung der wohl zuverlässigsten, von Z e l e n y<sup>4)</sup> erhaltenen Werte begnügen:

<sup>1)</sup> Vgl. darüber Stark l. c. S. 74 ff. — Im Gegensatz zur stabilen elektrolytischen Dissoziation von Lösungen und geschmolzenen Salzen sei das vorübergehende Leitendwerden von Gasen durch Luftionen als „Ionisierung“ bezeichnet.

<sup>2)</sup> Unsere Kenntnisse der Luftionen verdankt man in erster Linie den scharfsinnigen Arbeiten von J. J. Thomson und seinen Schülern (Rutherford, Zeleny, McClelland, Wilson, Townsend u. a.) in Cambridge 1897 bis 1900.

<sup>3)</sup> Langevin l. c. S. 322.

<sup>4)</sup> Phil. Trans. 195. 193 (1901).

	$k$	$k'$	$\frac{k'}{k}$	Temp.
Trockene Luft . . . . .	1,36	1,87	1,37	13,5
Feuchte „ . . . . .	1,37	1,51	1,10	14
Trockener Sauerstoff . . .	1,36	1,80	1,32	17
Feuchter „ . . . . .	1,29	1,52	1,18	16
Trockene Kohlensäure . . .	0,76	0,81	1,07	17,5
Feuchte „ . . . . .	0,82	0,75	0,92	17
Trockener Wasserstoff . . .	6,70	7,95	1,19	20
Feuchter „ . . . . .	5,30	5,60	1,05	20

Die Zahlen bedeuten die Geschwindigkeiten in Zentimeter pro Sekunde, welche die Luftionen bei einem Potentialgefälle von 1 Volt pro Zentimeter annehmen.

Beim Vergleich der Beweglichkeit z. B. der positiven Luftionen in trockener Luft mit der der Wasserstoffionen nach S. 428 erkennen wir, daß erstere sich beim gleichen Potentialgefälle ca. 400mal schneller als letztere bewegen; offenbar muß die Reibung der Ionen in Wasser ja auch viel größer als in Luft sein; in Wasserstoff bewegen sich die positiven Luftionen sogar ca. 2000mal schneller, als das Wasserstoffion in Wasser.

Trotz der relativ hohen Beweglichkeit bleiben die durch die Ionisierung der Gase erzielten Leitfähigkeiten immer sehr klein, weil der Gehalt an Luftionen, wie schon oben bemerkt, nur bis zum Bruchteil ca.  $10^{-12}$  des Gases, also, da letzteres bei Atmosphärendruck ca.  $\frac{1}{22}$  Mole pro Liter enthält, nur bis zum Normalgehalt ca.  $0,45 \cdot 10^{-13}$  ansteigt. Selbst im Wasserstoffgas, woselbst, wie wir oben sahen, die Beweglichkeit ca. 2000mal so groß ist, wie die des Wasserstoffions, erhalten wir also nur Leitfähigkeiten, die von der Größenordnung einer Säurelösung vom Gehalte  $10^{-10}$  sind. Dementsprechend müssen die Leitfähigkeiten ionisierter Gase in der Regel durch elektrometrische Messungen ermittelt werden; aber auch die geringen Elektrizitätsmengen, welche Elektrometer zu ihrer Ladung verbrauchen, verursachen häufig merkliche Konzentrationsänderungen der Luftionen. Diese Umstände bringen es mit sich, daß die Methoden zur Untersuchung der Leitfähigkeit von ionisierten Gasen wesentlich von denen zur Untersuchung der elektrolytischen Leitfähigkeit verschieden sind; doch kann hier nicht näher darauf eingegangen werden.

Die oben angegebenen Zahlen der Beweglichkeiten beziehen sich auf Gase von Atmosphärendruck; im Sinne der S. 218 mitgeteilten kinetischen Betrachtungsweise muß die Beweglichkeit eines Luftions der Zahl der Zusammenstöße mit den Gasmolekülen umgekehrt proportional sein oder sie muß, mit anderen Worten, bei demselben Gase mit dem Drucke umgekehrt proportional ansteigen.

Die Messungen bestätigen diese Folgerung vollkommen bis zu Drucken von 0,1 bis 0,2 Atmosphären; bei kleineren Drucken aber wächst die Beweglichkeit merklich schneller als dem Drucke umgekehrt proportional, und zwar besonders ausgeprägt bei den negativen Luftionen<sup>1)</sup>. Dies

<sup>1)</sup> Vgl. Langevin l. c. S. 514.

Resultat ist offenbar so zu deuten, daß bei niederen Drucken die Zahl der Gasmoleküle, die das Elektron umhüllen, abnimmt, und daß aus diesem Grunde das Luftion beweglicher wird.

Der große Einfluß, den Wasserdampf auf die Beweglichkeit (und auch, wie aus der Tabelle des folgenden Abschnitts hervorgeht, auf die Diffusionsgeschwindigkeit) ausübt, ist offenbar dahin zu deuten, daß Wassermoleküle (vermutlich wegen der großen Dielektrizitätskonstante des Wassers) sich in größerer Zahl an geladene Korpuskeln anlagern (vgl. auch den nächstfolgenden Abschnitt).

In chemisch inerten Gasen (He, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> usw.) können, wie J. Frank<sup>1)</sup> nachwies, auch freie negative Elektronen, deren Beweglichkeit etwa 1000mal größer ist, als die der Luftionen, einige Zeit bestehen; geringste Beimengungen von H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> usw. bringen sie sofort durch Addition zum Verschwinden.

**Diffusion der Luftionen.** Auf die Diffusion der Luftionen ist offenbar ohne jede Veränderung die vom Verfasser gegebene Theorie der Diffusion von Elektrolyten in verdünnter Lösung anwendbar. Es wird also nach S. 426 Gleichung (1) der Diffusionskoeffizient

$$D = \frac{2UV}{U+V} RT; \quad \dots \quad (1)$$

darin ist, wenn wir anstatt Volt absolute Einheiten einführen,

$$U = k 10^{-8}, \quad V = k' \cdot 10^{-8}.$$

Für die Gaskonstante bei einwertigen Ionen fanden wir Gleichung (6) S. 428

$$RT = 2,351 \frac{T}{273} \cdot 10^6;$$

da ein Äquivalent eines  $n$ -wertigen Ions den  $n$ ten Teil des osmotischen Druckes besitzt, so wird für  $n$ -wertige Ionen

$$RT = \frac{2,351}{n} \frac{T}{273} \cdot 10^6$$

und daher schließlich

$$D = \frac{2kk'}{k+k'} \frac{0,02351}{n} \frac{T}{273} \cdot \dots \quad (2)$$

Von Townsend<sup>2)</sup> sind folgende Werte der Diffusionskoeffizienten bei 15° (cm<sup>2</sup>, sec<sup>-1</sup>) gefunden und berechnet worden:

<sup>1)</sup> Verhandl. d. physik. Ges. 12, 291, 613 (1910); vgl. auch hierzu den zusammenfassenden Bericht über Luftionen von R. Seeliger, Handbuch der Elektrizität von Graetz, Bd. III (Leipzig 1919).

<sup>2)</sup> Physikalische Zeitschrift 1, 313 (1900); ausführlicher Phil. Trans. 193, 129 (1899).

	beob.	ber.
Luft trocken . . . . .	$D = 0,0347$	0,0391
„ feucht . . . . .	$= 0,0335$	0,0356
Sauerstoff trocken . . . . .	$= 0,0323$	0,0384
„ feucht . . . . .	$= 0,0323$	0,0386
Kohlensäure trocken . . . . .	$= 0,0245$	0,0194
„ feucht . . . . .	$= 0,025$	0,0194
Wasserstoff trocken . . . . .	$= 0,156$	0,1805
„ feucht . . . . .	$= 0,135$	0,1345

Nach S. 220 beträgt z. B. für  $\text{CO}_2$  gegen  $\text{N}_2\text{O}$  der Diffusionskoeffizient 0,089 und er müßte, da es sich hier um zwei Gase von fast gleicher freier Weglänge und Molekulargewicht handelt, für die Diffusion von Kohlen säuremolekülen in Kohlensäure (M a x w e l l s „Diffusion in sich“) ebenso groß sein. Nun sahen wir aber S. 430, daß ein elektrolytisches Ion ziemlich die gleiche Beweglichkeit besitzt wie ein gewöhnliches Molekül, und wir haben offenbar zu erwarten, daß die Beweglichkeit und daher auch die Diffusionsgeschwindigkeit der Luftionen etwa die der gewöhnlichen Moleküle sein müßte, wenn beide gleiche Größe haben würden. Wir finden aber, daß in Kohlensäure — und ähnlich verhalten sich die anderen untersuchten Gase — die Luftionen fast nur ein Drittel so schnell wandern wie die Kohlensäuremoleküle (0,0245 gegen 0,089); damit wird die Anschauung, daß bei den Luftionen eine größere Anzahl von Molekülen sich um das Elektron gruppiert — L a n g e v i n (l. c. S. 332) schätzt sie auf etwa 7 — außerordentlich plausibel gemacht.

Wenn man für die Luftionen die analoge Rechnung wie S. 428 ausführt, so findet man zwischen den beobachteten und den nach Gleichung (2) berechneten Diffusionskoeffizienten relativ vorzügliche Uebereinstimmung (vgl. obige Tabelle), wenn man darin

$$n = 1$$

setzt; damit ist bewiesen, daß die Luftionen elektrisch einwertig sind, d. h. n u r e i n e i n z i g e s E l e m e n t a r q u a n t u m freier Elektrizität enthalten.

Wir sahen S. 424, daß bei der Diffusion eines Elektrolyts es zur Ausbildung von Potentialdifferenzen kommen muß, wenn die Beweglichkeiten der positiven und der negativen Ionen verschieden sind. Die entsprechende Erscheinung bei den Luftionen ist von Z e l e n y (Phil. Mag. 46. 134 [1898]) in der Weise nachgewiesen worden, daß in ein ionisiertes Gas getauchte metallische Leiter sich negativ laden, weil die beweglicheren negativen Luftionen schneller hindiffundieren als die positiven.

**Anslösung der Kondensation durch Luftionen.** Wenn mit Wasserdampf gesättigte Luft expandiert wird, so kühlt sie sich ab und wird infolgedessen an Wasser übersättigt, das sich, wenn Staub in der Luft vorhanden ist, als Nebel abscheidet; bei Staubfreiheit hingegen bleibt die Luft übersättigt. Bei hinreichend starker Uebersättigung vermögen jedoch auch Luftionen als Kondensationskerne zu dienen, wodurch ein neues wichtiges Reagens für sie gegeben ist.

J. J. T h o m s o n<sup>1)</sup>, dem wir die Klarlegung dieser Verhältnisse

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [5] 46. 528 (1898); [6] 5. 364 (1903).

verdanken, konstatierte, daß bei einem Expansionsverhältnis größer als 1,33 sowohl die positiven wie die negativen Luftionen als Kondensationskerne der Nebeltröpfchen wirken; liegt dasselbe zwischen 1,29 und 1,33, so vermögen alle negativen, aber nur ein Teil der positiven als Kerne zu wirken. Bei einem Expansionsverhältnis von 1,27 bis 1,29 schließlich wirken nur die negativen Ionen auslösend auf die Kondensation ein; unterhalb 1,27 vermögen auch diese nicht mehr auslösend zu wirken.

Die beschriebene Wirkung der Luftionen ist wahrscheinlich, ebenso wie die Bindung von Gasmolekülen seitens der Elektronen, auf dielektrische Kräfte zurückzuführen; im Schlußkapitel dieses Buches werden wir auf diese Erscheinungen, die für die Atomistik von großer Bedeutung geworden sind, zurückkommen. Sehr auffällig ist die Tatsache, daß die negativen Ionen stärker kondensierend wirken als die positiven.

**Direkte Messung der Ladung eines Elektrons.** In Ausgestaltung einer bereits 1909 von P. Ehrenhaft<sup>1)</sup> angegebenen Methode hat Millikan<sup>2)</sup> eine Versuchsanordnung angegeben, welche vollkommen direkt und so gut wie hypothesenfrei die absolute Größe eines Elektrons zu bestimmen gestattet. Zwischen den horizontal aufgestellten Platten eines Kondensators von ungefähr einem Millimeter Plattenabstand befindet sich Luft, in der feinerstäubte Öltröpfchen schweben. Da sie durch Seitenlicht beleuchtet werden, so bekommen sie von selbst infolge des lichtelektrischen Effekts eine elektrische Ladung, die man überdies durch Röntgenstrahlen oder radioaktive Präparate beliebig ändern kann. Durch Variation der Potentialdifferenz der beiden Kondensatorplatten kann man einem Tröpfchen, welches man mit einem Mikroskop von nicht zu kleinem Objektivanstand beobachtet, jede beliebige Geschwindigkeit nach oben oder nach unten erteilen und man kann diese mit größter Präzision messen. Aus dem Durchmesser des kugelförmigen Tröpfchens und aus der Reibungskonstante der Luft läßt sich auch der Widerstand, den das Tröpfchen bei seiner (übrigens überaus langsamen) Bewegung erfährt, berechnen; als einzige Unbekannte bleibt somit die elektrische Ladung des Tröpfchens, die sich also ebenfalls mit größter Präzision bestimmen läßt. Der Versuch ergibt nun das höchst bemerkenswerte Resultat, daß diese Ladung nicht stetig, sondern sprungweise veränderlich ist; es ist also mit anderen Worten die Ladung so klein, daß sie nur aus einer beschränkten Anzahl von Elektronen besteht, und es ist somit die Möglichkeit gegeben, sowohl die atomistische Struktur der Elektrizität aufs schärfste nachzuweisen, wie auch zugleich die absolute Größe der einem Elektron entsprechenden Elektrizitätsmenge zu messen.

Folgende Tabelle enthält die Resultate eines Versuchs, der etwa vier

<sup>1)</sup> Ehrenhaft's experimentelle Ergebnisse führten ihn zu der Annahme kleinerer Elementarquanten der Elektrizität; vgl. darüber den zusammenfassenden Bericht *Ann. d. Physik* [4] 56. 1 (1918). — Durch unsere sonstigen Erfahrungen wird dieser Befund nicht gestützt.

<sup>2)</sup> Einen zusammenfassenden Bericht hat Millikan in der „*Popular Science Monthly*“ vom Mai 1912 gegeben. Vgl. auch S. 505.

Stunden dauerte; in der ersten Kolonne befindet sich die Zahl der Elektronen des Tröpfchens, in der zweiten die dieser Zahl entsprechende Ladung (in willkürlichen Einheiten), in der dritten die beobachtete Ladung:

$n$	$4,917 \times n$	Beobachtete + Ladung	$n$	$4,917 \times n$	Beobachtete + Ladung
1	4,917	—	10	49,17	49,41
2	9,834	—	11	54,09	53,91
3	14,75	—	12	59,00	59,12
4	19,66	19,66	13	63,92	63,68
5	24,59	24,60	14	68,84	68,65
6	29,50	29,62	15	73,75	—
7	34,42	34,47	16	78,67	78,34
8	39,34	39,38	17	83,59	83,22
9	44,25	44,42	18	88,51	—

Wie man sieht, hat während der Versuchsdauer das betreffende Oeltröpfchen Ladungen von 4 bis 17 negativen Elektronen abgegeben und es zeigt sich in der Tat, daß diese Ladungen nicht stetig, sondern immer um den gleichen Betrag springend abgegeben worden sind.

Auf die Folgerungen für die absolute Größe der Elektronen und Atome, die man aus solchen Messungen ziehen kann, werden wir in dem letzten Kapitel dieses Buches zurückkommen.

**Positive und negative Elemente.** Auf Grund der Elektronentheorie können wir uns leicht ein klares Bild über das Verhältnis von dualistischer zu unitarischer Anschauungsweise verschaffen. Die verschiedenen Elemente (bez. Radikale) besitzen zu den positiven und negativen Elektronen verschiedene chemische Affinität; diejenigen Elemente, die zum positiven Elektron eine ausgesprochene Verwandtschaft zeigen, bilden die positive Gruppe von Elementen; entsprechend besitzen die negativen Elemente eine Verwandtschaft zum negativen Elektron. Außerdem besitzen die verschiedenen Elemente untereinander eine chemische Affinität, die nicht polaren Charakters ist. Dementsprechend können, ohne daß die Elektronen eine bisher nachweisbare Rolle spielen, zwei Atome eines Elementes eine feste chemische Verbindung eingehen; man denke z. B. an die Festigkeit, mit der sich zwei Wasserstoffatome oder zwei Stickstoffatome untereinander zu einem Molekül vereinigen. Dasselbe gilt von vielen Verbindungen der Metalloide untereinander, wie Chlorjod, Schwefelphosphor usw. Ebenso vermögen die Metalle untereinander zahlreiche Verbindungen einzugehen, bei denen wir ebenfalls gar keinen Anlaß haben, auf eine Beteiligung von Elektronen zu schließen. Der Kohlenstoff insbesondere, der einen Uebergang zwischen den ausgesprochen positiven und den ausgesprochen negativen Elementen bildet, vermag mit beiden Kategorien von Elementen zu reagieren, und da auch hier die Elektronen aus dem Spiel zu bleiben scheinen, so wird die Mög-



lichkeit einer rein unitarischen Auffassungsweise bei den Kohlenstoffverbindungen verständlich.

Sobald aber ein positives und ein negatives Element miteinander reagieren, tritt die Fähigkeit der Ionenspaltung auf, d. h. mit diesem chemischen Prozesse ist eine Addition oder Aufspaltung eines masselosen elektrisch neutralen Moleküls verbunden; es scheint sehr bemerkenswert, daß diese Vorgänge mit einer viel durchgreifenderen Veränderung des gesamten Verhaltens verbunden sind, als diejenigen, bei denen eine Mitwirkung der Elektronen nicht stattzufinden scheint; denn während die Verbindungen der Metalle untereinander deutlich metallischen Charakter bewahren und die Verbindungen zwischen Metalloiden ebenfalls deutlich an das Verhalten ihrer Bestandteile erinnern, entsteht offenbar etwas ganz Neues und Eigenartiges, wenn ein Metall mit einem Metalloide reagiert. Eine Substanz wie Chlornatrium weist gegen ihre Komponenten die denkbar größten Verschiedenheiten auf, wie auch bei der Bildung solcher Verbindungen offenbar ganz besonders mächtige chemische Kräfte mitwirken.

Natürlich ist es nicht unmöglich, daß auch bei den nichtpolaren Wechselwirkungen elektrische Kräfte im Hintergrunde sich befinden, wie man ja auch jetzt schon vielfach hofft, die Newtonsche Attraktion, ähnlich, wie es mit der Optik gelang, auf elektrische Phänomene zurückführen zu können. Das ist aber doch lediglich Sache der Zukunft; zurzeit wird man gut daran tun, die Kräfte polarer Natur sorgfältig von den unitarischen zu trennen. —

Der vorstehende Abschnitt ist, ebenso wie die beiden ersten dieses Kapitels, unverändert aus den letzten Auflagen übernommen, weil er im wesentlichen auch jetzt noch aufrecht zu erhalten sein dürfte und weil es vielleicht besonders lehrreich ist, sich über die durch die neueste Entwicklung der Atomistik erforderlichen Modifikationen des früheren Standpunktes klar zu werden.

Daß die negativen Elemente, wie z. B. die Halogene, ein weiteres negatives Elektron ihrer „Elektronenwolke“ leicht hinzuzuaddieren vermögen, also zu letzterem eine besondere Affinität besitzen, bleibt bestehen. Hingegen müssen wir jetzt die Bildung positiver Ionen aus den Atomen positiver Elemente, wie z. B. der Alkalimetalle, uns so vorstellen, daß sie in ihrem äußersten Elektronenring ein oder mehrere negative Elektronen, ihrem chemischen Werte entsprechend, leicht abzugeben bereit sind. Freilich ist dabei nicht zu vergessen, daß wir bei derartigen Betrachtungen wesentlich die Ionenbildung in wässriger Lösung vor Augen haben, und daß Elemente, wie z. B. das Silber, möglicherweise deshalb den Kationenzustand anzunehmen imstande sind, weil das gebildete Kation Wassermoleküle stark koordinativ bindet (man denke z. B. an das sehr stabile komplexe Ion  $\text{Ag}\overline{\text{C}}\text{y}_2$ , als Beweis der starken koordinativen Valenzen des Silberions).

In einem Falle, nämlich beim  $\text{H}_2$ -Molekül (vgl. S. 325, Fig. 29), besitzen wir eine, im Prinzip wohl zutreffende Vorstellung über die Bildung unitarischer Verbindungen; wie oben vermutet, spielen auch hier elektrische Kräfte mit, aber in unerwarteter Weise modifiziert durch den

seinem Wesen nach noch völlig dunkeln Quantenansatz; allen anderen unitarischen Valenzen stehen wir gegenwärtig noch in völliger Unkenntnis gegenüber.

## XI. Kapitel.

### Der metallische Zustand.

**Allgemeines.** In einer ganz eigenartigen Form tritt uns die Materie im metallischen Zustand entgegen, welcher, wenn auch Uebergangsstufen nicht fehlen, doch im allgemeinen gegenüber dem nichtmetallischen Zustande eine scharfe Abgrenzung besitzt.

Daß die metallischen Substanzen in der Tat eine deutliche Sonderstellung einnehmen, geht in erster Linie aus ihrer Fähigkeit hervor, sich zwar untereinander häufig und leicht zu homogenen (durch gegenseitige molekulare Durchdringung entstandenen) Gemischen zu vereinigen, nicht aber mit nichtmetallischen Substanzen; wir kennen für kein einziges Metall ein nichtmetallisches Lösungsmittel, das Metalle ohne offenbare chemische Einwirkung zu lösen imstande ist, und aus dem das reine Metall durch einfache Kristallisation zurückgewonnen werden könnte, und ebensowenig sind aus einer metallischen und einer nichtmetallischen Substanz gebildete isomorphe Gemenge bekannt<sup>1)</sup>. — Ein besonders charakteristisches Beispiel hierfür liefert Selen, dessen metalloide Modifikation in Schwefelkohlenstoff sich löst, während die metallische darin unlöslich ist.

Ein zweites und wohl das wichtigste Kriterium für den metallischen Zustand ist die Fähigkeit, den galvanischen Strom „metallisch“, d. h. im Gegensatz zur elektrolytischen Leitung ohne gleichzeitigen Transport von Materie zu leiten: die metallischen und elektrolytischen Leiter verhalten sich so verschieden, daß man sie bekanntlich als Leiter erster Klasse und zweiter Klasse unterscheidet.

Im engsten Zusammenhange mit der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle steht ihre Undurchsichtigkeit; wir kennen keine nichtmetallischen Substanzen, die erst in so dünnen Schichten durchscheinend werden, wie es die Metalle tun. Im Sinne der elektromagnetischen Lichttheorie nämlich ist die optische Undurchsichtigkeit des metallischen Zustandes darauf zurückzuführen, daß im Gegensatze zur elektrolytischen Leitfähigkeit, woselbst die Elektrizität nur gleichzeitig mit relativ schweren Atomen sich verschieben kann, also merkliche Trägheit besitzt, die Metalle auch gegenüber so schnellen elektrischen Schwingungen, wie es die Lichtschwingungen sind, sich als gute Leiter verhalten.

Zu beachten ist, daß die metallische Leitfähigkeit in der Regel bei gewöhnlichen Temperaturen von einer sehr viel höheren Größenordnung ist, als die der bestleitenden uns bekannten Elektrolyte, ja es ist nach

<sup>1)</sup> Nur der Umstand, daß Wasserstoff und einige andere Gase, für die wir ja viele nichtmetallische Lösungsmittel kennen, gleichzeitig auch von manchen Metallen okkludiert werden, wäre vielleicht als Ausnahme zu nennen, doch handelt es sich bei der Okklusion durch Metalle vielleicht lediglich um eine Adsorptionserscheinung.

zahlreichen neuen Beobachtungen sicher, daß die metallische Leitung in der Nähe des absoluten Nullpunktes der Temperatur, wo die elektrolytische Leitung unmerklich wird, sogar ganz ungeheure Werte anzunehmen vermag, während sie bei sehr hohen Temperaturen, bei denen wir umgekehrt Elektrolyte von ganz ausgezeichneter Leitfähigkeit kennen, mehr und mehr abnimmt.

An der Grenze des metallischen und nichtmetallischen Zustandes stehen einige schlecht leitende Substanzen wie Kohle, Silicium, Tellur und verwandte Elemente<sup>1)</sup>. — Bei eigentlichen chemischen Verbindungen kommt die metallische Leitfähigkeit nur selten und schwach ausgeprägt vor<sup>2)</sup>.

In der gasförmigen Aggregatform verschwinden die Kennzeichen des metallischen Zustandes; einerseits vermögen Metalldämpfe sich mit allen anderen Gasen zu vermischen und andererseits zeigen sie keine Spur metallischer Leitfähigkeit.

**Metallische Lösungen.** Das sonstige physikalische Verhalten flüssiger Metallgemische ist vollkommen analog dem der Gemische nichtmetallischer Substanzen. — Wir kennen geschmolzene Metalle, wie z. B. Blei und Zinn, die sich in jedem beliebigen Verhältnisse mischen lassen und sich in dieser Beziehung also ganz so wie etwa Wasser und Alkohol verhalten; andere, wie Zink und Blei, bilden zwei getrennte Schichten, die sich gegenseitig nur wenig lösen, und sind daher dem Verhalten etwa von Wasser und Aether an die Seite zu stellen.

Beim teilweisen Erstarren eines flüssigen Gemisches scheidet sich zunächst in der Regel eine Komponente im reinen Zustande ab und ebenso kann man Metallgemische durch fraktionierte Destillation häufig weitgehend voneinander trennen. Die thermodynamische Theorie der Metallgemische läßt sich dementsprechend genau, wie bei nichtmetallischen Substanzen, entwickeln, und insbesondere sind die Molekulargewichtsbestimmungen in verdünnten Lösungen auch auf metallische Lösungen ohne weiteres zu übertragen. Als wichtigstes Resultat hat sich hier ergeben, daß die Metalle in verdünnter Lösung großenteils einatomig sind, wie es ja auch die Dampfdichtebestimmungen für Quecksilber- und Kadmiumdampf ergeben haben; natürlich aber wird dadurch nicht ausgeschlossen, daß die gelösten Metalle mit dem Lösungsmittel Verbindungen bilden, die jedoch nur ein Atom des gelösten Metalles enthalten können.

Daß gelöste Metalle wie gewöhnliche gelöste Stoffe die Erscheinung der *Hydrodiffusion* zeigen, war vorherzusehen, weil sie den Gesetzen des osmotischen Druckes gehorchen. Merkwürdigerweise sind sogar, wie G. Meyer<sup>3)</sup> nachgewiesen hat, die Diffusionskonstanten und demgemäß auch die Reibungshindernisse, die gelöste Metalle in Quecksilber erfahren, von der gleichen Größenordnung wie die der Salze im Wasser. — Daß mit starkem Druck aneinander gepreßte Metallstücke miteinander

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die Anordnung der Elemente S. 190.

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu F. Streintz, *Leitvermögen gepreßter Pulver*. Stuttgart 1903, bei F. Enke.

<sup>3)</sup> Wied. Ann. 61. 225 (1897).

allmählich verschweißen, hat Spring<sup>1)</sup> durch eine Reihe interessanter Versuche gezeigt und damit gleichzeitig bewiesen, daß auch feste Metalle ineinander zu diffundieren imstande sind.

**Metalllegierungen.** Aus einem Schmelzfluß verschiedener Metalle finden sich nach völligem Erkalten je nach Umständen die Komponenten zwar innig, aber doch nur mechanisch gemischt, in reinem Zustande oder in Gestalt von Verbindungen, oder schließlich in Form einer homogenen Mischung in Gestalt von Mischkristallen vor. Die Entscheidung, welches im speziellen Falle die Natur einer Metalllegierung ist, wird durch die Undurchsichtigkeit der Metalle häufig erschwert, doch liefert meistens die mikroskopische Beobachtung von Schliffen oder angeätzten Flächen in auffallendem Lichte oder schließlich eine Röntgenaufnahme Aufschluß über die Konstitution der betreffenden Legierung. Am sichersten aber kann die Frage durch Beobachtung des Abkühlungsverlaufs der erstarrenden Gemische entschieden werden (vgl. darüber Buch IV, Kap. 2, Abschnitt „Thermische Analyse“).

**Elektrische Leitfähigkeit der Legierungen.** Sehr charakteristisch verhält sich die galvanische Leitfähigkeit von Legierungen. Handelt es sich um ein grob mechanisches Gemisch der Komponenten, so ist die Leitfähigkeit eine additive Eigenschaft der Volumprocente beider Komponenten. Liegt eine isomorphe Mischung vor, so wird schon durch geringe Zusätze der einen oder anderen Komponente die Leitfähigkeit sehr verringert und es sind demgemäß die Leitfähigkeiten stets viel kleiner, als sich nach der Mischungsregel berechnen läßt. Metallverbindungen schließlich besitzen in reinem Zustande eine relativ hohe Leitfähigkeit und verhalten sich fremden Zusätzen gegenüber wie reine Metalle.

Durch diese einfachen Sätze, die man Le Chatelier<sup>2)</sup> verdankt, erklären sich sehr leicht die mannigfachen, auf diesem Gebiete beobachteten Erscheinungen. Eine theoretische Deutung, die den Vorteil großer Anschaulichkeit und starker innerer Wahrscheinlichkeit besitzt, hat Liebenow<sup>3)</sup> gegeben.

Im Sinne dieser Theorie wird die Leitfähigkeit einer Legierung durch das Auftreten elektromotorischer Gegenkräfte, die thermoelektrischer Natur sind, in allen den Fällen herabgesetzt, in denen die Legierung aus einer Mischung verschiedenartiger Moleküle besteht. Dieser einfache Satz scheint in der Tat das gesamte Verhalten der Legierungen zu erklären.

Denken wir uns nämlich den Leiter der Einfachheit willen aus dünnen, abwechselnd aneinander gelagerten Plättchen der beiden Metalle, die die Legierung

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 15. 65 (1894).

<sup>2)</sup> Le Chatelier, *Revue générale des Sciences* 6 (1895), 531; *Contribution à l'étude des alliages*. Paris 1901, S. 446.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie 1897, Bd. IV, S. 201. Separat erschienen: „Der elektrische Widerstand der Metalle“, bei Knapp, Halle 1898. — Uebrigens wies Lord Rayleigh bereits 1896 (*The Electrician* 37. 277) gelegentlich darauf hin, daß thermoelektrische Gegenkräfte in Legierungen zu erwarten sind.

bilden, zusammengesetzt, so werden an den Berührungsstellen Peltiereffekte (Erwärmung resp. Abkühlung der Berührungsstellen) entstehen, d. h. es werden die Berührungsstellen abwechselnd erwärmt und abgekühlt, so daß der Leiter zu einer Thermosäule wird, deren elektromotorische Kraft dem Strome entgegenwirken muß; da diese Gegenkraft, wie leicht zu sehen, obenein der Stromstärke proportional sein muß, so ist der schließliche Effekt einfach der, daß der Widerstand der Legierung vergrößert erscheint. Derselbe Effekt muß auch dann eintreten, wenn die beiden Metalle nicht, wie eben angenommen, in Plättchenform, sondern, wie es der Wirklichkeit entsprechen wird, in Gestalt sehr kleiner Teilchen ineinander eingelagert sind.

Es ergibt sich so für den spezifischen Widerstand einer Metallegierung die Formel

$$C_0(1 + \gamma t) = A_0(1 + \alpha t) + B_0(1 + \beta t);$$

darin bedeutet  $A_0$  den wirklichen Widerstand bei  $0^\circ$ ,  $B_0$  den durch die thermoelektrischen Effekte erzeugten (scheinbaren) Widerstand oder, was physikalisch das gleiche ist, die der Stromstärke proportionale elektromotorische Gegenkraft,  $C_0$  den direkt beobachteten Widerstand;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  sind die Temperaturkoeffizienten.

Man findet nun für den Temperaturkoeffizienten der meisten reinen Metalle den Wert 0,004 (ziemlich nahe gleich dem Ausdehnungskoeffizienten der Gase), oder es wächst mit anderen Worten der Widerstand der meisten reinen Metalle, worauf schon *Clausi* (1858) hindeutete, der absoluten Temperatur angenähert proportional (vgl. auch S. 282). Von den thermoelektrischen Gegenkräften ist von vornherein im allgemeinen anzunehmen, daß sie mit der Temperatur sich nur wenig ändern; die Beobachtungsergebnisse rechtfertigen diese Annahme, so daß man in erster Annäherung

$$\beta = 0$$

setzen kann.

Aus den vorstehenden Ueberlegungen lassen sich eine Reihe interessanter Schlüsse ziehen:

1. Im allgemeinen (wenn nämlich  $B_0$  einen beträchtlichen Wert besitzt) wird der spezifische Widerstand einer Legierung sehr viel größer sein als derjenige der Komponenten, der Temperaturkoeffizient hingegen erheblich kleiner als der der reinen Metalle.
2. Bei einer mechanischen Mischung von Metallen ist  $B_0$  klein und hier ist der spezifische Widerstand aus dem der Komponenten berechenbar; der Temperaturkoeffizient solcher Legierungen ist ebenso groß wie der der reinen Metalle.
3. Bildet sich bei der Vermischung der Metalle eine Verbindung und wählt man das Mengenverhältnis der Komponenten so, wie es ihrer Zusammensetzung entspricht, so muß  $B_0$  verschwinden und der Temperaturkoeffizient gleich dem der reinen Metalle werden; ein Ueberschuß jeder der Komponenten verursacht (bei molekularer Mischung) dann also, daß  $B_0$  einen merklichen Wert erhält, womit dann gleichzeitig ein Fallen des Temperaturkoeffizienten verbunden ist.

Die vorstehenden Schlußfolgerungen werden, wie schon *Liebenow* bei Besprechung des damals noch ziemlich lückenhaften Beobachtungsmaterials eingehender nachweist, durch die Erfahrung in überraschender Weise bestätigt; die neueren Messungen stimmen, wie noch besonders neueren gegenteiligen Behauptungen gegenüber festgestellt sei, in allen Punkten mit den Betrachtungen *Liebenows* überein; nur hat es sich herausgestellt, daß ein kleiner Wert von  $B_0$  (vgl. oben unter 2.) nicht auf thermoelektrische Indifferenz, wie *Liebenow* bei dem damaligen Stande der Dinge annehmen mußte, sondern vielmehr darauf zu schieben ist, daß die Metalle grob mechanisch anstatt molekular gemengt sind.

Uebrigens hat man wohl nicht an die gewöhnliche Thermoelektrizität der Metalle zu denken, vielmehr im Licht der Elektronentheorie sich die Sache so vorzustellen, daß ein Elektron, wenn es aus der Wirkungssphäre eines Moleküls in diejenige eines zweiten verschiedenen Moleküls eintritt, bei dem Eintritt z. B. eine Beschleunigung und bei dem Austritt eine Verlangsamung erfährt. Diese Auffassung ist übrigens im wesentlichen mit derjenigen *Liebenows* identisch und führt, soweit ich sehe, zu den entsprechenden Schlußfolgerungen.

Man kann also aus der elektrischen Leitfähigkeit und häufig, wie *Liebenow* ebenfalls zeigte, noch einfacher aus dem Temperaturkoeffizienten derselben unter gewissen Bedingungen die Existenz bestimmter Metallverbindungen nachweisen; bildet nämlich die betreffende Verbindung mit den beiden Komponenten Mischkristalle, so hat die Leitfähigkeit sowohl wie der Temperaturkoeffizient bei dem Mengenverhältnis, das der Zusammensetzung der Verbindung entspricht, ein ausgeprägtes (spitzenartiges) Maximum. Näheres siehe z. B. bei *R. Ruer*, Metallographie. Hamburg 1907, bei *L. Voß*.

**Zur Theorie der metallischen Leitung.** Nach dem Vorstehenden werden wir nicht zweifelhaft sein können, daß der Weg zur tieferen Erkenntnis des metallischen Zustandes über eine Theorie der metallischen Leitung führen wird, geradeso wie die Theorie der elektrolytischen Leitung zur Erkenntnis der eigentümlichen Molekularkonstitution der Elektrolyte geführt hat.

Bisher sind wir aber noch nicht in den Besitz einer sicheren Theorie gelangt, wenn auch der Weg zur Entwicklung einer solchen in der unten zu besprechenden Arbeit von *F. A. Lindemann* gewiesen sein dürfte.

Die Entwicklung des Gegenstandes hat einen sehr merkwürdigen Verlauf genommen. Von verschiedenen Seiten<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß unter den Annahmen, daß in Metallen freie negative bewegliche Elektronen vorhanden seien, während die positiv geladenen Metallatome die Gitterpunkte der Kristalle ausfüllen, und daß ferner die Elektronen sich wie ein einatomiges Gas verhalten, sich nicht nur qualitativ sowohl die gute Elektrizitätsleitung wie auch das hohe Wärmeleitungsvermögen erklären lassen, sondern daß auch das nach dem *Wiedemann-Franz* schen Gesetze nahezu konstante Verhältnis beider Größen sich im absoluten Maße berechnen läßt. Diese höchst überraschende Uebereinstimmung schien der Theorie eine sichere Grundlage zu bieten. Wie ich aber schon in der letzten Auflage dieses Werkes (S. 441) betonte, ergibt sich im Sinne obiger Theorie die Konzentration der Elektronen so groß, daß die Atomwärmen der Metalle den Wert  $3R$  (S. 267) sehr erheblich übersteigen müßten und keinesfalls bei tiefen Temperaturen trotz ausgezeichneter galvanischer Leitfähigkeit auf äußerst kleine Werte herabsinken dürften.

Gegenwärtig können wir noch hinzufügen, daß nach S. 287 freie Elektronen wegen ihres kleinen Atomgewichts weitgehend den Zustand der Entartung annehmen müßten und daß schon aus diesem Grunde die Gasgesetze nicht anwendbar sind. Aus allen diesen Gründen ist die erwähnte Theorie der metallischen Leitung jetzt wohl allgemein aufgegeben.

*Lindemann*<sup>2)</sup> nimmt nun (ähnlich wie bereits S. 354 angedeutet) umgekehrt an, daß auch die Elektronen ein Kristallgitter bilden, welches in dasjenige der positiven Metallionen eingelagert ist, und daß dieses Elektronengitter sich unter dem Einfluß einer Potentialdifferenz verschiebt. Die hohe Wärmeleitung der Metalle folgt aus den S. 282 beschriebenen Beobachtungen, wonach allgemein Kristallgitter von kleinem

<sup>1)</sup> *Drude*, Ann. d. Phys. 1. 566 (1900); *Reinganum*, Ibid. 2. 398 (1900); *G. Jäger*, Sitzungsber. Wiener Akad. 117. Juni 1908.

<sup>2)</sup> Phil. Mag. 29. 127 (1915).

Energieinhalt — und ein solches ist das Elektronengitter wegen seines außerordentlich hohen  $\nu$ -Wertes — sehr gut die Wärme transportieren, wie übrigens Debye<sup>1)</sup> auch theoretisch hat begründen können. Je höher die Temperatur steigt und je lebhafter damit die ungeordneten Atomschwingungen werden, um so kleiner werden sowohl Wärme- wie Elektrizitätsleitung. Das Wiedemann-Franz'sche Gesetz hat sich jedoch quantitativ bisher nicht aus dieser Auffassung ableiten lassen. Selbstverständlich ist der Beitrag, den das Elektronengitter zum Inhalt an thermischer Energie liefert, wegen seines hohen  $\nu$ -Wertes im Einklang mit der Erfahrung sehr klein. — Die Brauchbarkeit dieser Theorie wird daran zu prüfen sein, ob sie, wenn auch nur in besonders einfachen Fällen, Thermokraft, Peltiereffekt, Hall'sches Phänomen, die Ethinghausen-Nernst'schen Phänomene usw. wird ableiten können. — Bei flüssigen Metallgemischen (z. B. Lösungen von Alkalimetallen in Quecksilber) werden die negativen Elektronen zur Anode, die positiven Metallionen zur Kathode getrieben; unter besonderen Verhältnissen sind dann Konzentrationsänderungen an den Elektroden, ähnlich wie bei wässrigen Lösungen, nur in sehr viel kleinerem Betrage, zu erwarten<sup>2)</sup>. Bei festen Metalllegierungen sind natürlich die Metallionen zu fest an ihre Ruhelagen gebunden, als daß merkliche Entmischungen bei Stromdurchgang auftreten könnten.

## XII. Kapitel.

### Die Radioaktivität.

**Historisches.** Bald nach Entdeckung der Röntgenstrahlen und angeregt durch dieselbe beobachtete Becquerel (1896), daß die Uranverbindungen und auch das metallische Uran selber die Fähigkeit besitzen, durch lichtdichte Schirme (Aluminiumblech u. dgl.) auf die photographische Platte zu wirken; die in der Nähe solcher „radioaktiver“ Präparate befindliche Luft wird leitend infolge eines gewissen Gehaltes an Luftionen (S. 460). Bei der großen Empfindlichkeit elektrometrischer Messungen eignet sich die letzte Äußerung des Phänomens der Radioaktivität besonders zu ihrer näheren Untersuchung.

Wenige Jahre darauf (1898) fanden nahe gleichzeitig und unabhängig voneinander C. G. Schmidt und S. Curie auch bei Thoriumverbindungen ähnliche Erscheinungen.

Eine von dem Ehepaare Curie (1898) unternommene, sehr gründliche chemische Untersuchung führte zu dem überraschenden Resultate, daß sich aus der Pechblende ein außerordentlich stark aktives Baryumpräparat gewinnen ließ, und die weitere Untersuchung ergab, daß die Aktivität dieses Präparates auf Rechnung eines geringen Gehalts an einem neuen, dem Baryum homologen Elemente vom Atomgewichte 226

<sup>1)</sup> Göttinger Vorträge (Teubner 1914).

<sup>2)</sup> Vgl. darüber die Arbeiten von F. Skaupey, Verhandl. D. physik. Ges. 1916, S. 252 u. 302; Zeitschr. f. Physik vom Okt. 1920.

zu setzen war, welches die Entdecker Radium nannten. Sowohl das chemische wie das spektralanalytische Verhalten spricht dafür, daß man es hier in der Tat mit einem wohlcharakterisierten chemischen Elemente zu tun hat. — Ferner erwies sich das ebenfalls in der Pechblende enthaltene Wismut stark radioaktiv; hier zeigt die nähere Untersuchung, daß es sich um die Beimengung eines dem Tellur sehr ähnlichen radioaktiven Elementes handelte, das von den Curies als Polonium bezeichnet und zuerst von Markwald (1902) in reinem Zustande gewonnen wurde. Die seltenen Erden schließlich, die sich in sehr geringer Menge in der Pechblende finden, enthalten, wie Debierne (1899) zeigte, ebenfalls einen radioaktiven Begleiter, das Aktinium, welches durch eine überaus kurzlebige Emanation (siehe weiter unten) ausgezeichnet ist. Giesel fand später (1902) das Aktinium in den Erden auf, die sich in den Radiumbromidmutterlaugen angesammelt hatten, und zeigte, daß es sich hier um ein dem Lanthan ähnliches Element handelt.

Die Intensität der Strahlung des reinen Radiums, dessen Reindarstellung von stark radioaktiven Elementen bisher allein in größeren Mengen gelang, ist ungeheuer viel größer als die des Urans, und so konnten denn an den Radiumpräparaten eine Reihe neuer Aeußerungen der Radioaktivität nachgewiesen werden; dieselben zeigen starke Phosphoreszenzerscheinungen, ähnlich den Kathoden- und den Röntgenstrahlen; Radium-Baryumsalzgemenge sind stark selbstleuchtend, indem das Baryumsalz durch die Radiumstrahlung zur starken Phosphoreszenz gebracht wird; viele Salze, wie auch Glas, werden nach einiger Zeit durch Radiumstrahlung gefärbt; Sauerstoff wird ozonisiert und organische Gewebe, was wahrscheinlich damit zusammenhängt, werden rasch zerstört, Wasser zerfällt in Knallgas usw.

Ganz besonders auffällig aber ist die Erscheinung, daß alle Radiumpräparate dauernd Wärme entwickeln und zwar entstehen pro Gramm Radiumgehalt in der Stunde etwa 130 g-cal.

Zu der Fülle der obigen wunderbaren Erscheinungen trat 1903 die Entdeckung von Ramsay und Soddy, wonach Radiumpräparate Helium entwickeln, welch letzteres spektralanalytisch mit voller Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

Die Rutherford'sche Atomzerfallshypothese (s. w. u.), die auf den ersten Blick womöglich noch seltsamer als die Radioaktivität selber zu sein schien, vermag die Phänomene der Radioaktivität in einfacher und, soweit sich bis jetzt übersehen läßt, vollständiger Weise zusammenzufassen.

**Natur der Strahlung.** Die Untersuchungen besonders von Rutherford haben über die Natur der Strahlung radioaktiver Substanzen sehr eingehende Aufschlüsse erbracht; dieselbe besteht hiernach aus verschiedenen Strahlengattungen, die man mit  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Strahlen bezeichnet.

1. Die  $\alpha$ -Strahlen bestehen (ähnlich den sogenannten Kanalstrahlen Geißlerscher Röhren) aus positiv geladenen Teilchen. Diese sind als Heliumatome charakterisiert, welche zwei positive Ladungen tragen. Die



Geschwindigkeit dieser Massenteilchen nimmt ungeheure Werte an, indem sie  $\frac{1}{10}$  der Lichtgeschwindigkeit zu erreichen vermag. Man erkennt so, welcher ungeheurer Betrag an kinetischer Energie den Teilchen zukommen kann. Eine weitere Äußerung ihrer hohen Geschwindigkeit ist ein gewisses Durchdringungsvermögen; nicht zu dünne Aluminiumfolie, dickes Papier u. dgl. vermögen die  $\alpha$ -Strahlung allerdings fast völlig zu absorbieren. Ist die Geschwindigkeit der Teilchen auf etwa  $\frac{1}{30}$  Lichtgeschwindigkeit gesunken, so vermögen sie die Luft nicht mehr zu ionisieren; da beim Passieren der Luft ihre Geschwindigkeit vermindert wird, so hört nach einer gewissen durchlaufenen Strecke, die z. B. für die Poloniumstrahlen 3,86 cm beträgt, die Fähigkeit der Ionisierung auf. Die Messung dieser Strecke ist eine Methode, um die für das betreffende radioaktive Präparat charakteristische Anfangsgeschwindigkeit der Teilchen zu bestimmen.

2. Die  $\beta$ -Strahlen bestehen aus negativen Elektronen, sind also ihrem Wesen nach identisch mit den sogenannten Kathodenstrahlen. Ihre Geschwindigkeit kann bis nahe zur Lichtgeschwindigkeit ansteigen; je größer erstere wird, um so mehr wächst das Durchdringungsvermögen dieser Strahlen; sie vermögen z. B. ziemlich dickes Aluminiumblech zu passieren. Ferner erregen sie starke Fluoreszenz, insbesondere auf Baryumplatinocyanür; ihr Nachweis geschieht am besten mit der photographischen Platte.

3. Die  $\gamma$ -Strahlen besitzen das größte Durchdringungsvermögen, werden jedoch von einem Magneten nicht abgelenkt; sie haben also die Eigenschaften der Röntgenstrahlen. Es ist wohl sicher, daß diese Strahlung sekundär durch die  $\beta$ -Strahlen erzeugt ist, indem die im Innern des radioaktiven Präparats fortgeschleuderten Elektronen in ihrer Bahn gehemmt werden, ähnlich wie ja bekanntlich auch die Röntgenstrahlen bei der Absorption der Kathodenstrahlen durch Materie entstehen. —

Da die verschiedenen Strahlengattungen bei verschiedenen Präparaten mit verschiedener relativer Stärke auftreten, so liefert die Untersuchung der Natur der Strahlung für die betreffende radioaktive Substanz wichtige charakteristische Anhaltspunkte; es erscheint als eine dringliche Aufgabe, die Methoden zur Untersuchung der verschiedenen Strahlenarten zu möglicher Feinheit auszubilden. Besonders wichtig ist die Messung der Ablenkung der Strahlen in einem magnetischen oder elektrischen Felde, weil aus der Größe dieser Ablenkungen sich sowohl die Geschwindigkeit der fortgeschleuderten Teilchen, wie auch ihre Masse ableiten läßt.

Eine Strahlung, die aus, wenn auch mit sehr großer Geschwindigkeit fortgeschleuderten, u n e l e k t r i s c h e n Teilchen besteht, würde sich zwar durch Wärmeentwicklung verraten können, aber wegen der Unempfindlichkeit dieser Methode wohl sich in der Regel dem Nachweis entziehen; es wäre denkbar, daß auch eine solche Strahlung radioaktiven Elementen zukommt. — Hingegen ist der Nachweis der Strahlung elektrischer Teilchen, die hinreichende Geschwindigkeit besitzen, um die Luft merklich zu ionisieren, mit Hilfe des Elektroskops außerordentlich fein; so würde, nach v. L e r c h<sup>1)</sup>, „wenn wir 1 mg Radium C an alle auf der

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie 13. 383 (1907).

Erde lebenden Menschen verteilen (etwa 2000 Millionen), die Substanzmenge, die jeder einzelne erhält, dazu hinreichen, um fünf Elektroskope im Bruchteil einer Sekunde zum Zusammenklappen zu bringen“.

Bei Radium bildet die Energie der  $\alpha$ -Strahlung den Hauptanteil; die Absorption dieser Strahlung bedingt daher hauptsächlich die oben erwähnte Wärmeentwicklung. — Schließt man ein Radiumpräparat z. B. in ein Glasröhrchen ein, so treten nunmehr nur  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen heraus, und da die ersteren negative Elektrizität mit sich führen, so muß das Präparat sich positiv aufladen.

**Theorie der Radioaktivität.** Es ist, wie schon oben bemerkt, Rutherford gelungen, die Erscheinungen der Radioaktivität durch eine einfache Hypothese zusammenzufassen, nach welcher dieselben durch einen explosionsartigen Zerfall des Atoms eines chemischen Elementes bedingt sind.

Wenn dies sehr oft passiert, so wird das betreffende Element instabil oder überhaupt gar nicht existenzfähig sein; passiert dies im Gegenteil nur ganz ungeheuer selten, so wird das Element praktisch völlig unveränderlich sein, und dies würde also der Zustand sein, in welchem sich die früher bekannten chemischen Elemente, mit Ausnahme höchstens von Uran und Thorium, befinden.

Besitzt hingegen das Atom eines Elementes weder eine ungeheuer kleine noch eine ungeheuer große Stabilität, so werden nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit fortwährend einzelne Atome zerfallen und somit wird eine Strahlung in Gestalt der mit großer lebendiger Kraft fortgeschleuderten Bruchstücke des Atoms unterhalten werden können; in diesem Zustande befinden sich nach der obigen Hypothese die radioaktiven Elemente (Uran, Thor und besonders Radium). Offenbar ist also im Sinne dieser Auffassung die Radioaktivität eine ganz allgemeine Erscheinung; der Beobachtung zugänglich kann sie nach obigem aber nur werden, wenn der Atomzerfall weder zu oft noch zu selten stattfindet. Daß in diesem Zustande relativ wenige Elemente sich befinden, kann nicht wundernehmen; vielmehr muß es geradezu als ein glücklicher Zufall bezeichnet werden, daß stark radioaktive Elemente der Forschung zugänglich wurden. Jetzt, nachdem die Forschung auf diese Erscheinungen aufmerksam gemacht worden ist, steht zu hoffen, daß bei der außerordentlichen Verfeinerung, welcher insbesondere die elektrostatischen Methoden fähig sind, auch ein ungeheuer seltener Atomzerfall, d. h. eine ungeheuer schwache Radioaktivität, der Messung einst zugänglich werden wird.

Durch Hinzuziehung der Auffassungen über die Konstitution der Atome, die wir S. 196 besprochen haben, läßt sich die Atomzerfallstheorie noch weiter spezialisieren; negative Elektronen, die mit so ungeheurer Geschwindigkeit fortgeschleudert werden, können nicht aus den Elektronenringen stammen und ebenso sicher müssen die  $\alpha$ -Teilchen von dem Kerne selber abgegeben werden. Mit anderen Worten, der Sitz der Radioaktivität ist im Atomkern zu suchen, eine Auffassung, die wir in allen ihren Konsequenzen bestätigt finden werden.

**Die Zeitkonstante der chemischen Elemente.** Ohne über die Einzelheiten der Vorgänge im Kern unterrichtet zu sein, kann man mit Rutherford den einfachen Ansatz machen, daß die Zahl der Atome  $-dn$ , um die eine gegebene Quantität des Elementes in der Zeit  $dt$  abnimmt, proportional der Zahl  $n$  der noch vorhandenen Atome des betreffenden Elementes zu setzen ist:

$$-dn = \lambda n dt;$$

wenn zur Zeit  $t = 0$  die Zahl der Atome  $n_0$  beträgt, so folgt für die Zeitkonstante  $\lambda$  durch Integration

$$\lambda = \frac{1}{t} \ln \frac{n_0}{n}.$$

Die Zeit  $\tau$ , nach welcher die Hälfte der Atome zerfallen ist, ergibt sich zu

$$\tau = \frac{1}{\lambda} \ln 2$$

und wird passend als Halbkonstante des Elementes bezeichnet<sup>1)</sup>.

Die Untersuchung der radioaktiven Substanzen hat nun gelehrt, daß auf die Zeitkonstante Temperatur, Aggregatzustand und sogar auch die Natur der anderen Elemente, mit denen das betrachtete Element in chemischer Verbindung sich befindet, ohne Belang ist. Es ist dies so zu deuten, daß, soweit wir bisher wissen, es keinerlei Einflüsse gibt, welche auf den Zustand des Kerns einwirken könnten. In experimenteller Hinsicht besagt das Resultat, daß zwar die gegenseitige Verwandlung chemischer Elemente ineinander (z. B. die Bildung von Helium aus Radium) statthat, daß wir aber zurzeit über keinerlei Hilfsmittel verfügen, um diese Umwandlung irgendwie zu modifizieren.

Es gewinnt hiernach den Anschein, als ob die Zeitkonstante für jedes Element eine ähnlich charakteristische Größe bildet, wie das Atomgewicht. Genau so, wie bei den gewöhnlichen chemischen Prozessen das Atomgewicht eines Elementes ungeändert bleibt, gilt nach obigem dasselbe für die Zeitkonstante.

Zur Bestimmung der Zeitkonstante eines radioaktiven Elementes dienen hauptsächlich folgende Methoden: 1. Bei Elementen von relativ kurzer Lebensdauer mißt man einfach die zeitliche Abnahme der Radioaktivität oder bestimmt sogar direkt die Zeit, in welcher die Radioaktivität auf den halben Betrag gesunken ist. — 2. Man mißt elektrometrisch die Menge geladener Korpuskeln, die ein Präparat abgibt, und kann daraus dann indirekt die Zerfallsgeschwindigkeit ermitteln. — 3. Nach einer von H. Geiger (1911) entdeckten Regel steigt innerhalb jeder radioaktiven Familie die Reichweite der  $\alpha$ -Strahlen mit abnehmender Lebensdauer (Halbwertszeit); diese Regel ist besonders wichtig für die Schätzung sehr großer und

<sup>1)</sup> Der radioaktive Zerfall erfolgt also nach dem Gesetz monomolekularer Reaktionen, vgl. Buch III, Kap. 5. — Wenn, wie es häufig der Fall ist, ein Gemisch radioaktiver Elemente vorliegt, so ist für jedes Element eine Zeitkonstante  $\lambda$  einzuführen, die Abfallskurve der Radioaktivität wird dann komplizierter, doch können durch hinreichend viele Messungen die einzelnen Werte von  $\lambda$  für sich bestimmt werden.

Erde lebenden Menschen verteilen (etwa 2000 Millionen), die Substanzmenge, die jeder einzelne erhält, dazu hinreichen, um fünf Elektroskope im Bruchteil einer Sekunde zum Zusammenklappen zu bringen“.

Bei Radium bildet die Energie der  $\alpha$ -Strahlung den Hauptanteil; die Absorption dieser Strahlung bedingt daher hauptsächlich die oben erwähnte Wärmeentwicklung. — Schließt man ein Radiumpräparat z. B. in ein Glasröhrchen ein, so treten nunmehr nur  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen heraus, und da die ersteren negative Elektrizität mit sich führen, so muß das Präparat sich positiv aufladen.

**Theorie der Radioaktivität.** Es ist, wie schon oben bemerkt, Rutherford gelungen, die Erscheinungen der Radioaktivität durch eine einfache Hypothese zusammenzufassen, nach welcher dieselben durch einen explosionsartigen Zerfall des Atoms eines chemischen Elementes bedingt sind.

Wenn dies sehr oft passiert, so wird das betreffende Element instabil oder überhaupt gar nicht existenzfähig sein; passiert dies im Gegenteil nur ganz ungeheuer selten, so wird das Element praktisch völlig unveränderlich sein, und dies würde also der Zustand sein, in welchem sich die früher bekannten chemischen Elemente, mit Ausnahme höchstens von Uran und Thorium, befinden.

Besitzt hingegen das Atom eines Elementes weder eine ungeheuer kleine noch eine ungeheuer große Stabilität, so werden nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit fortwährend einzelne Atome zerfallen und somit wird eine Strahlung in Gestalt der mit großer lebendiger Kraft fortgeschleuderten Bruchstücke des Atoms unterhalten werden können; in diesem Zustande befinden sich nach der obigen Hypothese die radioaktiven Elemente (Uran, Thor und besonders Radium). Offenbar ist also im Sinne dieser Auffassung die Radioaktivität eine ganz allgemeine Erscheinung; der Beobachtung zugänglich kann sie nach obigem aber nur werden, wenn der Atomzerfall weder zu oft noch zu selten stattfindet. Daß in diesem Zustande relativ wenige Elemente sich befinden, kann nicht wundernehmen; vielmehr muß es geradezu als ein glücklicher Zufall bezeichnet werden, daß stark radioaktive Elemente der Forschung zugänglich wurden. Jetzt, nachdem die Forschung auf diese Erscheinungen aufmerksam gemacht worden ist, steht zu hoffen, daß bei der außerordentlichen Verfeinerung, welcher insbesondere die elektrostatischen Methoden fähig sind, auch ein ungeheuer seltener Atomzerfall, d. h. eine ungeheuer schwache Radioaktivität, der Messung einst zugänglich werden wird.

Durch Hinzuziehung der Auffassungen über die Konstitution der Atome, die wir S. 196 besprochen haben, läßt sich die Atomzerfallstheorie noch weiter spezialisieren; negative Elektronen, die mit so ungeheurer Geschwindigkeit fortgeschleudert werden, können nicht aus den Elektronenringen stammen und ebenso sicher müssen die  $\alpha$ -Teilchen von dem Kerne selber abgegeben werden. Mit anderen Worten, der Sitz der Radioaktivität ist im Atomkern zu suchen, eine Auffassung, die wir in allen ihren Konsequenzen bestätigt finden werden.

**Die Zeitkonstante der chemischen Elemente.** Ohne über die Einzelheiten der Vorgänge im Kern unterrichtet zu sein, kann man mit Rutherford den einfachen Ansatz machen, daß die Zahl der Atome  $-dn$ , um die eine gegebene Quantität des Elementes in der Zeit  $dt$  abnimmt, proportional der Zahl  $n$  der noch vorhandenen Atome des betreffenden Elementes zu setzen ist:

$$-dn = \lambda n dt;$$

wenn zur Zeit  $t = 0$  die Zahl der Atome  $n_0$  beträgt, so folgt für die Zeitkonstante  $\lambda$  durch Integration

$$\lambda = \frac{1}{t} \ln \frac{n_0}{n}.$$

Die Zeit  $\tau$ , nach welcher die Hälfte der Atome zerfallen ist, ergibt sich zu

$$\tau = \frac{1}{\lambda} \ln 2$$

und wird passend als Halbirungskonstante des Elementes bezeichnet<sup>1)</sup>.

Die Untersuchung der radioaktiven Substanzen hat nun gelehrt, daß auf die Zeitkonstante Temperatur, Aggregatzustand und sogar auch die Natur der anderen Elemente, mit denen das betrachtete Element in chemischer Verbindung sich befindet, ohne Belang ist. Es ist dies so zu deuten, daß, soweit wir bisher wissen, es keinerlei Einflüsse gibt, welche auf den Zustand des Kerns einwirken könnten. In experimenteller Hinsicht besagt das Resultat, daß zwar die gegenseitige Verwandlung chemischer Elemente ineinander (z. B. die Bildung von Helium aus Radium) statthat, daß wir aber zurzeit über keinerlei Hilfsmittel verfügen, um diese Umwandlung irgendwie zu modifizieren.

Es gewinnt hiernach den Anschein, als ob die Zeitkonstante für jedes Element eine ähnlich charakteristische Größe bildet, wie das Atomgewicht. Genau so, wie bei den gewöhnlichen chemischen Prozessen das Atomgewicht eines Elementes ungeändert bleibt, gilt nach obigem dasselbe für die Zeitkonstante.

Zur Bestimmung der Zeitkonstante eines radioaktiven Elementes dienen hauptsächlich folgende Methoden: 1. Bei Elementen von relativ kurzer Lebensdauer mißt man einfach die zeitliche Abnahme der Radioaktivität oder bestimmt sogar direkt die Zeit, in welcher die Radioaktivität auf den halben Betrag gesunken ist. — 2. Man mißt elektrometrisch die Menge geladener Korpuskeln, die ein Präparat abgibt, und kann daraus dann indirekt die Zerfallsgeschwindigkeit ermitteln. — 3. Nach einer von H. Geiger (1911) entdeckten Regel steigt innerhalb jeder radioaktiven Familie die Reichweite der  $\alpha$ -Strahlen mit abnehmender Lebensdauer (Halbwertszeit); diese Regel ist besonders wichtig für die Schätzung sehr großer und

<sup>1)</sup> Der radioaktive Zerfall erfolgt also nach dem Gesetz monomolekularer Reaktionen, vgl. Buch III, Kap. 5. — Wenn, wie es häufig der Fall ist, ein Gemisch radioaktiver Elemente vorliegt, so ist für jedes Element eine Zeitkonstante  $\lambda$  einzuführen, die Abfallskurve der Radioaktivität wird dann komplizierter, doch können durch hinreichend viele Messungen die einzelnen Werte von  $\lambda$  für sich bestimmt werden.

äußerst kleiner Halbwertszeiten. — 4. In der Regel bilden sich beim Zerfall eines radioaktiven Elementes neue radioaktive Elemente; nach sehr langen Zeiträumen wird sich ein stationärer Zustand herstellen, indem von diesen Zwischenprodukten in der Zeiteinheit ebensoviel zerfällt, wie neu gebildet wird. So schließt man aus der Tatsache, daß alle seit geologischen Zeiträumen lagernden Uranerze Radium enthalten und zwar in gleichen Beträgen, daß das Radium ein Abbauprodukt des Urans ist; da man nun die Zerfallgeschwindigkeit des Radiums nach mehreren Methoden bestimmt hat, so kann man also auch die Zerfallgeschwindigkeit des Urans aus den relativen Gewichtsmengen von Radium zu Uran in den erwähnten Erzen ableiten.

**Radioaktive Reihen.** Besonders untersucht sind die Zerfallsprodukte der drei Elemente Uran, Aktinium und Thorium<sup>1)</sup> (Uran-, Aktinium-Thoriumreihe). Das Radium gehört der Uranreihe an, dem Umstande entsprechend, daß es fortlaufend aus dem Uran neu gebildet wird; für sich allein würde es bei seiner relativ kleinen Lebensdauer (1700 Jahre) in etwa 20 000 Jahren praktisch quantitativ verschwunden sein, doch sorgen die in der Erdkruste vorhandenen Uranminerale für Nachlieferung. Die Aktiniumreihe wird gegenwärtig als eine Abzweigung der Uranreihe angesehen. Wie ungeheuer in der gleichen Reihe die Halbwertszeiten variieren, mag man daraus ersehen, daß z. B. bei Thorium diese Größe  $10^{10}$  Jahre und bei Thorium C'  $10^{-11}$  Sekunden beträgt. — Je nach der Art der Umwandlung unterscheidet man zwischen  $\alpha$ -Strahlern (Elementen, die ein Heliumatom abspalten) und  $\beta$ -Strahlern (Elementen, die ein negatives Elektron abspalten); zuweilen kann ein Element gleichzeitig zu einem Bruchteile als  $\alpha$ -Strahler und zu einem zweiten Bruchteile als  $\beta$ -Strahler auftreten. — Wegen der zahlreichen interessanten Einzelheiten, sowohl in physikalischer wie chemischer Beziehung, auf die man hier stößt, sei auf die am Schlusse dieses Kapitels gegebene Literaturzusammenstellung verwiesen.

**Verschiebungssätze von Russel, Fajans und Soddy.** Die radioaktiven Umwandlungen, die nach unseren früheren Kenntnissen regellos zu den verschiedenartigsten Elementen zu führen schienen, sind an der Hand der neuen Vorstellungen über die Konstitution der Atome überaus einfach und übersichtlich geworden.

Wenn nämlich, wie bereits S. 198 angenommen, wirklich die radioaktive Umwandlung ihren Sitz im Kerne hat, so muß bei den  $\alpha$ -Strahlern die positive Ladung des Kerns, d. h. die Ordnungszahl des Elementes, um zwei Einheiten abnehmen oder es muß, mit anderen Worten, das Element im periodischen System, wie wir es in der Tabelle S. 209 kennen gelernt haben, um zwei Stellen nach links rücken. Umgekehrt, wenn der Kern ein negatives Elektron abgibt, d. h. bezüglich seiner Ordnungszahl um eine Einheit zunimmt, muß das Element im periodischen System um eine Stelle hinaufrücken. Wenn man aber den Platz eines Elementes im periodischen System kennt, so ist man über seine chemischen und physikalischen Eigenschaften weitgehend unterrichtet.

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu besonders die S. 198 zitierte Monographie von Fajans.

Dies sind die von A. Russel, F. Soddy und besonders von K. Fajans (1913) aufgestellten und begründeten „Verschiebungssätze“, die für die Untersuchung der radioaktiven Umwandlungen von der größten Bedeutung geworden sind; sie haben sich in allen bekannten radioaktiven Reihen ausnahmslos bestätigt. So liefert das Ionium (Isotop des Thoriums) durch eine  $\alpha$ -Umwandlung Radium, letzteres wieder durch eine weitere  $\alpha$ -Umwandlung das Emanium; mit anderen Worten, aus einem höheren Homologen des Kohlenstoffs (Vertikalreihe IV des periodischen Systems S. 209) ist der Reihe nach ein Homologes des Berylliums (II. Vertikalreihe) und des Heliums (nullte Vertikalreihe) geworden.

**Entstehung von Isotopen.** Denken wir uns, um den einfachsten Fall zu nehmen, daß ein Element zunächst eine  $\alpha$ -Umwandlung erleidet, und daß hierauf zwei  $\beta$ -Umwandlungen folgen (z. B.  $U_I - \alpha - U_{X_1} - \beta - U_{X_2} - \beta - U_{II}$ ), so entsteht schließlich ein Element mit der gleichen Kernladung, die das Ausgangsprodukt besaß, aber mit einem um 4,00 verminderten Atomgewicht. Da, wie wir früher (S. 198) dargelegt haben, alle chemischen und fast alle physikalischen Eigenschaften von der Anordnung der negativen Elektronen, die den Kern umkreisen, abhängen, letztere aber durch eine, im einzelnen uns allerdings noch unbekannte Quantenforderung lediglich durch die Größe der Kernladung (Ordnungszahl) bestimmt ist, so muß das Endprodukt so gut wie völlig — bis auf die Masse und die radioaktiven Eigenschaften — mit dem Ausgangsprodukt identisch sein (im obigen Beispiel:  $U_I$  und  $U_{II}$  sind chemisch identische und chemisch untrennbare Elemente). — In der Elemententabelle S. 190 befinden sich in der Vertikalreihe V als Isotope die beiden Elemente Protaktinium und Brevium (Atomgewichte 230 bzw. 234) verzeichnet.

Experimentell ließ sich direkt an den verschiedenen Bleisorten die Existenz von Isotopen mit völliger Sicherheit nachweisen. Das inaktive Endprodukt sowohl der Uran- wie der Thoriumreihe mußte, wie die Anwendung der Verschiebungssätze lehrte, ein Element sein, das im periodischen System an der Stelle des Bleis seinen Platz findet. In der Uranreihe berechnet sich das Atomgewicht dieses Endprodukts, wenn man vom Radium (225,97) ausgeht, zu

$$225,97 - 5 \cdot 4,00 = 205,97,$$

weil es auf dem Wege über fünf  $\alpha$ -Umwandlungen entsteht.  $\beta$ -Umwandlungen ändern das Atomgewicht nicht merklich, weil das negative Elektron eine zu kleine Masse besitzt; wohl aber ist im Sinne der Relativitätstheorie die Massenänderung zu berücksichtigen, die durch die verhältnismäßig großen Energieänderungen beim radioaktiven Zerfall bedingt sind (vgl. S. 44). Immerhin handelt es sich auch hier um eine kleine Korrektur, die Fajans (l. c. S. 54) zu  $-0,03$  schätzt (negativ, weil beim radioaktiven Zerfall Wärme abgegeben wird). Somit folgt schließlich als Atomgewicht des Uranbleis

$$205,97 - 0,03 = 205,94.$$

Genau so liegen die Verhältnisse beim Thoriumblei, nur daß es sich hier um sechs  $\alpha$ -Umwandlungen handelt. Die Korrektion wegen Energieabgabe beträgt hier — 0,04. Da das Atomgewicht des Thorium 232,12 beträgt, so folgt also für das Atomgewicht des Endpunkts

$$232,12 - 6 \cdot 4,00 - 0,04 = 208,08.$$

Das gewöhnliche Blei, höchstwahrscheinlich ein Gemisch verschiedenartiger Isotopen, besitzt das Atomgewicht 207,20; die Unterschiede sind groß genug, um mit voller Sicherheit experimentell erkannt zu werden. Nur handelte es sich darum, Uranmineralien zu untersuchen, die frei von Thorium — und vice versa — waren, um das Atomgewicht des während Jahrmillionen in diesen Mineralien gebildeten Bleis zu bestimmen. H ö n i g s c h m i d fand nun in der Tat für aus sehr reiner kristallisierter Pechblende gewonnenes Blei das Atomgewicht 206,05, während möglichst reiner Thorit ein Blei vom Atomgewicht 207,90 lieferte. Diese Zahlen stimmen mit den oben berechneten Werten ausgezeichnet überein, ein untrüglicher Beleg dafür, daß die vorstehend mitgeteilten Erwägungen sich auf sicherer Basis bewegen. — Wie beim gewöhnlichen Blei dürfte es sich auch bei vielen anderen Elementen, besonders solchen von hohem Atomgewicht, um Gemische von Isotopen handeln.

**Eigenschaften isotoper Elemente.** Der Zusammenstellung von F a j a n s (l. c. S. 38) folgend fassen wir unser Wissen hiervon in folgender Weise zusammen. Da die Elektronenringe bei Isotopen als in jeder Beziehung identisch anzusehen sind, so müssen alle hierdurch bedingten Eigenschaften, d. h. im wesentlichen das gesamte physikalische und chemische Verhalten identisch sein. Insbesondere ist dies auch experimentell erwiesen für das Spektrum, elektrochemische Potential, Dampfspannung, Schmelzpunkt, magnetische Suszeptibilität, Lichtbrechung der Salzlösungen, Diffusionsgeschwindigkeit in Lösungen usw. Hingegen können sich Isotopen in Kerneigenschaften unterscheiden, außer bezüglich Radioaktivität in allen Eigenschaften, die von der Masse abhängen. Die molare Konzentration von Isotopen in den verschiedenen Aggregatzuständen, bezogen natürlich auf gleiche äußere Bedingungen (Temperatur, Druck usw.) muß zwar gleich sein, die Massendichten aber müssen in dem Verhältnis ihrer Atomgewichte oder bei Verbindungen (z. B. auch Massendichtigkeit der gesättigten Lösungen entsprechender Salze) in dem Verhältnis ihrer Molekulargewichte stehen. Umgekehrt können also Dichtebestimmungen zur Ermittlung der relativen Atomgewichte von Isotopen dienen.

Die molekulare Geschwindigkeit von im Gaszustande befindlichen Isotopen ist entsprechend dem verschiedenen Molekulargewicht verschieden, demgemäß auch ihre Diffusionsgeschwindigkeit bzw. Effusionsgeschwindigkeit. Hierauf kann prinzipiell eine Trennungsmethode begründet werden, doch scheint es noch nicht gelungen zu sein, sichere experimentelle Ergebnisse auf diesem Wege zu erzielen.

Vielversprechend ist hingegen eine andere Methode, die auf der Bestimmung der Masse elektrisch geladener Atome beruht, wie man sie in



den von Goldstein entdeckten Kanalstrahlen (vgl. auch S. 459) kennt. Derartige mit einer bestimmten Geschwindigkeit fliegende Teilchen können sowohl durch ein elektrostatisches, wie durch ein magnetisches Feld abgelenkt werden, und besonders gut läßt sich durch eine Kombination beider Wirkungen  $\frac{e}{m}$ , d. h. Verhältnis von Ladung zur Masse, bestimmen. Die Ladung  $e$  kann einfach oder mehrfach sein, je nachdem das fliegende Atom ein oder mehrere Elektronen verloren hat. In allerneuester Zeit ist es nun F. W. A s t o n <sup>1)</sup> gelungen, diese Methode zu einer sehr großen Präzision auszubilden; z. B. ergab sich das Massenverhältnis von Helium zu Wasserstoff 4 : 1,008, den Atomgewichtsbestimmungen entsprechend. Atome anderer Masse waren nicht vorhanden, so daß hier Isotope nicht aufgefunden wurden, ebensowenig bei Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff. Hingegen erwies sich Chlor, das wegen seines von der Ganzzahligkeit so stark abweichenden Atomgewichts besonders verdächtig war, tatsächlich als ein Gemisch von Isotopen von der Masse 35, 37, 39, letzteres nur in Spuren. Außerdem stellte A s t o n auch bei Krypton, Xenon, Bor, Silizium, Brom und Quecksilber mehrere Isotope fest.

**Zusammensetzung der Atomkerne.** Nach dem vorstehenden liegt die Annahme nahe und ist in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten geäußert worden, daß die Atomkerne aus Heliumkernen, Wasserstoffkernen und negativen Elektronen aufgebaut sind; beim radioaktiven Zerfall müßten also diese Bruchstücke des Atoms ausgestoßen werden. Dies trifft für die Heliumkerne und für die Elektronen zu ( $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Strahlen); Wasserstoffstrahlen sind wiederholt vermutet, aber noch nicht sicher erwiesen worden. F a j a n s (l. c. S. 106) weist auf den Wasserstoffgehalt der seltenen Erden hin, der möglicherweise durch radioaktiven Zerfall entstanden ist. Jedenfalls aber dürfte selbst, wenn der Nachweis von radioaktiver H-Strahlung nicht gelingen sollte, daraus nicht geschlossen werden, daß die Atomkerne keine Wasserstoffkerne enthalten.

Im Sinne der obigen Auffassung müßten die Atomgewichte der Elemente sich als Summe von Multipla von 4,00 und von 1,008 darstellen lassen, unbeschadet kleiner Abweichungen von einigen Hundertstel oder selbst Zehntel, die auf durch Energieaufnahme bewirkte Massenzunahmen zurückzuführen sind. Dies gilt natürlich nur für Elemente, die aus gleichschweren Atomen bestehen, nicht für Gemische von Isotopen. Die oben erwähnten Messungen A s t o n s sprechen deutlich zugunsten dieser modifizierten P r o u t s c h e n Hypothese.

Vom Heliumkern ist natürlich anzunehmen, daß er aus vier H-Kernen und zwei negativen Elektronen besteht; der Umstand, daß das Atomgewicht des Heliums 4,00 und nicht  $4 \cdot 1,008 = 4,032$  beträgt, deutet darauf hin, daß Helium aus Wasserstoff unter starker Entwicklung von Wärme ent-

<sup>1)</sup> Phil. Mag. [6] 38. 707 (1919); Nature 105. 104 (1920); vgl. ferner darüber den vortrefflichen zusammenfassenden Bericht von R. S w i n n e, Naturwissenschaften 1920, Goldstein-Heft.

steht, was seine Sonderexistenz als maßgebenden Baustein der Atome hinreichend plausibel macht.

Für die oben ausgesprochene Vermutung, daß die Radioaktivität eine allgemeine Erscheinung ist, spricht nun sehr, wie ebenfalls Fajans betont hat, die Tatsache, daß mehrfach Differenzen des Atomgewichts von 4,00 vorkommen, die also einer  $\alpha$ -Strahlung entsprechen, und daß im Sinne der Verschiebungssätze dieser Differenz tatsächlich eine Verschiebung um zwei Plätze im periodischen System entspricht. Natürlich ist diese Regelmäßigkeit nur bei Elementen von kleinerem Atomgewicht zu erwarten, bei denen Isotopie weniger wahrscheinlich ist. Man betrachte z. B. die beiden ersten Vertikalreihen des periodischen Systems S. 209; von Chlor, dessen eines Isotop das Atomgewicht 35 besitzt, gelangt man mit Ueberspringung des Schwefels zum P (31,04), von hier analog zum Al (27,1), zum Na (23,00), zum F (19,0); der von F mit Ueberspringung von O folgende N besitzt dann allerdings nicht das Atomgewicht 15,0, sondern 14,0, so daß die Vermutung entsteht, es gäbe noch ein Isotop des Stickstoffs vom Atomgewichte 15,0, das aber vielleicht instabil ist. B und Li mit den Atomgewichten 11,0 und 6,94 passen aber wiederum vollständig in die Reihe hinein. — Genau die gleichen Betrachtungen kann man an der ebenso alternierend gewonnenen Reihe S (32,06), Si (28,3), Mg (24,3), Ne (20,2), O (16,00), C (12,00), Be (9,1), He (4,00) anstellen, in der, ähnlich wie vorher N, allein Be herausfällt.

Diese höchst auffälligen Regelmäßigkeiten erheben es fast zur Gewißheit, daß die chemischen Elemente sämtlich durch radioaktiven Abbau sich gebildet haben.

**Willkürliche Zerlegung von Elementen.** Wie schon oben wiederholt hervorgehoben, können wir die radioaktive Umwandlung nicht beeinflussen; insbesondere ist sie, wenigstens in den bisher untersuchten Temperaturgebieten, unabhängig von der Temperatur. Man hat daher immer vermutet, daß sie wesentlich von den gewöhnlichen chemischen Reaktionen verschieden ist, die bekanntlich in ihrem Ablauf durch die Temperatur sehr stark beeinflusst werden.

Nach den neueren thermodynamischen Prinzipien<sup>1)</sup> muß aber auch bei Reaktionen, die mit so gewaltigen Energieänderungen verlaufen, wie es bei den radioaktiven Prozessen der Fall ist, ein Temperaturgebiet existieren, in welchem die Temperatur von Einfluß zu werden beginnt. Folgende einfache Betrachtung mag uns dies veranschaulichen. Die He-Atome werden mit Geschwindigkeiten fortgeschleudert, die  $\frac{1}{10}$  Lichtgeschwindigkeit nahe kommen, also ungeheuer viel größer sind, als die Geschwindigkeit der Wärmebewegung nach S. 214. Sobald aber die lebendige Kraft der Wärmebewegung eines Moleküls kommensurabel mit der Energie einer fortgeschleuderten  $\alpha$ -Partikel zu werden beginnt, ist auch ein Temperatureinfluß zu erwarten und dies ist etwa bei  $10^{10}$  Grad

<sup>1)</sup> Vgl. darüber N e r n s t, Neuer Wärmesatz, S. 183. (Halle 1918, bei Knapp.)

der Fall. Die bisher untersuchten Temperaturen, die nicht  $10^4$  Grad erreichen, sind also viel zu klein, um die radioaktiven Prozesse merklich zu beeinflussen.

Gleichzeitig müssen wir erwarten, daß, wenn wir die chemischen Elemente auf Temperaturen von  $10^{10}$ – $10^{12}$  Grad bringen könnten, bei vielen oder bei allen ein Zerfall des Atomkernes eintreten würde, meistens wohl sogar mit ungeheurer explosiver Heftigkeit.

Wenn nun aber auch diese Temperaturen uns unzugänglich sind, so bietet sich doch ein Weg dar, um wenigstens einzelne Atome eines beliebigen Elementes vorübergehend in einen Zustand zu bringen, wie er bei derartigen Temperaturen allgemein herrschen würde, nämlich mittels des Bombardements durch radioaktiv emittierte  $\alpha$ -Partikel. Diesen Weg hat Rutherford in allerneuester Zeit eingeschlagen und es scheint ihm tatsächlich der Nachweis gelungen zu sein, daß beim zentralen Stoß einer  $\alpha$ -Partikel (vom RaC geliefert) aus dem Kern des Stickstoffatoms Wasserstoffkerne (die sich durch ihre große Reichweite verrieten) gleichsam herausgeschlagen werden<sup>1)</sup>.

Durch diese Versuche, deren Fortsetzung und weiterem Ausbau mit größter Spannung entgegengesehen werden muß, würde dann also zum ersten Male die willkürliche (nicht radioaktiv-spontane) Zerlegung eines chemischen Elementes nachgewiesen sein, allerdings nur in völlig unwägbaren Quantitäten.

Erinnern wir uns schließlich der Tatsache, daß z. B. Radium bei seinem stufenweisen radioaktiven Zerfall in Blei etwa das Hunderttausendfache der Wärme entwickelt, als eine gleiche Gewichtsmenge Kohle beim Verbrennen liefert, so erkennen wir zugleich, daß bei der Umwandlung chemischer Elemente neue Energiequellen von ungeahnter Mächtigkeit erschlossen werden könnten.

**Radioaktivität und Atombegriff.** Man könnte glauben, daß durch die in diesem Kapitel besprochenen Erfahrungen und Theorien der Atom-begriff ins Wanken gekommen sei. Im Prinzip, insofern man ursprünglich das Atom als ein unteilbares Gebilde ansah, ist dies gewiß auch der Fall, in der Praxis aber kann man nach wie vor daran festhalten, daß bei allen bisher üblichen chemischen Operationen das Atom ungeändert bleibt, so daß hier keine Revision unserer Auffassungen oder unserer Ausdrucksweise erforderlich ist.

Etwas schwieriger liegt die Frage bezüglich der künftigen Bezeichnungsweise der chemischen Elemente, wenn wir den Begriff der Isotopie berücksichtigen wollen; sollen wir z. B. die verschiedenen Bleisorten von verschiedenem Atomgewicht, wenn es sich um reine Isotope handelt, oder von verschiedenem mittlerem Atomgewicht, wenn es sich um Gemische von Isotopen handelt, als verschiedene Elemente bezeichnen, trotz ihres chemisch identischen Verhaltens? Im Prinzip ist gewiß jedes neue einheitliche Isotop, weil der Kern verschieden zusammengesetzt ist, auch

<sup>1)</sup> Phil. Mag. vom Juni 1919.

ein neues Element, nicht aber für die chemische Praxis. Man wird wohl am richtigsten handeln, wenn man einem Isotop oder Isotopengemisch, dessen Wahl in der Praxis wohl nie schwer fallen dürfte, den Namen eines Elementes beilegt, seine anderen Isotope aber als „Subelemente“ bezeichnet und keine neue Benennung für dieselben einführt (also z. B. von Blei, Uranblei, Thoriumblei usw. spricht). Jedenfalls liegen die Dinge an sich so vollkommen klar, daß von Debatten über zweckmäßige Definitionen auf diesem Gebiete eine weitere sachliche Förderung nicht zu erhoffen ist.

Von weiterer Literatur auf dem Gebiete der Radioaktivität seien folgende Monographien hervorgehoben: Frau Curie, Radioaktivität (Leipzig, Akad. Verlagsges. 1912); E. Rutherford, Radioaktive Substanzen und ihre Strahlungen (II. Band des Handbuchs der Radiologie, Leipzig 1913); F. Soddy, Chemie der Radioelemente (I. Teil 1912, II. Teil 1914); St. Meyer und E. v. Schweidler, Radioaktivität 1916; F. Henrich, Chemie und Technologie radioaktiver Stoffe (1918, bei Springer in Berlin). — Eine Reihe referierender Vorträge nebst den Diskussionen, die sich daran angeschlossen haben, findet sich in dem Bericht über die 14. Hauptversammlung der D. Bunsenges. (Zeitschr. f. Elektrochemie 1907, Heft 27). Vgl. ferner die zusammenfassenden Vorträge von W. Marcwald (Ber. D. chem. Ges. 16. S. 1561, 1908) und O. Hönigschmid (Ibid. 49. S. 1835, 1916).

### XIII. Kapitel.

#### Der kolloidale Zustand.

**Kolloide und Kristalloide.** Bei seinen Versuchen über die Hydrodiffusion gelangte Graham<sup>1)</sup> dazu, die in Lösung befindlichen Stoffe in zwei Gruppen zu teilen, deren chemisches und physikalisches Verhalten charakteristisch verschieden ist; diese Verschiedenheit erschien Graham so hervorstechend, daß er sie als „zwei verschiedene Welten der Materie“ bezeichnete und den „Kristalloidzustand“ der Stoffe in einen scharfen Gegensatz zum „Kolloidzustand“ setzte. Der Unterschied offenbart sich am deutlichsten in ihren Lösungen; bisher beschäftigten wir uns mit den Lösungen der Kristalloide, nunmehr wollen wir uns denen der Kolloide zuwenden. Als wichtigste Beispiele der letzteren seien diejenigen von Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd und vielen anderen Metalloxyden, ferner Stärkemehl, Dextrin, Gummi, Karamel, Tannin, Eiweiß, Leim usw. angeführt. Auch von einigen Elementen, wie Selen, Silber, Platin, Gold, hat man kolloidale Lösungen hergestellt.

Die Benennungen rühren daher, daß die Kristalloidsubstanzen durch die Fähigkeit ausgezeichnet sind, leicht den kristallisierten Zustand anzunehmen, während die Kolloide, welchen Graham den Namen nach einem ihrer wichtigsten Repräsentanten, dem Leim, gegeben hat, hierzu überhaupt unfähig oder wenigstens sehr träge sind. Wichtiger noch sind jedoch die Unterschiede, welche die beiden Körperklassen im Zustande der Lösung zeigen; wir werden alsbald erkennen, wie in dem osmotischen

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 121. 1 (1862).

Drucke kristalloider und kolloidaler Lösungen jene Unterschiede ihre besonders charakteristische Form annehmen.

Zur Entdeckung des eigentümlichen Wesens kolloidaler Lösungen wurde *Graham*, wie schon erwähnt, durch seine Untersuchungen über die Diffusionsgeschwindigkeit geführt; die Diffusion der Kolloide, im übrigen vollkommen analog derjenigen der Kristalloide, ist vergleichsweise außerordentlich langsam, wie es die folgenden, von *Graham* bei 10° gefundenen Zeiten gleicher Diffusion beweisen:

Kristalloide	Kolloide
Salzsäure . . . . . 1	Eiweiß . . . . . 49
Chlornatrium . . . . . 2,33	Karamel . . . . . 98
Zucker . . . . . 7	
Magnesiumsulfat . . . . . 7	

**Osmotischer Druck.** Es waren die Ansichten früher darüber geteilt, ob man eine kolloidale Lösung als bloße Emulsion oder als wirkliche Lösung aufzufassen hätte. Nunmehr jedoch, wo wir aus der Erscheinung der Diffusion unmittelbar auf ein Druckgefälle (S. 162) schließen müssen, kann kaum mehr ein Zweifel darüber bestehen, daß ein wesentlicher Unterschied zwischen den Lösungen der Kolloide und der kristallisierbaren Substanzen nicht besteht<sup>1)</sup>. Nur spricht die große Langsamkeit der Diffusion entschieden einerseits für eine geringe treibende Kraft, d. h. für einen kleinen osmotischen Druck, und andererseits für einen großen Reibungswiderstand, den die Moleküle bei ihrer Fortbewegung im Wasser erfahren; beides läßt sich aus der Annahme erklären, daß die Kolloide ein ausnehmend hohes Molekulargewicht besitzen.

Tatsächlich ergeben die an kolloidalen Lösungen angestellten Versuche sehr kleine Werte des osmotischen Druckes. So erhielt *Pfeffer*<sup>2)</sup> bei Anwendung einer Ferrocyankupfermembran für arabischen Gummi bei den danebenstehenden Konzentrationen folgende Druckwerte, die sich auf eine Temperatur von 15° beziehen; zum Vergleich sind die entsprechenden Druckwerte des Rohrzuckers daneben gesetzt.

Konz.	Arab. Gummi	Rohrzucker	<i>M</i>
1 %	6,9 cm Hg	51,8 cm Hg	2570
6 %	25,9 „ „	310,8 „ „	4110
14 %	70,0 „ „	725,2 „ „	3540
18 %	119,2 „ „	932,4 „ „	2680

Das in der letzten Kolumne verzeichnete Molekulargewicht *M* des Gummis ist nach den bekannten Regeln aus dem Molekulargewichte des

<sup>1)</sup> Wohl aber unterscheiden sich grobe Suspensionen insofern von den gelösten Stoffen, als sie keinen (irgendwie merklichen) osmotischen Druck ausüben und daher auch nicht diffundieren können (vgl. hierzu jedoch auch S. 502).

<sup>2)</sup> Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877.

Rohrzuckers (342), multipliziert mit dem Verhältnis der entsprechenden osmotischen Drucke, berechnet.

In der folgenden Tabelle sind einige in ähnlicher Weise berechnete Molekulargewichte nebst den von Pfeffer beobachteten osmotischen Drucken angeführt:

Substanz	Membran	Konz.	Temp.	Druck	Molekulargewicht
Dextrin . . .	Ferrocyan kupfer	1 %	16°	16,6 cm Hg	1080
Konglutin . .	Calciumphosphat	2 %	16°	3,8 „ „	9500
Leim . . .	Ferrocyan kupfer	6 %	23,3°	23,7 „ „	4900
„ . . .	Pergament	6 %	23,3°	22,3 „ „	5200

Ferner bestimmte Linebarger<sup>1)</sup> den osmotischen Druck kolloidaler Wolframsäure, wobei als halbdurchlässige Wand Pergamentpapier diente, das für viele gelöste Kolloide undurchlässig ist. Eine Lösung, die 24,67 g  $H_2WO_4$  im Liter enthielt, wies bei 17° einen Druck von 25,2 cm Hg auf, woraus sich das Molekulargewicht zu 1700 berechnet, der Formel  $(H_2WO_4)_7 = 1750$  ziemlich gut entsprechend; eine zweite Lösung, die 10 g im Liter enthielt, führte zum Molekulargewicht 1720. — Eingehende weitere Messungen des osmotischen Druckes von Kolloiden verdankt man W. Biltz<sup>2)</sup>.

**Gefrierpunkt und Dampfdruck.** Im Einklang mit der Kleinheit des osmotischen Druckes steht die Beobachtung, daß kolloidale Lösungen einen von dem des reinen Wassers nur sehr wenig verschiedenen Gefrier- und Siedepunkt besitzen. Die Dampfspannung des Wassers wird, wie Tamman<sup>3)</sup> konstatierte, nur verhältnismäßig unbedeutend durch Hinzufügen selbst bedeutender Mengen von Gelatine oder Gummi herabgedrückt; als ein Beispiel dafür, wie gering die Gefrierpunktserniedrigung kolloidaler Lösungen ist, seien einige der von Sabanejeff und Alexandrow<sup>4)</sup> mit Eialbumin erhaltenen Zahlen mitgeteilt:

Menge des Eiweiß in 100 g Wasser	Gefrierpunkts- erniedrigung	Molekular- gewicht
14,5	0,020	14 000
26,1	0,037	13 000
44,5	0,060	14 000

Freilich sind derartige Messungen dem Einwande ausgesetzt, daß die beobachteten, an sich schon sehr kleinen Erniedrigungen obenein mehr oder weniger vollständig auf Rechnung von Verunreinigungen des Kol-

<sup>1)</sup> Sil. Journ. [3] 43. 218 (1892).

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 91. 705 (1916).

<sup>3)</sup> Mem. d. Petersb. Akad. 35. 9 (1887).

<sup>4)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 2. 7—19 (1891); referiert Zeitschr. physik. Chem. 9. 88 (1892).

loids zu setzen und demgemäß die in der dritten Kolumne verzeichneten Molekulargewichte nur als untere Grenzwerte aufzufassen seien. Jedenfalls aber setzen sie es in Evidenz, daß die ungewöhnliche Größe des Molekulargewichts von in kolloidaler Lösung befindlichen Stoffen eine ihrer hervorragenden Eigenschaften darstellt. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß bereits G r a h a m die Frage aufwarf, „ob der zusammengesetzte Charakter des Moleküls nicht die Grundlage des Kolloidalzustandes sei“ (l. c. S. 71). Wenn also die kolloidalen Lösungen auch gleichsam einen Uebergang bilden von einer wirklichen Lösung zu einer Emulsion und daher die Oberflächenspannung zwischen gelöster Substanz und Lösungsmittel für viele Erscheinungen, z. B. für alle die Beständigkeit kolloidaler Lösungen betreffenden Fragen, eine erhebliche Rolle spielt, so stehen sie größtenteils den wirklichen Lösungen doch zweifellos viel näher, als einer grob mechanischen Suspension.

**Molekulargewicht der Kolloide.** Zur weiteren Untersuchung kolloidaler Lösungen und speziell zur genaueren Bestimmung des Molekulargewichts dürfte sich ganz besonders die oben beschriebene osmotische Methode eignen; denn während bei Dampfdruck- und Gefrierpunktmessungen die nur äußerst schwer zu entfernenden Verunreinigungen durch fremde Salze eine genaue Messung fraglich machen, sind sie unschädlich bei der osmotischen Messung, weil die Salze die Pergamentmembran leicht zu durchdringen vermögen und daher an der beobachteten Druckwirkung sich nicht beteiligen. Außerdem entsprechen den manometrisch noch sehr wohl meßbaren Drucken, um die es sich hier handelt, nur äußerst kleine, nach wenigen Zentigraden zählende Gefrierpunkterniedrigungen oder Siedepunktserhöhungen. Die gleiche Untersuchungsmethode, angewandt auf Gemische mehrerer Kolloide, dürfte zu Aufschlüssen über die gegenseitige Einwirkung der Kolloidmoleküle führen; es beansprucht die noch sehr dunkle Frage nach der Reaktionsfähigkeit der Kolloidmoleküle natürlich ganz besonderes Interesse.

In der Tabelle S. 488 stelle ich einige weitere, nach der Gefriermethode erhaltene Zahlen zusammen.

Wenn die Zahlen wegen der Kleinheit der beobachteten Erniedrigungen auch unsicher sind, so beweisen sie doch unzweifelhaft, daß die Kolloide ein sehr hohes Molekulargewicht besitzen.

Uebrigens sind auch andere Lösungsmittel als Wasser zur Herstellung kolloidaler Lösungen brauchbar; Kautschuk in Benzol gelöst lieferte ein Molekulargewicht von 6500 (G l a d s t o n e und H i b b e r t), Tannin in Eisessig 1100 (S a b a n e j e f f). Es sei ferner noch erwähnt, daß bereits G r a h a m (vgl. auch S. 486) die eigentümliche Trägheit der Kolloidsubstanzen durch ihr hohes Molekulargewicht erklärte und aus der Beobachtung, wonach z. B. Gummisäure, deren Zusammensetzung sich durch die Formel  $C_{12}H_{11}O_{11}$  wiedergeben läßt, durch sehr kleine Mengen Kalk oder Kali neutralisiert wird, auf ein viel höheres Molekulargewicht schloß, als jener Formel entspricht.

Substanz	Molekulargewicht	Beobachter
Inulin . . . . .	2200	Brown und Morris <sup>1)</sup>
Maltodextrin . . . . .	965	
Stärke . . . . .	ca. 25 000	
Gummi . . . . .	„ 1 800	Gladstone und Hibbert <sup>2)</sup>
Karamel . . . . .	„ 1 700	
Eisenoxydhydrat . . . . .	„ 6 000	Gatin-Gruzevska <sup>3)</sup>
Glykogen . . . . .	> 140 000	
Kieselsäure . . . . .	mindestens 49 000	Sabanejeff <sup>4)</sup>
Tannin . . . . .	1100	

Einen anderen Weg zur Messung des Molekulargewichts, der zwar von den erwähnten Fehlerquellen frei, indessen theoretisch weniger sicher begründet ist, bietet die direkte Messung des Diffusionskoeffizienten. Aus der kinetischen Theorie Rieckes ergibt (vgl. S. 263) sich, daß der Diffusionskoeffizient annähernd umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht  $M$  gesetzt werden darf:

$$D = \frac{k}{\sqrt{M}}.$$

Der Proportionalitätsfaktor  $k$  hat nach Versuchen von Thoverts<sup>5)</sup> den Wert 59,2. Herzog<sup>6)</sup>, der die Diffusionskoeffizienten einiger Eiweißlösungen bestimmte, fand auf diese Weise folgende Molekulargewichte:

Ovalbumin . . . . .	17 000
Ovomukoid . . . . .	30 000
Pepsin . . . . .	13 000
Inversin . . . . .	54 000
Emulsin . . . . .	45 000

ein Ergebnis, das mit den aus den Gefrierpunktmessungen gewonnenen Resultaten (vgl. S. 486) der Größenordnung nach befriedigend übereinstimmt. (Wegen einer vermutlich genaueren Formel vgl. S. 311.)

**Optische Eigenschaften.** Kolloidale Lösungen erscheinen ebenso wie gewöhnliche Lösungen im durchfallenden Lichte makroskopisch wie mikroskopisch vollständig klar. Läßt man indessen einen kräftigen Lichtstrahl rechtwinklig zum Beobachter durch eine kolloidale Lösung fallen, so zeichnet sich der Lichtstrahl häufig als Trübung ab; die Lösung ist also nicht homogen oder optisch leer, wie man zu sagen pflegt (Tyndall-Phänomen). Wenn man auch diese Erscheinung nicht als ein Kriterium für echte Lösungen gegenüber kolloidalen Lösungen ansehen darf, so wird

<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. 1889, II, 122.

<sup>2)</sup> Ibid. 189; Phil. Mag. 28. 38 (1889).

<sup>3)</sup> Pflügers Archiv 103. 282 (1904).

<sup>4)</sup> Ibid. 1891, I, 10.

<sup>5)</sup> C. R. 133. 1197 (1901); 134. 564 (1902).

<sup>6)</sup> Biochem. Zeitschr. 11. 172 (1908).



es immerhin gestattet sein, aus der Stärke der Erscheinung schätzungsweise einen Schluß über die Größe der gelösten resp. suspendierten Teilchen zu ziehen. Prinzipiell auf der gleichen Methode beruht die Bestimmung der Teilchengröße in kolloidalen Lösungen durch ultramikroskopische Beobachtung (s. w. u. S. 497).

So konnte besonders Zsigmondy<sup>1)</sup> in wässrigen kolloidalen Goldlösungen je nach der Herstellungsweise Teilchen vom Durchmesser von  $10^{-6}$  bis  $10^{-3}$  mm Durchmesser nachweisen (Submikronen); die Farbe im durchfallenden wie das Aussehen im auffallenden Lichte änderte sich in ausgesprochenster Weise mit dem Grade der Zerteilung.

Sehr kleine Teilchen, die selbst unter dem Ultramikroskop der direkten Wahrnehmung entgehen (Amikronen), lassen sich, wie Zsigmondy gezeigt hat, nach folgender schönen, an die photographische Entwicklung erinnernden Methode vergrößern und so sichtbar machen: in gold- oder silberhaltigen Reduktionsgemischen haben diese Teilchen die Fähigkeit, auf Kosten des Metallgehalts der (chemischen) Lösung zu wachsen, wobei also jedes Teilchen als Keim wirkt.

Mit Hilfe der S. 289 besprochenen Methode der regellosen Anordnung von Debye und Scherrer konnte P. Scherrer<sup>2)</sup> die innere Struktur von Kolloidteilchen röntgenspektroskopisch klarstellen. Kolloidale Metallteilchen erwiesen sich als Mikrokristalle mit dem gleichen Rauggitter wie makroskopische Kristalle. Gealterte kolloidale Kieselsäure zeigte den Beginn kristallinischer Struktur, d. h. derartige Stoffe nehmen mit der Zeit ebenfalls den kristallisierten Zustand an. Typische organische Kolloide, wie Eiweiß, Zellulose, Stärke usw., besitzen amorphe Struktur, d. h. sind aus regellos gelagerten Einzelmolekülen aufgebaut. Alle diese Befunde entsprechen wohl der Erwartung.

**Gelatinieren.** Viele kolloidale Lösungen können infolge Zusatzes gewisser fremder Substanzen oder auch bisweilen freiwillig gerinnen oder gelatinieren, d. h. in den festen amorphen Zustand übergehen; derartige kolloidale Lösungen sind daher als übersättigt und demgemäß als in einem labilen Zustande befindlich anzusehen. Andere kolloidale Lösungen, wie z. B. die von Gelatine, Agar-Agar usw., erstarren nur unterhalb einer gewissen Temperatur und verflüssigen sich wieder, wenn man die Temperatur entsprechend steigert; hier handelt es sich offenbar um einen Gleichgewichtszustand zwischen der Gallerte und der tropfbar flüssigen Lösung, der mit demjenigen zwischen Salz und gesättigter Lösung in Parallele zu stellen ist.

Die nächstliegende Auffassung des Charakters der gelatinieren Lösungen ist wohl die, daß man es hier mit einer gewebeartig, also mit einer ungeheuren Oberfläche ausgeschiedenen festen, und zwar wohl immer amorphen Substanz zu tun hat. In der Tat gelang es Hardy<sup>3)</sup>, durch mikroskopische Beobachtung nachzuweisen, daß eine Gallerte aus

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie 12. 631 (1906).

<sup>2)</sup> Göttinger Nachrichten vom 26. Juli 1918.

<sup>3)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 33. 326 (1900).

einem feinen Netzwerke besteht; das feste, aus dem Kolloid gebildete Gerüst enthält eine gewisse Quantität Wasser gelöst, während die Zwischenräume durch eine wässrige Lösung des Kolloids ausgefüllt sind. Man hat es also hier gewissermaßen mit der kolloidalen Lösung einer flüssigen, emulsionsartigen Substanz in einem festen Lösungsmittel zu tun. Die beiden Phasen werden durch kapillare Kräfte aneinander festgehalten; durch Verdunsten läßt sich der größte Teil dieses durch „Kapillaraffinität“<sup>1)</sup> gebundenen Wassers entfernen; dort aber, wo die Zwischenräume des Gewebes sehr klein sind, findet eine Abgabe nur bei energischer Trocknung statt. (Vgl. auch die S. 134 besprochenen Quellungserscheinungen.)

Durch Zusatz weiterer Wassermengen können einige Kolloide, wie Gelatine, Leim usw., zur Lösung gebracht werden, andere aber nicht, wie z. B. Kieselsäure; die Auflösung ist mit einer Absorption von Wärme verbunden, was mit der Erscheinung harmoniert, daß die Lösungswärme fester Stoffe meistens negativ ist; die Koagulation kolloidaler Kieselsäure ist dementsprechend von einer Entwicklung von Wärme begleitet.

Eine gelatinierte Lösung bietet mehrfache Eigentümlichkeiten; ein Mittelding zwischen fest und flüssig, der Größe der inneren Reibung nach mehr zu den festen Stoffen hinneigend, sowie durch den Besitz einer deutlichen Verschiebungselastizität scharf von strengflüssigem Brei unterschieden, hat sie sich doch viele Eigenschaften der tropfbar flüssigen Lösungen bewahrt: sie vermag Kristalloide zu lösen und gestattet ihnen freie Diffusion, die sogar nach den älteren Versuchen *Grahams*, der mit Gelatinelösungen, und besonders nach den neueren *Voigtländers*<sup>2)</sup>, der mit Agar-Agarlösungen operierte, mit merklich derselben Geschwindigkeit stattfindet, wie in reinem Wasser. Im Einklang damit wird auch die elektrische Leitfähigkeit der Salze, welche nach den früher dargelegten Prinzipien im engen Zusammenhange mit ihrem Diffusionsvermögen steht, durch Gelatinieren der Lösung nur wenig geändert; dasselbe scheint von der Reaktionsfähigkeit zu gelten, wie aus der von *Reformatzky*<sup>3)</sup> gemachten Beobachtung zu schließen ist, wonach die Geschwindigkeit, mit welcher Methylacetat von Säuren katalysiert wird, in mit Agar-Agar gelatiniertem Wasser bis auf 1% so groß sich ergab wie in reinem Wasser.

Aus diesen Eigenschaften erklären sich einige Anwendungen, welche die gelatinierten Lösungen erfahren haben und die teilweise von hervorragender Wichtigkeit sind. Die lichtempfindliche Schicht der photographischen Platten, die bei dem älteren nassen Verfahren flüssig war, wird bei dem modernen Trockenverfahren durch eine gelatinierte Lösung, bzw. Emulsion der lichtempfindlichen Substanzen gebildet, wodurch die

<sup>1)</sup> *Graham* l. c. S. 72. — Vgl. übrigens auch die interessanten Versuche *Linebargers* über Koagulierungsgeschwindigkeit. *Journ. Am. Chem. Soc.* 20. 375 (1898).

<sup>2)</sup> *Zeitschr. physik. Chem.* 3. 316 (1889).

<sup>3)</sup> *Ibid.* 7. 34 (1891).

praktische Handhabung in früher ungeahnter Weise erleichtert worden ist; um galvanische Elemente bequem transportieren zu können, gelatinierte man die elektrolytische Flüssigkeit, mit der sie beschickt werden, was zur Konstruktion der sogenannten „Trockenelemente“ führte; die Einführung der Nährgelatine in die Bakteriologie durch Robert Koch bedeutet eine neue Epoche dieser Wissenschaft; schließlich sei noch erwähnt, daß die Explosionstechnik durch Anwendung gelatinierter Lösungen von Schießbaumwolle (rauchschwaches Pulver) eine weitgehende Umgestaltung erfahren hat, besonders seitdem Alfred Nobel die Schießbaumwolle mit Nitroglyzerin gelatinierte und so als Lösungsmittel selbst einen Sprengstoff zur Anwendung brachte.

Merkwürdigerweise aber vermag in der Regel eine gelatinierte Lösung nicht mehr von einem zweiten Kolloide aufzunehmen, indem sie dessen Diffusion fast gänzlich verhindert; aus diesem Grunde stellt sie eine halbdurchlässige Wand dar, welche dem Wasser und den in ihm löslichen Kristalloiden freien Durchgang gestattet, nicht aber den in Wasser gelösten Kolloiden.

Dieser Umstand, der schon Graham bekannt und mit Recht im höchsten Maße auffällig war, erklärt es, warum eine deutliche Osmose bei Anwendung tierischer Membran, Pergament- oder geleimten Papiers nur gegenüber kolloidalen Lösungen zu beobachten ist; derartige Membrane besitzen eben die Eigenschaft der gelatinierten Lösungen, der Diffusion der Kristalloide keinen größeren Widerstand entgegenzusetzen als reines Wasser, hingegen die der Kolloide fast völlig zu verhindern. Bevor man die S. 138 beschriebenen, auch für viele Kristalloide undurchlässigen Wände kennen gelernt hatte, war man geneigt, den kolloidalen Lösungen eine ganz besonders starke osmotische Wirksamkeit zuzuschreiben, und erst Pfeffers Versuche brachten die Aufklärung, daß gerade das Gegenteil der Fall ist.

Worauf die Undurchlässigkeit einer gelatinierten Lösung einem gelösten Kolloide gegenüber beruht, darüber läßt sich zurzeit nichts Sicheres aussagen; es ist aber wohl die Vorstellung gestattet, daß die Maschen des mit Wasser erfüllten Gewebes zu fein sind, um den größeren Kolloid-, aber genügende Weite besitzen, um den kleineren Kristalloidmolekülen die Diffusion zu gestatten. (Vgl. hierzu auch die weiter unten besprochene Ultrafiltration.)

**Dialyse.** Die soeben besprochene Eigenschaft der gelatinierten Lösungen ist für die Reindarstellung kolloidaler Lösungen von größter Bedeutung, indem sie eine sehr bequeme Trennung der Kolloide und Kristalloide ermöglicht. Wenn man nämlich einen mit Pergamentpapier oder tierischer Membran unterbundenen und mit der zu reinigenden Lösung erfüllten Rahmen in reines Wasser taucht, so diffundieren nach hinreichend langer Zeit die in der Lösung befindlichen Kristalloide heraus, besonders wenn man von Zeit zu Zeit das den Rahmen bespülende Wasser erneuert, während die Kolloidsubstanzen zurückgehalten werden. Zur

Darstellung kolloidaler Kieselsäure z. B. versetzt man eine Lösung von kieselurem Natron mit Salzsäure und füllt sie in den „Dialysator“, wie *Graham*, der Erfinder dieser von ihm als „Dialyse“ bezeichneten Methode, obigen einfachen Apparat benannte. Nach einigen Tagen ist das gebildete Chlornatrium und die überschüssige Salzsäure herausdiffundiert und eine ziemlich reine Lösung von Kieselsäure ist hinterblieben. Infolge osmotischer Wirkung des gelösten Kolloids bereichert sich die Lösung während des Prozesses an Wasser.

In noch weitergehendem Maße hat in neuerer Zeit *Bechhold* (*Zeitschr. für physik. Chem.* 60. 257 [1907]; 64. 328 [1908]) die erwähnte Eigenschaft der gelatinirten Lösungen zu analytischen Zwecken bei seinem Verfahren der *Ultrafiltration* ausgenutzt. Indem er die Membranen als Filter benutzt, gelingt es ihm, bei Anwendung von Druck das gelöste Kolloid auf diesem zurückzuhalten, während das Lösungsmittel hindurchgeht. Da man durch geeignete Modifikation der Herstellungsart die Porenweite der Filter in beträchtlichen Grenzen zu verändern vermag, so kann man auf diese Weise auch Kolloide verschiedener Teilchengröße voneinander trennen. Die Filtrierbarkeit der verschiedenen kolloidalen Lösungen läßt Schlüsse auf den Durchmesser der gelösten Partikel zu, die die optischen Befunde (s. oben S. 488) in wünschenswerter Weise ergänzen. — Einfache Ultrafilter hat *W. Ostwald* beschrieben (*Koll. Zeitschr.* 22. 72 [1918]).

**Hydrosole und Hydrogele.** Wenn ein Kolloid, das aus seiner Lösung in den festen Zustand übergegangen ist, bei der Behandlung mit dem ursprünglichen Lösungsmittel wieder in Lösung geht, so wird es vielfach als *Hydrosol* bezeichnet, im entgegengesetzten Falle aber als *Hydrogel* oder kurz *Gel*; die festen Hydrosole kann man also anschaulicher als *umkehrbare Kolloide* bezeichnen, die Hydrogele entsprechend als *nicht umkehrbare* oder *irreversible Kolloide*, wie es denn überhaupt fraglich erscheint, ob derartige neue Wortbildungen wie „Hydrosol“ usw. zweckmäßig sind oder nicht vielmehr eine ganz überflüssige Belastung des Gedächtnisses darstellen.

**Kolloidale Metalllösungen.** Läßt man auf Metallsalzlösungen unter geeigneten Versuchsbedingungen Reduktionsmittel wirken, so erhält man das Metall in so fein verteiltem Zustande, daß man in der Regel von kolloidalen Metalllösungen spricht. Die gleichen Lösungen erhält man nach *Bredig*<sup>1)</sup>, wenn man unter Wasser einen elektrischen Lichtbogen zwischen Metallelektroden herstellt. Vermutlich verdampft das Elektrodenmaterial durch die hohe Temperatur, vermag sich aber infolge der schnellen Abkühlung nicht zu größeren Komplexen zu sammeln und die einzelnen Teilchen bleiben von äußerst geringen Dimensionen. Nach dieser Methode gelang es auch, von Metallen, z. B. von *Kadmium*, kolloidale Lösungen zu erhalten, deren Herstellung auf andere Weise bisher nicht gelungen war. Vervollkommnet wurde die Methode neuerdings von *The Svedberg*<sup>2)</sup>. Durch die Wahl indifferenten Lösungsmittel,

<sup>1)</sup> *Bredig*, *Anorganische Fermente*. Leipzig 1901.

<sup>2)</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39. 1705 (1906), *Studien zur Lehre von den kolloidalen Lösungen*. Upsala 1907. Vgl. ferner *Svedberg*, *Existenz der Moleküle*. (Leipzig 1912, *Akad. Verlagsges.*)

durch die Anwendung von Wechselstrom mit angeschalteter großer Kapazität anstatt des bisher verwandten Gleichstroms, durch Ausschluß des Sauerstoffs und Erhaltung einer tiefen Temperatur erhält man sogar kolloidale Alkalimetalllösungen. Dabei ist es unnötig, Elektroden aus dem betreffenden Metall besonders anzufertigen; es genügt, das Metall in Stücken in die Flüssigkeit zu legen und mit den Stromzuführungen in Kontakt zu bringen. Die Alkalimetalllösungen sind lebhaft gefärbt, die Lichtabsorption verschiebt sich mit wachsendem Verbindungsgewicht nach größeren Wellenlängen.

**Fällungserscheinungen.** Ein Kolloid kann aus seiner Lösung durch Zusatz eines Elektrolyten gefällt werden. Die fällende Wirkung des Elektrolyten ist dabei je nach der Natur des zu fällenden Kolloids entweder nur dem Kation oder nur dem Anion zuzuschreiben. — Was die quantitative Seite der Erscheinung betrifft, so wurden von H. Schulze<sup>1)</sup> und anderen zunächst bei kolloidalen Sulfiden die Minimalwerte der Elektrolyte, die eben noch zur Fällung des Kolloids ausreichen, festgestellt und gleichzeitig gefunden, daß die fällende Kraft eines Elektrolyten eine Funktion der Wertigkeit des fällenden Ions ist, und zwar so, daß dieselbe mit der Wertigkeit sehr stark zunimmt. Zwischen dem Fällungsvermögen  $K$  des Elektrolyten, ausgedrückt durch die Verdünnung der Lösung, die eben noch Koagulation hervorruft, und der Wertigkeit  $R$  des fällenden Ions besteht annähernd die Beziehung  $R_1 : R_2 : R_3 = K_1 : K_2 : K_3$ <sup>2)</sup>. Eine besonders große fällende Kraft besitzen Wasserstoff- und Hydroxylionen.

Bei den Fällungserscheinungen spielt vielleicht die adsorbierende Kraft des Kolloids für gelöste Stoffe eine wesentliche Rolle. Diese Adsorption bedingt, daß das gelöste Kolloid nur selten ein einheitliches chemisches Individuum darstellt. So beobachteten Linder und Picton (Journ. chem. soc. 61. 114 [1892]), daß die Teilchen in den Sulfidsolen nicht aus den reinen Sulfiden bestehen, sondern bis zu einigen Prozenten Schwefelwasserstoff enthalten. Auch kolloidale Ferrocyanide sind (D u c l a u x, Journ. de Chim. Phys. 5. 29 [1907]) stets durch Ferrocyanalium verunreinigt. Van Bemmelen (Zeitschr. anorg. Chem. 23. 321—372) fand, daß die Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen einer Lösung und einem festen Kolloid durch die Formel

$$\frac{C_1^n}{C_2} = K$$

ausgedrückt werden kann, wo  $C_1$  die Konzentration des im festen Kolloid gelösten Stoffes,  $C_2$  die Konzentration der Lösung bedeutet, und  $n$  meist größer als 1 ist.

**Elektrische Erscheinungen.** Bei Suspensionen hatten schon Quincke<sup>3)</sup> und Helmholtz<sup>4)</sup> beobachtet, daß dieselben unter

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 32. 390—407 (1885).

<sup>2)</sup> Vgl. Hardy, Berl. Ber. 37. 1095—1116 (1904); Freundlich, Zeitschr. physik. Chem. 44. 129—160 (1903); Perrin, Compt. rend. 137. 564—566 (1903). Eine Anwendung dieser Beziehung zur Bestimmung der Wertigkeit des Berylliumions findet sich bei Galecki, Zeitschr. f. Elektrochemie 14. 767 (1908).

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. [2] 113. 513—598 (1861).

<sup>4)</sup> Wied. Ann. 7. 337 (1879).

dem Einfluß eines elektrischen Potentialgefälles sich verschieben (Kataphorese). Bei Kolloiden wurde das gleiche von vielen Beobachtern<sup>1)</sup> festgestellt, und zwar wandert ein Teil der Kolloide, wie z. B. die Hydroxyde  $[\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Al}(\text{OH})_3, \text{Zr}(\text{OH})_4, \text{usf.}]$ , im Sinne des Stromes, ein anderer Teil aber, wie z. B. Pt, Au, Se, die Sulfide, Kieselsäure usw., entgegengesetzt dem Strom.

Die eigene Leitfähigkeit der Kolloide konnte aber bis jetzt wegen ihrer Kleinheit nicht mit Sicherheit ermittelt werden<sup>2)</sup>. — Was dagegen die Wanderungsgeschwindigkeit betrifft, so konnten Cotton und Mouton<sup>3)</sup> feststellen, daß dieselbe bei allen Kolloiden von derselben Größenordnung ist, und Whitney und Blake<sup>4)</sup> fanden, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der kolloidalen Teilchen annähernd gleich der eines einwertigen Ions eines anorganischen Salzes sei.

Da die kolloidal gelösten Stoffe ein Konglomerat zahlreicher chemischer Moleküle (im engeren Sinne) bilden, so ist von vornherein zu erwarten, daß auch elektrisch geladene Moleküle (Ionen) in das kolloidale Teilchen eintreten können; überwiegt dabei die Menge einer Ionengattung, so wird eine elektrische Ladung resultieren, welche die erwähnten Wanderungserscheinungen bedingt.

Die elektrische Ladung der kolloidalen Teilchen ist nun aber, wie Hardy (l. c. S. 493) zuerst erkannt hat, offenbar wichtig für die Stabilität der kolloidalen Lösungen. An und für sich streben (unter dem Einfluß von Adhäsions- oder Kapillarkräften) die einzelnen Teilchen des Kolloids danach, sich zu Flocken zusammenzuballen, d. h. zu koagulieren. Dem wirkt die Abstoßung zwischen den gleichen elektrischen Ladungen, die mit den Kolloidpartikelchen verbunden sind, hemmend entgegen, so daß das Kolloid in stabiler Lösung bleibt, vorausgesetzt, daß die Adhäsionskräfte nicht stärker sind, als die elektrostatische Abstoßung<sup>5)</sup>.

Jeder Umstand, der die elektrische Ladung des Kolloids beseitigt, wirkt daher im allgemeinen fällend. Setzt man einen Elektrolyten zum Kolloid, so geht die fällende Wirkung nur von dem dem Kolloid entgegengesetzt geladenen Ion aus, während das andere Ion entweder keinen sichtbaren Einfluß hat oder sogar die Fällungswirkung zu schwächen vermag, also eine Schutzwirkung ausübt; in der Tat kann ja auch nur durch Addition elektrisch entgegengesetzt geladener Ionen ein elektrisch neutraler Komplex entstehen.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Coehn, Zeitschr. f. Elektrochem. 4. 63—67 (1897); Wied. Ann. 64. 217 (1898); Hardy, Zeitschr. physik. Chem. 33. 385—400 (1900); Linder u. Picton, Journ. chem. soc. 71. 568—573 (1897); Lottermoser, Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. VI, Heft 5 u. 6, S. 76.

<sup>2)</sup> Vgl. Duclaux, Compt. rend. 140. 1468—1471 (1905) und Malfitano, Compt. rend. 139. 1221—1223 (1904).

<sup>3)</sup> Compt. rend. 1904, vom 27. Juni.

<sup>4)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 26. 1339—1387 (1904).

<sup>5)</sup> Vgl. zu letzterem Punkte die Beobachtungen von A. v. Galecki, Zeitschr. anorg. Chem. 74. 174 (1912); R. Ellis, Zeitschr. physik. Chem. 89. 145 (1914); F. Powis, ibid. 89. 91 u. 186 (1914).

Aus demselben Gesichtspunkt erklärt sich die Regel von *Picton* und *Linder*<sup>1)</sup>, daß solche Kolloide sich gegenseitig ausfällen, die im elektrischen Felde nach entgegengesetzter Richtung wandern; hier findet also bei der Zusammenballung der beiden entgegengesetzt geladenen Kolloide elektrische Neutralisierung statt. *W. Biltz*<sup>2)</sup> gelang es, diese gegenseitigen Fällungserscheinungen von Kolloiden quantitativ zu verfolgen und ein Fällungsoptimum zu ermitteln. *Biltz* ließ z. B. auf 10 cm<sup>3</sup> Goldlösung = 1,4 mg Au je 5 cm<sup>3</sup> Zirkonhydroxydlösung variabler Konzentration einwirken.

ZrO <sub>2</sub> in mg	Beobachtete Erscheinungen:
16,2	Keine Fällung.
3,2	Keine Fällung.
1,9	Flockung, sehr langsames Absetzen.
1,6	Völlige Fällung.
0,65	Sehr feine Flocken, sehr langsames Absetzen.
0,32	Aeußerst feine Flocken.
0,065	Keine Fällung.

Man sieht also, daß bei 1,6 ein Fällungsoptimum liegt<sup>3)</sup>; bei Ueberschreitung der günstigen Fällungsbedingungen nach beiden Richtungen hin findet überhaupt keine Ausfällung mehr statt.

Dies ist offenbar nach *Biltz* folgendermaßen zu deuten. Um die elektrische Ladung einer gegebenen Menge eines Kolloids durch die entgegengesetzte eines zweiten aufzuheben, ist eine ganz bestimmte Menge des letzteren nötig. Setzt man mehr oder weniger zu, so überwiegt entweder die Ladung des zweiten Kolloids oder die des ersten, und die Fällung tritt nur teilweise oder gar nicht ein. Die Frage, inwieweit in größerer Entfernung vom Fällungsoptimum eine Addition der verschiedenen Kolloide (die aber nicht zur Flockenbildung führt) eintritt, scheint weiterer Untersuchung wert zu sein. —

Daß tatsächlich die Teilchen verschiedener Sole zusammentreten, wurde von *L. Michaelis* und *Pincussohn*<sup>4)</sup> bei Vermischung einer kolloidalen Mastix- und Indophenollösung unter dem Ultramikroskop direkt nachgewiesen.

Im Gegensatz zu der gegenseitigen Ausflockung der Kolloide gibt es aber auch Fälle, in denen die Lösung eines Kolloides, des Schutzkolloides, die eines anderen zu stabilisieren vermag. So schützt nach *Zsigmond*<sup>5)</sup> Gelatinelösung das kolloidale Gold. Dies erklärt sich am einfachsten dadurch, daß das z. B. gegen Elektrolyte weit unempfindlichere Schutz-

<sup>1)</sup> Journ. chem. soc. 71. 572 (1897).

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 37. 1095 (1904).

<sup>3)</sup> Fällungsoptima treten auch bei der Fällung durch Elektrolyte auf, so nach *Sörensen* und *Jürgensen* (Biochem. Zeitschr. 31. 397 [1911]) bei der Hitze-koagulation der Eiweißkörper durch Wasserstoffionen.

<sup>4)</sup> Biochem. Zeitschr. 2. 251 (1906).

<sup>5)</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 40. 697 (1901).

kolloid das andere infolge von Adsorption umhüllt und so von der fallenden Wirkung absperrt.

Gelingt es also auch, manche Erscheinungen unter einheitliche Gesichtspunkte zu bringen, so „sind wir doch heute immer noch weit von einem vollkommen klaren Ueberblick über alle Erscheinungen in diesem weit ausgedehnten Gebiet entfernt“<sup>1)</sup>. Bei der großen Wichtigkeit, welche die Kolloide für alle Organismen besitzen, gehört es offenbar zu den dringendsten Aufgaben der physikalischen Chemie, hier tiefer einzudringen und insbesondere die Fragen zu untersuchen, inwieweit und mit welchen Veränderungen die Prinzipien der chemischen Statik und Kinetik auch auf Kolloide Anwendung finden können.

Der an sich originelle Versuch von Arrhenius, auf die gegenseitige Neutralisierung von Toxinen und Antitoxinen einfach die Prinzipien der chemischen Gleichgewichtslehre zu übertragen, ist von Ehrlich als mißglückt erwiesen; vgl. darüber z. B. die Verhandlungen der Bonner Tagung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft (Zeitschr. f. Elektrochemie 10. 661 ff. [1904]). Offenbar wurden von Arrhenius langsam sich abspielende Vorgänge irrtümlich als Gleichgewichtserscheinungen angesprochen (vgl. meine Kritik *ibid.* 10. 377 [1904]). —

Von Literatur sei erwähnt: Lottermoser, Anorganische Kolloide, Samml. chem.-techn. Vorträge, Heft 6 (1901); Bredig, Anorg. Fermente, Leipzig 1901. Ferner die eingehenden Monographien: H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1909; R. Zsigmondy, Kolloidchemie, II. Aufl., Leipzig 1918; Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, Dresden 1917; V. Pöschel, Einführung in die Kolloidchemie, Dresden 1919.

#### XIV. Kapitel.

### Die absolute Größe der Moleküle.

**Obere Grenzen.** Nachdem wir uns eingehend mit den Eigenschaften, dem Bewegungszustande, den wechselseitig ausgeübten Kräften usw. der Moleküle beschäftigt haben, wollen wir in diesem Schlußkapitel die Frage nach ihren absoluten Dimensionen kurz erörtern. Die Annahme, daß die Materie nicht bis ins Unbegrenzte teilbar sei, bedingt ja mit Notwendigkeit, daß jene Dimensionen, wenn auch noch so klein, doch immerhin endlich sein müssen.

Viele Erfahrungen, selbst des täglichen Lebens, sprechen dafür, daß die Teilbarkeit der Materie sehr weitgehend ist. Minimalste Mengen von starken Riechstoffen vermögen großen Räumen ihren Geruch zu erteilen, haben sie also gänzlich mit ihren Molekülen erfüllt; minimalste Mengen energischer Farbstoffe vermögen große Quanta Wasser deutlich zu färben; ein Teil Fluoreszein vermag, in mehr als hundert Millionen Teilen Wasser gelöst, diesem deutliche Fluoreszenz zu verleihen. Faraday stellte Goldhäutchen her, deren Dicke höchstens 0,5 Millionstel mm be-

<sup>1)</sup> Lottermoser, Zeitschr. f. Elektrochem. 12. 630 (1906).



trug; etwa ebenso dünne Oelschichten vermochte Röntgen<sup>1)</sup> auf Wasser zu erzeugen.

Man hat wiederholt versucht, aus derartigen Bestimmungen eine obere Grenze für die Größe der Moleküle oder wenigstens für die Wirkungsweite der Molekularkräfte, d. h. für diejenigen Distanzen abzuleiten, innerhalb deren die gegenseitigen Anziehungen der Moleküle einen „merklichen Wert“ anzunehmen beginnen. Die Definition dieser Wirkungsweite ist, wie man sieht, keine präzise, denn sie läßt die Frage offen, wo man die Grenze zwischen „merklich“ und „unmerklich“ ziehen kann, und dies wird nicht eher möglich sein, als bis man über das Gesetz, nach welchem jene Kräfte mit dem molekularen Abstand variieren, Sichereres ermittelt haben wird. Immerhin kann aus den Kapillarkräften eine Schätzung jener Größe versucht werden; van der Waals fand sie auf diesem Wege von der Größenordnung 0,2 Millionstel mm.

Wenn es möglich wäre, hinreichend dünne Lamellen einer homogenen Flüssigkeit herzustellen, so müßte die sonst konstante Oberflächenspannung anfangen abzunehmen, sobald die Dicke der Lamelle kleiner als die Wirkungssphäre der Molekularkräfte wird, weil von diesem Punkte an die nach dem Innern der Flüssigkeit gerichtete Resultante jener Kräfte beginnen würde, sich zu verringern. Man hat wohl die Erscheinung des schwarzen Fleckens bei Seifenblasen nach dieser Richtung zu verwerthen gesucht, allein abgesehen davon, daß ein so inhomogenes und chemisch so undefinierbares Material wie eine „Seifenlösung“ überhaupt bei derartigen Untersuchungen von vornherein zu verwerfen ist, hat Druce<sup>2)</sup> konstatiert, daß die Oberflächenspannung jener schwarzen Teile nicht merklich von der der übrigen verschieden ist; ihre Dicke bestimmte der gleiche Beobachter zu  $17 \times 10^{-6}$  mm, während Reinold und Rücker<sup>3)</sup> sie zu  $12 \times 10^{-6}$  mm gefunden hatten. Auch die Versuche von A. Oberbeck<sup>4)</sup>, der die geringste Dicke bestimmte, mit der eine Platinplatte von einem zweiten Metall bekleidet werden muß, um die elektromotorische Wirksamkeit des letzteren anzunehmen, liefern kaum eine sichere Bestimmung der Wirkungssphäre der Molekularkräfte, weil die Beobachtungen sich ungezwungen durch Bildung einer Legierung auf der Oberfläche des Platins erklären lassen.

Eine äußerst interessante und wichtige Methode, um sehr kleine Teilchen sichtbar zu machen, deren Brechungskoeffizient nur hinreichend gegen den des Mediums, in dem sie sich befinden, verschieden sein muß, haben Siedentopf und Zsigmondy<sup>5)</sup> beschrieben; bei intensiver seitlicher Beleuchtung gelingt es nämlich, ein Beugungsbild der (durch die Beleuchtung selbstleuchtend gemachten) Teilchen zu erhalten, auch wenn ihre Dimensionen klein gegen die Wellenlänge des Lichtes

1) Wied. Ann. 41. 321 (1890).

2) Wied. Ann. 43. 158 (1891).

3) Phil. Trans. 1881, 447; 1883, 645.

4) Wied. Ann. 31. 337 (1887).

5) Ann. d. Phys. [4] 10. 1 (1903).

sind. Diese Methode der ultramikroskopischen Beobachtung erwies sich als anwendbar bis auf Teilchen von etwa  $6 \cdot 10^{-6}$  mm Durchmesser, wodurch sich die direkte Beobachtung den molekularen Dimensionen (s. w. u.) schon sehr genähert hat. Eine Anwendung ihrer Methode haben obige Forscher auf Goldrubingläser gemacht; es gelang ihnen tatsächlich, eine kornartige Verteilung des Goldes in diesen Gläsern nachzuweisen. Wenn die einzelnen sichtbar gemachten Goldteilchen (Kolloidmoleküle) auch sicherlich noch aus vielen einzelnen Goldatomen bestehen, so ist es doch von höchstem Interesse, daß bei Verfeinerung der Beobachtung ein scheinbares Kontinuum sich in diskrete Punkte auflöste.

Gewöhnliche (nicht kolloidale) Lösungen verhalten sich, wenn sie durch Ultrafiltration (S. 492) hinreichend gereinigt werden, optisch durchaus homogen und zeigen nicht den sogenannten „Tyndall-Effekt“, wie Le Blanc<sup>1)</sup> kürzlich zeigte.

Im folgenden wollen wir die wichtigsten Methoden besprechen, die zu einer direkten Messung der molekularen Dimensionen geführt haben; ohne Zweifel beweist die große Zahl derselben und ihre ganz vortreffliche Uebereinstimmung, soweit es sich um Präzisionsmethoden handelt, daß die Aufgabe einer genauen Bestimmung der Masse der einzelnen Atome und Moleküle als gelöst anzusehen ist, womit dann natürlich a fortiori jeder Zweifel an ihrer realen Existenz beseitigt wird.

**Methoden der kinetischen Theorie.** Die kinetische Gastheorie hat zwar nicht zu einer genauen Bestimmung der molekularen Dimensionen geführt, wohl aber hat sie, was natürlich von hohem Interesse ist, historisch zuerst einen, wie wir heute wissen, ziemlich sicheren Einblick in die Größenverhältnisse der Moleküle gewährt.

Was zunächst den von den Molekülen wirklich eingenommenen Raum anlangt, so ergibt sich eine erste Methode dieser Bestimmung aus der Theorie von vander Waals, wonach die Konstante  $b$  der Zustandsgleichung dem vierfachen Volum der Moleküle gleich ist; man kann ihren Wert entweder aus den Abweichungen der Gase von den Gesetzen des idealen Gaszustandes, oder aus der Beziehung, daß ihr dreifacher Betrag dem kritischen Volum gleich ist, oder schließlich aus der Gleichung (vgl. S. 234 u. 235)

$$b = \frac{1}{8} \frac{\vartheta_0}{273 \pi_0}$$

berechnen; wenn wir darin den kritischen Druck  $\pi_0$  in Atmosphären zählen, so ist unsere Volumeinheit der von einem Mol des Gases unter Normalbedingungen der Temperatur und des Drucks eingenommene Raum, und

$$x = \frac{b}{4} = \frac{1}{32} \frac{\vartheta_0}{273 \pi_0} \dots \dots \dots \quad \text{I}$$

<sup>1)</sup> Sitzungsber. sächs. Akad. d. Wissensch.

bedeutet dann den von den Molekülen tatsächlich erfüllten Bruchteil jenes Volums. Die drei angedeuteten Wege zur Bestimmung von  $b$  liefern wegen der oftmals erwähnten Ungenauigkeiten der Theorie nur annähernd übereinstimmende Zahlen, doch sind für die hier verfolgten Zwecke jene Abweichungen außer Belang; für die letzte Berechnungsart sind die Daten am zahlreichsten vorhanden<sup>1)</sup>. Auf Substanzen, die sich stark assoziieren, ist natürlich Gleichung I nicht anwendbar.

Eine zweite Methode liefert die Clausius-Mossottische Theorie der Dielektrika (S. 359), wonach der Wert der Raumerfüllung

$$x = \frac{D - 1}{D + 2} \dots \dots \dots \text{II}$$

beträgt, wenn  $D$  die Dielektrizitätskonstante bezeichnet.

Einige nach diesen beiden ganz unabhängigen Methoden ausgeführte Berechnungen enthält folgende, einer Arbeit von Lebedew<sup>2)</sup> entnommene Tabelle; die Dielektrizitätskonstante  $D$  ist nach der von der Theorie geforderten und durch das Experiment gut bestätigten Formel

$$\frac{D - 1}{D + 2} \cdot \frac{1}{d} = \text{konst.}$$

( $d$  = Dichte) auf den Gaszustand bei 0° und 1 Atmosphäre Druck reduziert, wobei die Messungen von Boltzmann (1875), Klemencic (1885) und Lebedew (1891) die Grundlage bilden.

Substanz	$x$	
	nach I	nach II
Stickoxydul . . . . .	0,00048	0,00038
Kohlensäure : . . . . .	0,00050	0,00033
Aethylen . . . . .	0,00056	0,00054
Schwefelkohlenstoff . . . . .	0,00082	0,00097
Benzol . . . . .	0,00128	0,00123

Wenn auch die Beobachtungsfehler übersteigende Abweichungen zwischen beiden Zahlenreihen vorhanden sind, so ist es immerhin sehr bemerkenswert, daß die Größenordnung so vortrefflich stimmt.

Die Kombination der obigen Resultate mit der Formel von Clausius und Maxwell (S. 218)

$$L = \frac{\lambda^3}{\sqrt{2 \pi s^2}} \text{ oder } \frac{1}{\lambda^3} = \frac{1}{\sqrt{2 L \pi s^2}} \dots \dots (1)$$

führt uns einen wichtigen Schritt weiter. Die mittlere Weglänge  $L$  hat sich nach drei verschiedenartigen Methoden wenigstens mit annähernder

<sup>1)</sup> Kontinuität usw. S. 136.  
<sup>2)</sup> Wied. Ann. 44. 288 (1891).

Uebereinstimmung ergeben, so daß wir ihrer ungefähren Größe wohl sicher sind;  $\lambda^3$ , der Würfel, der im Durchschnitt ein Molekül des Gases enthält, kann gleich dem reziproken Werte der in der Volumeneinheit vorhandenen Anzahl Moleküle  $N$  gesetzt werden, so daß wir für die Summe  $Q$  der Querschnitte der Moleküle

$$Q = \frac{N \pi s^2}{4} = \frac{1}{4 \sqrt{2} L} \dots \dots \dots (2)$$

setzen können. Nehmen wir nunmehr an, daß die Moleküle kugelförmig seien, so wird das oben eingeführte Volumen der Moleküle

$$x = N \frac{s^3 \pi}{6} = \frac{2}{3} s Q \dots \dots \dots (3)$$

und es erscheint, wenn wir  $Q$  durch (2) eliminieren, der Molekulardurchmesser

$$s = 6 \sqrt{2} x L = 8,5 x L$$

in lauter bestimmbaren Größen ausgedrückt; so finden wir für Kohlensäure

$$s = 8,5 \times 0,000068 \times 0,00050 = 0,29 \text{ Millionstel mm}$$

und ähnliche Werte bei anderen Stoffen. Die Zahl der in einem Kubikmillimeter eines Gases bei  $0^\circ$  und unter Atmosphärendruck enthaltenen Moleküle finden wir nunmehr unmittelbar

$$N = \frac{1}{\sqrt{2} L \pi s^2} = \frac{1}{72 \sqrt{2} L^3 x^2 \pi} = \frac{1}{320 L^3 x^2}.$$

Diese Zahl muß nach Avogadros Gesetz für alle Gase gleich groß, d. h. es muß

$$L^3 x^2 = \text{konst.}$$

sein. Benutzen wir die aus der inneren Reibung abgeleiteten Weglängen, so finden wir

	$L \times 10^6$	$x \times 10^5$	$L^3 x^2 \times 10^{20}$
Stickoxydul . . . . .	68	48	7,2
Kohlensäure . . . . .	68	50	7,8
Aethylen . . . . .	58	56	6.1
		Mittel	$7,0 \times 10^{20}$

Für die Anzahl der Moleküle  $N$ , die im Kubikmillimeter eines Gases bei  $0^\circ$  und Atmosphärendruck enthalten sind, folgt also

$$N = \frac{1}{320 \times 7,0} 10^{20} = 4,5 \times 10^{16},$$

und für die Anzahl Gasmoleküle pro Mol  $N_0$  folgt

$$N_0 = 4,5 \cdot 22,4 \cdot 10^6 \cdot 10^{16} = 10 \cdot 10^{23}.$$

Derartige Rechnungen hat zuerst van der Waals angestellt, nachdem schon früher Loschmidt (1865) eine Schätzung obiger Werte versucht hatte, so daß man  $N_0$  mit Recht häufig auch als „Loschmidtsche Zahl“ bezeichnet.

Bei diesen Betrachtungen, z. B. auch bei Ableitung der Formel (1) für die freie Weglänge, werden die Gasmoleküle als harte, elastische Kugeln aufgefaßt. Dies ist natürlich eine rohe Annäherung und so erklärt es sich auch, daß der oben für  $N_0$  gefundene Wert ziemlich stark davon abhängig ist, welches Gas man der Rechnung zugrunde legt, und daß der gewählte Mittelwert, wenn er auch der Wahrheit immerhin nahe kommt, nur annähernd richtig ist.

Anstatt den Zusammenstoß zweier Gasmoleküle wie den zweier Billardkugeln aufzufassen, muß man natürlich, zumal man sich der S. 325 besprochenen Atom- und Molekülmodelle erinnert, Fernkräfte einführen, die erst bei größerer Annäherung zweier Moleküle wirksam werden; das Kraftgesetz, nach dem die Abstoßung erfolgen muß, läßt sich wohl einwandfrei, wie Maxwell und später Brillouin gezeigt haben, aus dem Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung ableiten<sup>1)</sup>. Es ist nun aber zu beachten, daß sich nicht nur das Kraftgesetz als mit der Temperatur veränderlich ergibt, sondern daß auch bei Konstanz desselben der oben berechnete von den Molekülen eingenommene Raum um so kleiner wird, je höher die Temperatur ist; je heftiger nämlich mit wachsender Energie der Wärmebewegung die Moleküle aneinander prallen, um so mehr werden sie sich beim Zusammenstoß nähern und um so kleiner wird daher der von den Molekülen erfüllte Raum. Gerade der Umstand, daß die molekularen Dimensionen (vgl. w. u.) auf anderen Wegen neuerdings uns genau bekannt geworden sind, kann vielleicht der weiteren Entwicklung der kinetischen Gastheorie förderlich werden.

**Brownsche Bewegung.** Die Anwendung der kinetischen Prinzipien auf die bereits S. 223 besprochene Brownsche Bewegung hat nun aber zu bereits recht genauen  $N_0$ -Bestimmungen geführt. Hauptsächlich haben sich folgende drei Methoden bewährt.

1. Direkte Messung des osmotischen Drucks einer grobmechanischen Suspension. Aus der früher dargelegten Theorie der Brownschen Bewegung ergibt sich, daß auch auf grobmechanische Suspensionen die Gasgesetze anwendbar sind. Gelingt es also, den osmotischen Druck einer Suspension direkt zu messen und gleichzeitig mikroskopisch oder ultramikroskopisch die Zahl der suspendierten Teilchen pro Volumeinheit zu ermitteln, so können wir auch sofort durch

<sup>1)</sup> Vgl. darüber K. Rappenecker, Zeitschr. physik. Chem. 72. 711 (1910).

einfache Anwendung des Gesetzes von Avogadro die Zahl der Gasmoleküle bei gegebenen Bedingungen des Drucks und der Temperatur berechnen, wodurch wir zur Kenntnis der Loschmidtschen Zahl gelangen. Diese Methode ist besonders von Perrin<sup>1)</sup> ausgearbeitet und in mannigfaltig variierter Weise benutzt worden. So suspendierte Perrin z. B. möglichst gleich große Tröpfchen von Mastix in Wasser und fand, daß nach einiger Zeit diese Tröpfchen um so dichter sich lagerten, je größere Tiefen der Flüssigkeit man mit dem Mikroskop beobachtete. Da man nach Obigem die Tröpfchen wie einen gelösten Stoff ansehen kann, dessen einzelne Moleküle den einzelnen Tröpfchen entsprechen, so kann man die Gasgesetze darauf anwenden und speziell auch die bekannte hypsometrische Formel. Da man ferner durch Auszählen mit Hilfe eines Mikroskops die Abnahme der Konzentration der Tröpfchen mit der Höhe wie auch ihre absolute Anzahl messend verfolgen kann, so kann man auch den osmotischen Druck einer bestimmten Zahl von Tröpfchen, die sich in der Volumeneinheit befinden, berechnen. Perrin (1909) findet so die Zahl  $N_0$  der Gasmoleküle pro Mol oder, was auf dasselbe herauskommt, die Zahl der Atome eines Elements pro Grammatom als Mittel aus seinen besten Bestimmungen

$$N_0 = 6,82 \cdot 10^{23}.$$

2. Diffusionsgeschwindigkeit der Suspensionen. Nach S. 163 läßt sich die Diffusionsgeschwindigkeit gelöster Stoffe aus dem Gefälle des osmotischen Drucks berechnen, wenn man den Reibungswiderstand der Moleküle kennt. Bei Suspensionen, die aus gleichartigen Kügelchen von bekanntem Radius bestehen, kann man aber letzteren mittels der Stokeschen Formel finden. Man erhält so, wie schon S. 310 besprochen, für den Diffusionskoeffizienten  $D$  sehr einfach die Formel

$$D = \frac{RT}{6\pi N_0} \cdot \frac{1}{\eta\rho} \dots \dots \dots (1)$$

( $\eta$  innere Reibung des Lösungsmittels,  $\rho$  Radius der suspendierten Kügelchen). Diese Gleichung, deren Anwendung auf die eigentlichen Moleküle recht gewagt ist, scheint für Suspensionen kugelförmiger Teilchen vollkommen einwandfrei.

Léon Brillouin<sup>2)</sup> fand auf diesem Wege, indem er gleichmäßige Gummigutteilchen von  $0,52 \cdot 10^{-4}$  cm Radius benutzte,

$$N_0 = 6,9 \cdot 10^{23}.$$

T. Svedberg<sup>3)</sup>, der (1911) die Diffusion von Goldhydrosol bestimmte, folgert aus seinen Messungen ( $\rho = 1,33 \cdot 10^{-7}$  cm)

<sup>1)</sup> J. Perrin, Die Atome. Deutsch herausgegeben von A. Lottermoser. (Dresden 1920, bei Th. Steinkopf.)

<sup>2)</sup> Vgl. darüber Perrin-Lottermoser, S. 123.

<sup>3)</sup> Existenz der Moleküle. (Leipzig 1912, Akad. Verlagsges.)

$$N_0 = 5,8 \cdot 10^{23}.$$

3. Wanderung des einzelnen Teilchens durch Brownsche Wärmebewegung. Ein beliebiges suspendiertes Teilchen wird infolge der Wärmebewegung sich im Lösungsmittel (oder auch in einem Gasraume) fortdauernd verschieben. Durch eine auch für viele andere Fragen der Wärmetheorie sehr wichtige Betrachtungsweise hat A. Einstein<sup>1)</sup> für die auf eine beliebige Achse projizierte Verschiebung  $\Delta x$  die Beziehung abgeleitet

$$\overline{\Delta x^2} = t \frac{RT}{N_0} \cdot \frac{2}{f},$$

worin  $t$  die zu  $\Delta x$  gehörige Zeit und  $f$  den Reibungswiderstand bedeutet. Ist das betrachtete Teilchen kugelförmig, so daß, wie oben, die Stokes'sche Formel

$$f = 6 \pi \eta \rho$$

anwendbar erscheint (was allerdings nicht frei von Bedenken ist), so wird

$$\overline{\Delta x^2} = t \frac{RT}{N_0} \frac{1}{3 \pi \eta \rho} \dots \dots \dots (2)$$

Da die  $\Delta x$ -Werte sehr großen, aber den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit folgenden Schwankungen unterworfen sind, so bedeutet  $\overline{\Delta x^2}$  natürlich den Mittelwert aus sehr vielen Messungen. Die Kombination der Formeln (1) und (2) liefert übrigens die weitere einfache und bemerkenswerte Beziehung

$$\overline{\Delta x^2} = 2 D t \dots \dots \dots (3)$$

Die Gleichung (2) wandte Perrin (1910) auf seine Beobachtungen an Gummigutteilchen ( $\rho = 0,37 \cdot 10^{-4}$  cm, das Mittel wurde aus 1500 beobachteten Verschiebungsquadraten genommen) an und findet

$$N_0 = 6,9 \cdot 10^{23}.$$

Svedberg (1911) benutzte wiederum Goldhydrosol ( $\rho = 2-3 \cdot 10^{-6}$  cm) und berechnet aus einigen hundert  $\Delta x$ -Bestimmungen

$$N_0 = 6,2 \cdot 10^{23}.$$

Daß die nach so verschiedenen Methoden an Suspensionen gewonnenen  $N_0$ -Werte verhältnismäßig so gut miteinander stimmen, ist ein wichtiger neuer Beweis für die Richtigkeit der Theorie der Wärmebewegung; die oben kurz besprochenen Arbeiten Perrins und Svedbergs und ihrer Mitarbeiter verdienen hohe Bewunderung, wenn auch offenbar eine Präzisionsbestimmung betreffs  $N_0$  auf diesen Wegen schwer erreichbar

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. [4] 17. 549 (1905); 19. 289 (1906). — Vgl. a. d. die anschaulichen Ableitungen in den oben erwähnten Monographien von Perrin und Svedberg; ferner die kritische Studie von G. Jäger, Sitzungsber. Wiener Akad. 128. II a. Heft 8. 1919.

erscheint. Auffällig ist, daß Perrin durchweg erheblich höhere Werte findet als Svedberg.

**Bestimmung der absoluten Ladung eines Ions.** In den früheren Auflagen dieses Buches war die Erwartung ausgesprochen worden, daß sich vielleicht die Größe der Ladung eines einzelnen Ions und somit auch die absolute Größe der Moleküle direkt mittels elektrischer Messungen würden ermitteln lassen. Diese Hoffnung hat sich inzwischen in vollkommener Weise erfüllt, und zwar haben hier verschiedene Wege zum Ziel geführt.

1. Wir sahen S. 464, daß ein Luftion als Keim der Nebelbildung zu dienen vermag, und zwar wirken bei hinreichend starker Unterkühlung sämtliche Luftionen in dieser Weise.

Nun läßt sich die Menge des kondensierten Wassers aus dem Grade der Unterkühlung berechnen; ferner kann man die Größe eines einzelnen Tröpfchens aus der Geschwindigkeit finden, mit der es zu Boden sinkt, wodurch auch die Zahl der gebildeten Tröpfchen bekannt wird. Da die durch die Ionisierung (z. B. mittels Röntgenstrahlen) entstandene Ionenmenge ebenfalls bestimmt werden kann, so ergibt sich auch die in jedem einzelnen Tröpfchen enthaltene Elektrizitätsmenge, die mit der Ladung eines einzelnen Ions identisch ist.

Auf diesem Wege fand J. J. Thomson (l. c. S. 465)  $3,3 \cdot 10^{-10}$  absolute (elektrostatische) Elektrizitätseinheiten als Ladung des einzelnen Ions. Für die Zahl der Gasmoleküle pro Mol folgt hieraus  $N_0 = 8,7 \cdot 10^{23}$ . Die Versuche Thomsons wurden von einigen Forschern wiederholt und führten zu ähnlichen Werten. So erhielt Wilson<sup>1)</sup>  $N_0 = 9,3 \times 10^{23}$ , Millikan und Bege<sup>2)</sup> fanden  $N_0 = 7,2 \cdot 10^{23}$ . Für exakte Bestimmungen scheint sich die Methode nicht zu eignen.

2. Eine zweite Methode, das elektrische Elementarquantum direkt zu bestimmen, beruht auf der Möglichkeit, einmal die von einem Gramm Radium in einer Sekunde ausgesandten  $\alpha$ -Teilchen zu zählen und sodann die Gesamtladung dieser Teilchen durch elektrische Messung zu bestimmen, so daß man ohne weiteres die Ladung eines einzelnen  $\alpha$ -Teilchens findet. Die Anzahl der in der Sekunde ausgesandten Teilchen läßt sich nach verschiedenen Methoden ermitteln. Ein  $\alpha$ -Teilchen erzeugt in einem Gase eine große Anzahl von Ionen, jedes dieser Ionen vermag nun unter gewissen Versuchsbedingungen (starke Verdünnung des Gases, das sich in einem sehr kräftigen elektrischen Felde befindet) durch Ionenstoß neue Ionen zu bilden. Die Wirkung eines einzelnen  $\alpha$ -Teilchens wird auf diese Weise so verstärkt, daß sein Auftreten direkt durch den Ausschlag eines Elektrometers nachgewiesen werden kann. Um nun diese Erscheinung zur direkten Zählung der ausgesandten Teilchen zu benutzen,

<sup>1)</sup> Phil. Mag. April 1903.

<sup>2)</sup> Phys. Rev. Febr. 1908, 197.



läßt man nur einen äußerst geringen, aber genau bekannten Bruchteil der Gesamtstrahlung in das Ionisierungsgefäß eintreten. Man zählt nun einfach die Anzahl der (ballistischen) Elektrometerschläge und kann dann leicht die Gesamtzahl der  $\alpha$ -Teilchen berechnen (unter der Voraussetzung, daß die Strahlung nach allen Richtungen gleichmäßig ist).

Nach einer anderen Methode kann man die Zahl der ausgesandten  $\alpha$ -Teilchen durch Beobachtung der sogenannten Scintillationen ermitteln, die jene auf einem Schirm von Sidotscher Blende erzeugen, eine Erscheinung, die bereits von Crookes<sup>1)</sup> und von Elster und Geitel<sup>2)</sup> gefunden war. Es liegt nahe, anzunehmen, daß jedes  $\alpha$ -Teilchen eine Scintillation hervorbringt, so daß man durch Zählung dieser die Zahl der  $\alpha$ -Teilchen findet<sup>3)</sup>. Beide Methoden ergeben in guter Uebereinstimmung, daß ein Gramm Radium  $3,4 \cdot 10^{10}$   $\alpha$ -Teilchen in der Sekunde aussendet.

Die Gesamtladung, die die von einem Gramm Radium pro Sekunde ausgesandten  $\alpha$ -Teilchen transportieren, bestimmten Rutherford und Geiger<sup>4)</sup> zu 31,5 elektrostatischen Einheiten, so daß auf ein  $\alpha$ -Teilchen  $9,3 \cdot 10^{-10}$  elektrostatische Einheiten kommen würden. Der Vergleich dieser Zahl mit den nach anderen Methoden gefundenen Werten für das elektrische Elementarquantum läßt es als höchst wahrscheinlich erscheinen, daß ein  $\alpha$ -Teilchen zwei Elementarquanta trägt, so daß man nach dieser Methode für diese Zahl  $4,65 \cdot 10^{-10}$  erhält.

Boltwood und Rutherford<sup>5)</sup> verbanden die oben beschriebene Methode mit einer Bestimmung der entwickelten Heliummenge und fanden so für die Ladung eines Elementarquantums  $4,81 \cdot 10^{-10}$ .

Mit Hilfe der oben skizzierten Zählungsmethode durch Scintillation, wobei als fluoreszierende Platte eine Diamantfläche diente, fand Regener<sup>6)</sup>  $4,79 \cdot 10^{-10}$ , wohl die erste Präzisionsmessung auf diesem Gebiete.

3. Die direkteste und zurzeit wohl genaueste Methode bildet die bereits S. 465 beschriebene Bestimmung der diskontinuierlichen Beladung frei in der Luft schwebender Oeltröpfchen, die von Millikan<sup>7)</sup> zu einer vollendeten Präzisionsmethode ausgebildet und deren Zuverlässigkeit unter richtig gewählten Versuchsbedingungen durch zahlreiche Forscher bestätigt wurde. In seiner letzten Arbeit gibt Millikan<sup>8)</sup>

1) Proc. Roy. Soc. 81. 405 (1903).

2) Phys. Zeitschr. 5. 437 (1903).

3) Rutherford l. c., ferner Regener, Verhandl. d. Phys. Ges. 10. 78 (1908).

4) Proc. Roy. Soc. 81. 161 (1908). Phys. Zeitschr. 10. 1 (1909).

5) Phil. Mag. [6] 2. 599 (1911).

6) Berliner Akad. 1909, S. 948.

7) R. A. Millikan, Ann. d. Phys. [4] 50. 729 (1916); vgl. ferner R. Bär, ibid. 57. 161 (1918); E. Regener, Physik. Zeitschr. 12. 135 (1911); A. Schidloff, ibid. 17. 376 (1916); E. Radcl, Zeitschr. f. Physik. 3. 64 (1920).

8) Phil. Mag. [6] 34. 2 (1917).

$$c = 4,774 \cdot 10^{-10} \text{ elektrostat. Einheiten;}$$

dieser Wert liegt übrigens innerhalb der oben besprochenen zuverlässigsten, nach ganz anderen Methoden erhaltenen Werte (4,65, 4,81, 4,79 · 10<sup>-10</sup>). Da ein g-Atom eines elektrochemisch einwertigen Elementes eine Ladung von 9654 elektromagnetischen Einheiten enthält (S. 427), nach neueren Ergebnissen vielleicht noch etwas genauer 9649,4, so folgt (Lichtgeschwindigkeit = 3,00 · 10<sup>10</sup>)

$$N_0 = \frac{9649,4 \cdot 3,00 \cdot 10^{10}}{4,774 \cdot 10^{-10}} = 6,064 \cdot 10^{23}.$$

**Anwendungen der Quantentheorie.** Auch mittels der Formeln der Quantentheorie gelangt man auf verschiedenen Wegen zu einer  $N_0$ -Bestimmung; allerdings erscheint diese Größe stets mit der Planck'schen Konstanten  $h$  verbunden, doch in so verschiedener Weise, daß durch geeignete Kombination verschiedener Messungen  $N_0$  und  $h$  einzeln ermittelt werden können.

1. Zuerst beschritt Planck<sup>1)</sup> diesen Weg, indem er seine Strahlungsformel (S. 34)

$$\rho_\lambda = \frac{1}{\lambda^5} \frac{v^2 h}{c} \cdot \frac{v h N_0}{R} \cdot \frac{1}{e \lambda T - 1} \quad \dots \quad (1)$$

mit derjenigen kombinierte, welche im Sinne dieser Formel die Gesamtstrahlung (S. 34)

$$\rho = \sigma T^4, \quad \sigma = \frac{2 \pi^5}{15 v^2} \cdot \frac{R^4}{h^3 N_0^4} \quad \dots \quad (2)$$

ergibt. Da die Lichtgeschwindigkeit  $v$  und die Gaskonstante  $R$  sehr genau bekannt sind, so führt die Bestimmung von  $c$  zur Kenntnis von  $h N_0$  und diejenige von  $\sigma$  zur Kenntnis von  $h^3 N_0^4$ ; durch Kombination der beiden so gewonnenen Daten fand sich

$$h = 6,55 \cdot 10^{-27}, \quad N_0 = 6,17 \cdot 10^{23}.$$

Diese Zahlen können jedoch aus mehreren Gründen nicht sehr genau sein. Der von Planck (1906) benutzte Wert von  $c = 1,46$  ist nach neueren Messungen auf 1,430 zu erniedrigen und der Wert von  $\sigma = 5,45 \cdot 10^{-12}$  ist seitdem als erheblich zu klein erwiesen (er liegt wahrscheinlich nahe  $5,9 \cdot 10^{-12}$ ). Schließlich, und das ist das Wichtigste, sind die Formeln (1) und (2) nach neueren Ergebnissen<sup>2)</sup> wahrscheinlich nicht ganz unbeträchtlich zu modifizieren. Trotz alledem bleibt natürlich die Tatsache bestehen, daß  $N_0$  auf dem oben bezeichneten Wege zum ersten Male mit erheblicher Genauigkeit und zwar auf eine Weise gewonnen wurde, die sicherlich bei weiterer Vervollkommnung der Strahlungsmessungen zu einer Präzisionsmethode ausgestaltet werden wird.

<sup>1)</sup> Theorie der Wärmestrahlung, S. 162. (Leipzig 1906, bei Hirzel.)

<sup>2)</sup> Nernst und Wulff, Verhandl. Deutsch. physik. Ges. 1919, S. 294.

2. S. 199—203 haben wir die Bohr'sche Theorie der Spektrallinien kennen gelernt, dabei aber die Masse des Wasserstoffatoms als unendlich groß im Vergleich zu der des negativen Elektrons angenommen. Man erkennt aber leicht, daß die strengere Beziehung für Gleichung (6) S. 201 lauten muß

$$\nu = \frac{2 \pi^2 \mu e^4}{h^3 \left(1 + \frac{\mu}{M}\right)} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right) \dots \dots \dots (3)$$

worin  $M$  die Masse des Kerns bedeutet, um den das Elektron rotiert. An sich ist das Korrektionsglied  $\frac{\mu}{M}$ , das etwa  $\frac{1}{2}$  Promille ausmacht, für uns hier belanglos; da aber der Wert obigen Proportionalitätsfaktors von Paschen<sup>1)</sup> mit größter Genauigkeit, und zwar nicht nur für den Wasserstoffkern, sondern auch für den viermal schwereren Heliumkern (vgl. S. 206) bestimmt wurde, so ließ sich, wie schon Paschen zeigte und L. Flamm<sup>2)</sup> näher ausführte, durch Kombination dieser Messungen das Atomgewicht des Elektrons (bezogen auf  $O = 16,00$ ) zu

$$E = 0,0005456,$$

wie auch das Verhältnis von Ladung zur Masse eines Elektrons (Ladung  $e'$  elektromagnetisch gemessen)

$$\frac{e'}{\mu} = 1,769 \cdot 10^7$$

ermitteln. — Für letztere Zahl fand Cl. Schaefer neuerdings (1916) aus Ablenkungsbestimmungen  $1,765 \cdot 10^7$ .

Wir erkennen ferner leicht, daß die spektroskopischen Bestimmungen zu einer sehr genauen Messung der Größe

$$\frac{e^5}{e \cdot \mu \cdot h^3} \text{ oder auch } N_0^5 h^3 \frac{e}{\mu}$$

führen; da sowohl  $N_0$  wie  $h$  in hohen Potenzen vorkommen, so verschwindet die an sich geringe Unsicherheit, die  $\frac{e}{\mu}$  (bzw.  $\frac{e'}{\mu}$ ) anhaftet, gänzlich im Vergleich zu der Unsicherheit, mit der  $N_0^5 h^3$  behaftet ist. Mit anderen Worten, die Bohr'sche Beziehung führt zu einer relativ sehr genauen Messung von  $N_0^5 h^3$ . Benutzt man mit Flamm für  $N_0$  den oben mitgeteilten Wert von Millikan, so folgt

$$h = 6,545 \cdot 10^{-27}$$

mit einer Unsicherheit von wenigen Promille.

3. Berechnet man nunmehr mit diesem Werte von  $h$  und dem Milli-

1) Ann. d. Phys. [4] 50. 936 (1916).

2) Physik. Zeitschr. 1917, S 515.

kanischen Werte von  $N_0$  nach Formel (1) den Wert von  $c$ , so folgt (Flamm l. c. S. 520)

$$c = 1,430,$$

d. h. genau der nach den (vorläufigen) Bestimmungen der physikalisch-technischen Reichsanstalt gegenwärtig genaueste Wert<sup>1)</sup>. Diese Uebereinstimmung ist natürlich eine Bestätigung der Millikan'schen Zahl. Allgemein können wir sagen, daß eine  $c$ -Bestimmung (vorausgesetzt, daß sie im Gebiete des Wien'schen Gesetzes — vgl. S. 35 — erfolgt) zur Kenntnis von  $N_0 h$  führt.

4. Aus dem zur Erzeugung homogener Bremsstrahlung notwendigen Minimumpotential läßt sich im Sinne der Quantentheorie das Produkt  $N_0^4 h^3$  ermitteln<sup>2)</sup>; nach der Mitteilung Wagners auf der Naturforscherversammlung 1920 folgt so als ein bis auf wenige Promille sicherer Wert  $h = 6,53 \cdot 10^{-27}$ , wenn man, insbesondere auch zur Berechnung der Gitterkonstante der benutzten Kristalle, den Millikan'schen  $N_0$ -Wert zugrunde legt. Die vortreffliche Uebereinstimmung mit dem oben gefundenen  $h$ -Wert ist natürlich umgekehrt eine neue Bestätigung des Millikan'schen Wertes. —

Der Vollständigkeit sei noch bemerkt, daß auch die Bestimmung des Koeffizienten der Gesamtstrahlung  $\sigma$  (Formel 2), wie auch die Messung des Energieinhalts fester elastisch-isotroper Körper nach der S. 281 besprochenen Formel, wie schließlich auch Bestimmungen der chemischen Konstante (vgl. Buch IV) zur Kenntnis von  $N_0^4 h^3$  führen, in diesen Fällen jedoch nur, wenn man über die richtige Strahlungsformel verfügt. Gegenwärtig können daher alle diese Bestimmungen eher zur Ermittlung der richtigen Strahlungsformel, als zu einer Bestimmung von  $h$  oder  $N_0$  verwandt werden.

**Zusammenfassung.** Im vorliegenden Kapitel haben wir gesehen, daß die kinetische Theorie der Gase die Zahl der Moleküle pro Mol zwar nur der Größenordnung nach richtig hat berechnen lassen, daß aber bereits durch Anwendung der kinetischen Theorie auf Suspensionen nach sehr verschiedenartigen Methoden sich gut miteinander stimmende Werte ergeben haben, deren Mittel etwa  $6,4 \cdot 10^{23}$ , allerdings mit einem wahrscheinlichen Fehler von mehreren Prozenten, beträgt. Sehr viel besser untereinander stimmen die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der elektrischen Ladung des Elektrons, deren genauester Wert nach Millikan zu  $N_0 = 6,064 \cdot 10^{23}$  geführt hat, in guter Uebereinstimmung übrigens mit den sonstigen, allerdings weniger genauen, nach analogen Methoden erhaltenen Zahlen. Die Anwendungen der Quantentheorie schließlich haben auf mannigfache Weise den vorstehenden Wert so gut bestätigt, daß eine Unsicherheit, die etwa 3 Promille übersteigen könnte, kaum mehr angenommen werden darf.

<sup>1)</sup> E. Warburg und G. Müller, Ann. d. Phys. [4] 48. 410 (1915).

<sup>2)</sup> Vgl. darüber E. Wagner, Ann. d. Phys. [4] 57. 401 (1918).

Im nachfolgenden stellen wir die wichtigsten Ergebnisse dieses Kapitels zusammen (alles im *cgs*-System ausgedrückt):

Zahl der Moleküle pro Mol . . . . .	$N_0 = 6,064 \cdot 10^{23}$
Masse des Wasserstoffatoms $\frac{1,008}{6,064} \cdot 10^{-23}$ . . . . .	$M = 1,662 \cdot 10^{-24}$
Atomgewicht des negativen Elektrons ( $O = 16$ ) . . . . .	$E = 0,000546$
Masse des negativen Elektrons $\frac{0,000546}{6,064} \cdot 10^{-23}$ . . . . .	$\mu = 9,00 \cdot 10^{-28}$
Elektrische Ladung des Elektrons (elektrostat. Einh.) . . . . .	$e = 4,774 \cdot 10^{-10}$
Planck'sche Konstante . . . . .	$h = 6,54 \cdot 10^{-27}$

Da die Gaskonstante  $R$  pro Mol im absoluten Maße  $8,315 \cdot 10^7$  beträgt, so berechnet sich die auf ein einziges Molekül bezogene Gaskonstante  $k$  zu

$$k = \frac{8,315 \cdot 10^7}{6,064 \cdot 10^{23}} = 1,371 \cdot 10^{-16}$$

und ferner

$$\beta = \frac{h}{k} = 4,77 \cdot 10^{-11}.$$

Es muß als ein für die gesamten Naturwissenschaften fundamentaler Fortschritt des verflossenen Jahrzehnts bezeichnet werden, daß eine derartig zuverlässige Bestimmung des absoluten Gewichts der Atome und Moleküle gelungen ist.

Was schließlich die linearen Dimensionen der Atome anlangt, so dürfen wohl die S. 325 mitgeteilten Abstände des Wasserstoffatoms als ebenfalls sicher festgestellt gelten. Ähnliche Zahlen dürften auch für die anderen Atome gelten, wenn auch hier uns die Anordnung der kreisenden Elektronen im einzelnen noch nicht bekannt ist. — Die Ausdehnung des Kerns selber ist äußerst klein, etwa von der Größenordnung  $10^{-13}$  cm, wie schon S. 199 bemerkt.

Anders liegt die Frage bezüglich der Wirkungssphäre der Molekularkräfte, welche Größe früher mit dem Atom- bzw. Molekulardurchmesser identifiziert wurde. Nach den Ausführungen S. 501 ist diese Größe offenbar variabel; immerhin ist es von Interesse, sie wenigstens unter gewissen Bedingungen, wie es scheint, zuverlässig zu berechnen, was am besten wohl auf folgendem Wege geschieht.

Die S. 218 u. 219 besprochene Formel von Clausius-Maxwell können wir auch in der Form

$$L = \frac{V}{\pi \sqrt{2} \cdot N_0 s^2}$$

schreiben, worin  $V$  das Volumen eines Mols (bei Normalbedingungen 22 410 cm) bedeutet. Die freie Weglänge  $L$  berechnet man am zuver-

lässigsten aus der inneren Reibung des Gases (S. 219). Man findet<sup>1)</sup> so für den Durchmesser der Wirkungssphäre  $s$ :

$s$		$s$	
He . . .	$1,8 \cdot 10^{-8}$ cm	O <sub>2</sub> . . .	$2,9 \cdot 10^{-8}$ cm
A . . . .	$3,0 \cdot 10^{-8}$ „	N <sub>2</sub> . . .	$3,0 \cdot 10^{-8}$ „
Hg . . .	$3,1 \cdot 10^{-8}$ „	Cl <sub>2</sub> . . .	$4,3 \cdot 10^{-8}$ „
H <sub>2</sub> . . .	$2,2 \cdot 10^{-8}$ „		

Doch ist zu beachten, daß dies die für den Zusammenstoß zweier Gasmoleküle maßgebenden Wirkungssphären sind; unter anderen Bedingungen können andere Dimensionen bestimmend sein.

<sup>1)</sup> Nach Perrin-Lottermoser, S. 100, jedoch korrigiert, weil nicht der Perrinsche, sondern der oben angenommene  $N_0$ -Wert zu benutzen ist.

## Drittes Buch.

# Die Umwandlungen der Materie (Verwandtschaftslehre I.).

### I. Kapitel.

## Das Gesetz der chemischen Massenwirkung.

**Ziel der Verwandtschaftslehre.** Als das letzte Ziel der Verwandtschaftslehre muß die Aufgabe bezeichnet werden, die bei den stofflichen Umwandlungen wirkenden Ursachen auf physikalisch wohl erforschte zurückzuführen. Die Frage nach der Natur der Kräfte, welche bei der chemischen Vereinigung oder Umsetzung der Stoffe ins Spiel treten, wurde schon früher aufgeworfen, als es eine wissenschaftliche Chemie gab. Bereits die griechischen Philosophen sprachen von der Liebe und dem Haß der Atome als Ursache der stofflichen Veränderungen und, was die Erkenntnis über das Wesen der chemischen Kräfte anlangt — viel weiter waren wir auch bis vor kurzem nicht gekommen. An der anthropomorphen Anschauungsweise der Alten war im Grunde nur der Name gewechselt, wenn man die Ursache der chemischen Veränderungen in der wechselnden Affinität der Atome suchte.

Nun hat es ja allerdings den Anschein gewonnen, als ob der weitere Ausbau der Quantentheorie zu einem tiefen Einblick in das Wesen der chemischen Affinität führen wird; zurzeit aber, wie wir im vorhergehenden Buche ausführlich bei verschiedenen Gelegenheiten dargelegt haben, können wir damit praktisch noch wenig anfangen und besonders sind wir noch durchaus nicht in der Lage, aus der Kenntnis des physikalischen Wesens der Valenzkräfte heraus irgend welche neuartige Reaktionen vorauszusagen. Das oben als letztes Problem der Verwandtschaftslehre bezeichnete ist also von seiner Lösung wohl noch weit entfernt; trotzdem können wir eine in sich abgeschlossene Verwandtschaftslehre entwickeln, wenn wir die Aufgabe etwas enger fassen und uns ein vielleicht etwas bescheideneres Ziel stecken.

Dieses näherliegende Ziel besteht darin, daß man in abwartender Entsagung, was die Frage nach dem Wesen der treibenden Kräfte bei chemischen Umsetzungen anbetrifft, das Augenmerk auf ihre Wirkungsweise, insbesondere auf ihre Abhängigkeit von den äußeren

Bedingungen, wie Massenverhältnis, Temperatur und Druck, richtet. Und hier sind glänzende und unzweifelhafte Erfolge erzielt worden. Aehnlich wurden auch die Gesetze, durch welche der von den Gasen ausgeübte Druck geregelt wird, früher gefunden als seine Zurückführung auf die Stöße der Gasmoleküle; denkbar wäre es ja gewesen, daß ein genialer Blick aus den Anschauungen der kinetischen Gastheorie die Gasgesetze vor ihrer Entdeckung wenigstens zum Teil vorausgesehen hätte; in Wirklichkeit aber haben viele mühevollere Forschungen den Weg ebnet müssen, welcher zu der kinetischen Auffassung des Gaszustandes führte. Von einer anschaulichen Vorstellung des Vorganges einer chemischen Vereinigung sind wir in den meisten Fällen noch weit entfernt; aber wir sind im Besitze fundamentaler Gesetze, welche ihn regeln. Als minderwertig im Vergleich zum obigen Ziele wird man übrigens die Erforschung solcher Gesetze nicht ansehen dürfen; denn schließlich wird ja auch der Standpunkt, von dem aus man z. B. die experimentelle Entdeckung der Gasgesetze als ihrer theoretischen Begründung mindestens ebenbürtig betrachtet, berechnete Vertretung finden. Wir können in mancher Hinsicht den gegenwärtigen Stand der Verwandtschaftslehre mit dem der theoretischen Astronomie vergleichen; letztere baut sich in von anderen Wissenschaften unerreichter Vollendung auf dem Newtonschen Gesetze auf, wonach sich zwei Massenpunkte dem Produkt ihrer Massen direkt und dem Quadrat ihrer Entfernung umgekehrt proportional anziehen, ein Gesetz, das uns die Wirkungsweise der Attraktion beschreibt, nicht ihr Wesen erklärt, welches uns bis heute dunkel ist. Die Fragestellung, welche der folgenschweren Entdeckung dieses Gesetzes voranging, war nicht, warum, sondern wie fällt ein Stein zur Erde. Aehnlich wurde ein großer Erfolg der chemischen Mechanik erzielt, als man sich nicht fragte, warum, sondern wie invertieren Säuren in wässriger Lösung den Rohrzucker. Und wenn auch bei der Kompliziertheit der chemischen Erscheinungen, wo im Gegensatz zur Astronomie die individuelle Natur der Materie zum schärfsten Ausdruck gelangt, ein so einfaches und allgemein gültiges Gesetz wie das Newtonsche sich bis jetzt nicht hat ermitteln lassen, so ist die theoretische Chemie doch im sicheren Besitze einer Anzahl allgemeiner Naturgesetze, durch welche, ähnlich wie die theoretische Astronomie den Himmelskörpern ihre Bahnen anweist, eine formale Beschreibung des Verlaufes chemischer Vorgänge ermöglicht wird.

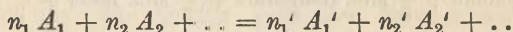
Die Begründung und Anwendung dieser Gesetze soll den zweiten Teil unserer Darstellung der theoretischen Chemie bilden.

**Chemisches Gleichgewicht.** Wenn wir eine Anzahl reaktionsfähiger Stoffe zusammenbringen und so ein chemisches System, wie wir es nennen wollen, herstellen, so wird eine Reaktion vor sich gehen, die aber nach Ablauf einer genügend langen Zeit ihr Ende erreicht; wir sagen dann, unser System befinde sich im chemischen Gleichgewicht. Im allgemeinen ist nur für bestimmte Bedingungen des Druckes und der Temperatur der Gleichgewichtszustand ein bestimmter und eine Aenderung jener Größen hat eine Aenderung des letzteren im



Gefolge. Uebrigens bedarf es großer Vorsicht, ehe man ein System als im Gleichgewichtszustande befindlich anspricht; denn die Beobachtung, daß auch nach längerer Zeit sich keine stoffliche Umwandlung nachweisen läßt, ist hierzu keineswegs immer ausreichend. So kann man ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff, wie viele Versuche gezeigt haben, jahrelang im zugeschmolzenen Glasballon aufbewahren, ohne daß merkliche Wasserbildung eintritt; trotzdem sind die beiden Gase keineswegs im Gleichgewichte, sondern wir haben alle Gründe zu der Annahme, daß bei gewöhnlicher Temperatur die Reaktion eben nur zu langsam vor sich geht, um in einem der Beobachtung zugänglichen Zeitraume nachgewiesen werden zu können, und daß der wirkliche Gleichgewichtszustand erst nach einer fast (aber nicht absolut) vollständigen Vereinigung der Gase zu Wasser eingetreten ist, daß es aber zur Erreichung desselben bei gewöhnlicher Temperatur eines ungeheuer langen Zeitraums bedarf.

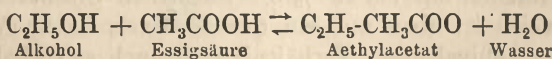
**Umkehrbare Reaktion.** Wir wollen im folgenden unter dem allgemeinen Symbol



den Ausdruck einer Reaktionsgleichung verstehen, welche aussagt, daß  $n_1$  Moleküle des chemisch einheitlichen Stoffes  $A_1$  und  $n_2$  Moleküle des Stoffes  $A_2$  usw. zusammentreten, um  $n_1'$  Moleküle des Stoffes  $A_1'$  und  $n_2'$  Moleküle des Stoffes  $A_2'$  usw. zu bilden. Es können die Stoffe  $A_1, A_2, \dots, A_1', A_2', \dots$  in beliebiger Anzahl und Menge zugegen sein und in beliebigem Aggregatzustande sich befinden; wir sagen, die Stoffe sind bei einem gewissen Mengenverhältnis bezüglich obiger Reaktion im chemischen Gleichgewicht, wenn sie bei diesem Mengenverhältnis beliebig lange nebeneinander lagern können, ohne daß ein Umsatz im Sinne obiger Reaktionsgleichung, weder in der einen Richtung noch in der entgegengesetzten, sich vollzieht.

Wir nennen nun eine nach obigem Schema verlaufende Reaktion *u m k e h r b a r* (oder reziprok), wenn sie im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts vor sich geht, sobald wir von beliebigen Mengen der Stoffe  $A_1, A_2$  usw. ausgehen, mit beliebigem Ueberschuß einiger (*n i c h t a l l e r*) Reaktionsprodukte  $A_1', A_2', \dots$ , und wenn sie im entgegengesetzten Sinne vor sich geht, sobald wir von beliebigen Mengen der Stoffe  $A_1', A_2'$  usw. ausgehen, mit beliebigem Ueberschuß einiger der Reaktionsprodukte  $A_1, A_2$  usw., doch so, daß der schließlich erreichte Gleichgewichtszustand in beiden Fällen derselbe ist, wenn wir von äquivalenten Mengen ausgehen.

Ein ausgezeichnetes Beispiel einer umkehrbaren Reaktion ist die Esterbildung, die nach der Gleichung



vor sich geht; ein Molekül Aethylalkohol und ein Molekül Essigsäure treten zusammen, um ein Molekül des Esters (Aethylacetat in diesem Falle) und ein Molekül Wasser zu bilden, oder umgekehrt. Wenn wir

nämlich Alkohol und Essigsäure zusammenbringen, so geht eine Reaktion im Sinne der Gleichung von links nach rechts vor sich; mischen wir hingegen ein Molekül des Esters mit einem Molekül Wasser, so geht eine Reaktion im Sinne der Gleichung von rechts nach links vor sich; dieselbe verläuft aber in beiden Fällen nicht vollständig, d. h. bis zum Verbrauch der reagierenden Bestandteile, sondern sie macht vorher halt, indem sich ein Gleichgewichtszustand herstellt, bei welchem alle vier reagierenden Bestandteile nebeneinander vorhanden sind. Gehen wir von äquivalenten Mengenverhältnissen aus, d. h. von Mengenverhältnissen, welche durch Umwandlung im Sinne der Reaktionsgleichung ineinander überführbar sind, so gelangen wir in beiden Fällen zum identischen Gleichgewichtszustande. Bringen wir also, um den einfachsten Fall zu wählen, ein g-Molekül Alkohol (46 g) mit einem g-Molekül Essigsäure (60 g) oder ein g-Molekül Aethylacetat (88 g) mit einem g-Molekül Wasser (18 g) zusammen, so erhält in beiden Fällen, wie die Erfahrung lehrt, das Reaktionsgemisch die schließliche Zusammensetzung

$$\frac{1}{3} \text{ Molekül Alkohol} + \frac{1}{3} \text{ Mol. Essigsäure} + \frac{2}{3} \text{ Mol. Ester} + \frac{2}{3} \text{ Mol. Wasser.}$$

Wir nennen ein chemisches System *h o m o g e n*, wenn dasselbe in allen seinen Punkten physikalisch und chemisch gleiche Beschaffenheit besitzt, und wir nennen es *i n h o m o g e n*, wenn dies nicht der Fall ist. Ein z. B. von einem Gasgemisch oder einer Lösung gebildetes System nennen wir *h o m o g e n*; sind aber außerdem feste Körper zugegen, oder trennt sich die Flüssigkeit in verschiedene Schichten, so wird das System *inhomogen*.

Man war früher wohl häufig der Meinung, daß die „umkehrbaren Reaktionen“ zu den Ausnahmen gehören, oder daß man zwei verschiedene Klassen von Reaktionen zu unterscheiden habe, die umkehrbaren und die nichtumkehrbaren; allein eine derartige scharfe Grenze existiert durchaus nicht, und es kann keinem Zweifel unterliegen, daß es sich bei geeigneter Versuchsanordnung immer wird erreichen lassen, daß eine Reaktion bald in der einen, bald in der entgegengesetzten Richtung vor sich geht, d. h. daß im Prinzip jede Reaktion umkehrbar ist. Wenn wir gleichwohl im folgenden unsere Betrachtungen ausdrücklich auf umkehrbare Reaktionen beziehen, so legen wir uns nur insofern eine Beschränkung auf, als wir voraussetzen, daß für die betreffende Reaktion die Bedingungen der Umkehrbarkeit bereits gefunden sind. Auch dann, wenn eine Reaktion vom praktischen Standpunkte aus vollständig verläuft, wie z. B. die Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser, haben wir durchaus keinen Grund, einen wesentlichen Unterschied gegenüber der Esterbildung zu statuieren, die bei äquivalentem Mengenverhältnis von Säure und Alkohol nur bis zu  $\frac{2}{3}$  des möglichen Umsatzes vor sich geht; der Unterschied ist eben nur ein quantitativer, indem Wasserstoff und Sauerstoff in äquivalentem Verhältnis sich auch sicherlich nicht absolut vollständig vereinigen, sondern die Reaktion auch hier zweifellos früher halt macht, ehe die Grenze des möglichen Umsatzes erreicht ist, wenn auch die Mengen von beiden Gasen, die bei gewöhnlicher Temperatur

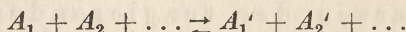
im Gleichgewichte unverbunden bleiben, wegen ihrer Geringfügigkeit dem direkten chemischen Nachweis sich entziehen.

Wir werden das Gesetz der Massenwirkung nun zunächst für umkehrbare Reaktionen, die in einem homogenen System vor sich gehen, entwickeln; es wird dann später keine Schwierigkeit bieten, es für die inhomogenen Systeme zu erweitern. Nach dem Vorgange van't Hoff's führen wir in die Reaktionsgleichung, um anzudeuten, daß wir es mit einer umkehrbaren Reaktion zu tun haben, an Stelle des Gleichheitszeichens zwei übereinander stehende, nach entgegengesetzter Richtung zeigende Pfeile ein ( $\rightleftharpoons$ ).

Das Gesetz der Massenwirkung wird uns nicht nur darüber unterrichten, wie der Gleichgewichtszustand in einem chemischen System sich mit dem Mengenverhältnis der reagierenden Komponenten ändert, sondern auch über die Geschwindigkeit, mit welcher derselbe erreicht wird; es ist das Grundgesetz sowohl für die chemische Statik, wie für die chemische Kinetik.

Hingegen sagt das Massenwirkungsgesetz über den Einfluß der Temperatur nichts aus; die hierfür geltenden Gesetze werden im vierten Buche (Umwandlungen der Energie) besprochen werden.

**Kinetische Ableitung des Gesetzes der Massenwirkung.** Wir wollen annehmen, daß in einem homogenen Systeme die Molekulgattungen  $A_1, A_2 \dots A_1', A_2' \dots$  zugegen sind, welche nach dem Schema, und zwar nur nach diesem,



aufeinander einwirken können; verglichen mit der allgemeinen Reaktionsgleichung S. 513 haben wir hier also den einfacheren Fall, daß die Größen  $n_1, n_2 \dots n_1', n_2' \dots$  alle gleich 1 sind, daß also von jedem Stoffe nur ein Molekül an der Reaktion sich beteiligt. Die reagierenden Stoffe mögen gasförmig sein oder ein flüssiges Gemisch bilden oder schließlich in einem beliebigen Lösungsmittel gelöst sein; in jedem Fall können wir über den Verlauf der Reaktion folgende Betrachtung anstellen. Damit ein Umsatz im Sinne der Reaktionsgleichung in der Richtung von links nach rechts stattfindet, ist es offenbar notwendig, daß die Moleküle  $A_1, A_2 \dots$  sämtlich in einem Punkte zusammenstoßen; andernfalls ist eine Reaktion unmöglich, weil eben Nebenreaktionen zunächst ausgeschlossen sein sollen. Ein derartiger Zusammenstoß braucht aber natürlich nicht notwendig zu der Umlagerung der Atome in den einzelnen Molekülen zu führen, welche obige Reaktion ausmacht; vielmehr muß außerdem dieser Zusammenstoß ein derartig günstiger sein, daß die erforderliche Lockerung des Atomverbandes in den einzelnen Molekülen statthat, welche der Umlagerung vorausgehen muß. Unter einer großen Anzahl derartiger Zusammenstöße wird also nur ein bestimmter, unter vergleichbaren äußeren Umständen gleicher Prozentsatz mit einem Umsatz im Sinne der Gleichung von links nach rechts verbunden sein; aber dieser Umsatz wird um so größer werden, je zahlreicher die Zusammen-

stöße sind, und zwar muß zwischen beiden Größen direkte Proportionalität stattfinden. Beachten wir nun, daß die Zahl der Zusammenstöße offenbar jeder der Konzentrationen der Körper  $A_1, A_2 \dots$ , also insgesamt dem Produkte dieser Konzentrationen proportional sein muß, so ergibt sich die Geschwindigkeit  $v$  des Umsatzes im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts

$$v = k c_1 c_2 \dots;$$

$c_1, c_2 \dots$  bedeuten darin die räumlichen Konzentrationen, d. h. die Anzahl von g-Molekeln, mit denen die Stoffe  $A_1, A_2 \dots$  im Liter enthalten sind, und  $k$  ist bei gegebener Temperatur eine Konstante, welche der Geschwindigkeitskoeffizient genannt werden möge.

Genau die gleiche Ueberlegung haben wir nun aber auch für die Moleküle  $A_1', A_2' \dots$  anzustellen; auch hier wird der Umsatz im Sinne der Reaktionsgleichung von rechts nach links mit der Zahl der Zusammenstöße aller dieser Moleküle in einem Punkte zunehmen, und letztere wieder dem Produkte ihrer räumlichen Konzentrationen proportional sein. Bezeichnen wir mit  $k'$  den entsprechenden Proportionalitätsfaktor, so ergibt sich die Geschwindigkeit  $v'$ , mit welcher der Umsatz im Sinne der Reaktionsgleichung von rechts nach links erfolgt,

$$v' = k' c_1' c_2' \dots,$$

wenn  $c_1', c_2' \dots$  wieder die Anzahl g-Moleküle bedeuten, mit welcher jeder der Stoffe  $A_1', A_2' \dots$  im Liter vorhanden ist.

Diese räumlichen Konzentrationen bezeichnet man häufig auch als die aktiven Massen der reagierenden Komponenten. Die Reaktionsgeschwindigkeit im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts — oder umgekehrt — ist also proportional dem Produkte der aktiven Massen der links — oder rechts — stehenden Komponenten.

Weder  $v$  noch  $v'$  können wir einzeln beobachten; vielmehr liefert uns die messende Verfolgung eines Reaktionsverlaufes stets die Differenz dieser beiden Größen. Denn die wirklich beobachtbare totale Reaktionsgeschwindigkeit setzt sich aus der Differenz obiger beiden partiellen Reaktionsgeschwindigkeiten zusammen, weil eben der in jedem Zeitmoment wirklich beobachtete Umsatz gleich dem Umsatze in dem einen Sinne vermindert um den Umsatz im entgegengesetzten Sinne während dieses Zeitmomentes ist.

Dementsprechend haben wir, wenn Gleichgewicht eingetreten ist, nicht etwa anzunehmen, daß überhaupt kein Umsatz mehr stattfindet; vielmehr wird hier nur der Umsatz im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts kompensiert durch den Umsatz im Sinne der Reaktionsgleichung von rechts nach links, und demgemäß wird der zu beobachtende totale Umsatz gleich Null, d. h. das System befindet sich im Gleichgewicht. Es ergibt sich also hierfür die Beziehung

$$v - v' = 0$$

und demgemäß

$$k c_1 c_2 \dots = k' c_1' c_2' \dots,$$

das Grundgesetz der chemischen Statik.

Die Anschauung, daß im Gleichgewicht nicht absolute Indifferenz zwischen den reagierenden Stoffen besteht, sondern daß vielmehr strenggenommen die reagierenden Bestandteile unverändert weiter ihrer gegenseitigen Einwirkung unterliegen, und daß hier nur der gegenseitige Umsatz sich gerade aufhebt, ist von fundamentaler Bedeutung für die Auffassung der stofflichen Veränderungen überhaupt. Man drückt dies gewöhnlich so aus, daß das Gleichgewicht in diesem und in analogen Fällen kein statisches, sondern ein dynamisches sei. Diese Anschauungsweise hat sich als eine unmittelbare Folge der kinetisch-molekularen Betrachtungsweise ergeben und ist insbesondere beim Ausbau der kinetischen Gastheorie häufig mit Erfolg durchgeführt worden. So hat man das Gleichgewicht zwischen Wasser und Wasserdampf nach Clausius nicht etwa so aufzufassen, als ob hier weder flüssiges Wasser verdampfe noch gasförmiges sich kondensiere; vielmehr finden Vorgänge auch im Gleichgewicht, d. h. bei Berührung von gesättigtem Wasserdampf mit Wasser, ununterbrochen statt; nur treten durch ein bestimmtes Oberflächenstück des flüssigen Wassers in einem beliebigen Zeitmoment ebenso viele Wassermoleküle in der einen wie in der entgegengesetzten Richtung hindurch (vgl. auch S. 229). Für den chemischen Umsatz ist diese Anschauung zuerst von Williamson (1851) angedeutet und später von Guldberg und Waage, Pfundler u. a. näher ausgeführt worden.

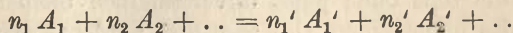
Für den Reaktionsverlauf, d. h. für die Geschwindigkeit, mit welcher der chemische Umsatz in jedem Augenblick dem Gleichgewichtszustande zustrebt, gilt nach den mitgeteilten Betrachtungen die Gleichung

$$V = v - v' = k c_1 c_2 \dots - k' c_1' c_2' \dots,$$

welche das Grundgesetz der chemischen Kinetik bildet.

Natürlich stellt die Gleichgewichtsformel nur einen speziellen Fall der soeben abgeleiteten dar, zu der man gelangt, wenn man die totale Geschwindigkeit gleich Null setzt; wie man ja auch in der analytischen Mechanik aus den allgemeinen Bewegungsgleichungen sofort durch Spezialisierung zu den Gleichgewichtsbedingungen gelangt.

Es bietet keine Schwierigkeit, obige Gleichungen für den Fall zu verallgemeinern, daß die Reaktion nach dem Schema



vor sich geht, wo  $n_1, n_2 \dots n_1', n_2' \dots$  die Anzahl der Moleküle bedeuten, mit der sich jeder Stoff an der Reaktion beteiligt, also notwendig ganze und meistens nicht große Zahlen sind (meistens eins oder zwei, selten drei oder größer). Auch hier haben wir  $v$  sowohl als  $v'$  der Anzahl der Zusammenstöße aller zur Reaktion notwendigen Molekülarten proportional zu setzen, müssen aber beachten, daß jetzt  $n_1$  Moleküle  $A_1$ ,  $n_2$  Moleküle  $A_2$  usw. gleichzeitig zusammentreffen müssen, damit die Reaktion im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts sich

abspielen kann, und ebenso müssen natürlich  $n_1'$  Moleküle  $A_1'$ ,  $n_2'$  Moleküle  $A_2'$  usw. in einem Punkte zusammentreffen, damit die entgegengesetzte Reaktion möglich sei.

Betrachten wir während einer gewissen Zeit die Bahn eines einzigen, beliebig herausgegriffenen Moleküls, so wird die Zahl seiner Zusammenstöße mit anderen gleichartigen Molekülen der Konzentration  $c$  der betreffenden Molekülgattung proportional sein, der das Molekül angehört; die Zahl der Zusammenstöße zwischen zwei gleichartigen Molekülen der betrachteten Gattung während der gleichen Zeit überhaupt ist nun aber das  $c$ -fache, d. h. die Zahl der Zusammenstöße zwischen zwei gleichartigen Molekülen ist dem Quadrat der Konzentration  $c$  proportional, und allgemein ergibt sich, daß die Zahl von Zusammenstößen  $n$  gleichartiger Moleküle einer Gattung  $c^n$  proportional zu setzen ist.

Die Zahl der Zusammenstöße von  $n_1$  Molekülen  $A_1$ ,  $n_2$  Molekülen  $A_2$  ist demgemäß  $c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots$  proportional und für die damit proportionale Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  ergibt sich also

$$v = k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots$$

und entsprechend für die entgegengesetzte Reaktionsgeschwindigkeit

$$v' = k' c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \dots;$$

die totale Reaktionsgeschwindigkeit ist wiederum durch die Differenz der partiellen Reaktionsgeschwindigkeiten

$$V = v - v' = k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots - k' c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \dots$$

gegeben, eine Formel, welche den allgemeinsten Ausdruck des Gesetzes der chemischen Massenwirkung für den Fall *h o m o g e n e r S y s t e m e* darstellt. Setzt man  $V$  gleich Null, so erhält man natürlich wieder die für den Gleichgewichtszustand gültige Formel:

$$\frac{c_1'^{n_1'} \cdot c_2'^{n_2'} \dots}{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \dots} = \frac{k}{k'} = K;$$

$K$  bezeichnet man als „Gleichgewichtskonstante“.

Es sei übrigens betont, daß die obige kinetische Ableitung<sup>1)</sup> des Gesetzes der chemischen Massenwirkung kaum den Rang eines vollgültigen Beweises beansprucht, sondern nur als ein Mittel zur Plausibelmachung dieses Gesetzes betrachtet werden darf; einen strengeren, theoretischen Beweis wird uns im letzten Buche die Thermodynamik erbringen, und seinen eigentlichen Beweis wird es an einer Fülle von Tatsachen finden, die teils ohne jenes unverständlich bleiben würden, teils an der Hand des allgemeinen Gesetzes erst entdeckt worden sind.

**Zur Geschichte des Gesetzes der Massenwirkung.** Als die erste wichtige Theorie, welche sich die Beschreibung der Wirkungsweise der chemischen Kräfte zur Aufgabe machte, muß die von dem schwedischen Chemiker *Bergman* im Jahre 1775 entwickelte angesehen werden, deren leitendes Prinzip sich in folgenden Satz einkleiden läßt:

<sup>1)</sup> Eine strengere findet man bei *Boltzmann*, *Wied. Ann.* 22. 68 (1884).

Die Größe der chemischen Affinität kann man durch eine bestimmte Zahl ausdrücken; wenn die Affinität des Stoffes *A* zu dem Stoffe *B* größer ist als zu dem Stoffe *C*, so wird letzterer von *B* vollständig aus seiner Verbindung mit *A* verdrängt werden im Sinne der Gleichung:



Diese Theorie läßt also den Einfluß des Mengenverhältnisses der reagierenden Stoffe gänzlich außer acht, und sie mußte verlassen werden, sobald ein solcher nachgewiesen war.

Einen Versuch, diesen Faktor zu berücksichtigen, machte Berthollet (1801), welcher den Begriff des chemischen Gleichgewichts in die Wissenschaft eingeführt hat; die Anschauungen des französischen Chemikers lassen sich in folgenden Satz zusammenfassen:

Die verschiedenen Stoffe besitzen verschiedene Affinität zueinander, welche jedoch nur bei unmittelbarer Berührung zur Geltung kommt; außer von der chemischen Affinität aber hängt der Gleichgewichtszustand noch wesentlich von dem Mengenverhältnis der reagierenden Stoffe ab.

Der richtige Kern der Ideen Berthollets ist auch heute noch das leitende Grundprinzip der Verwandtschaftslehre; insbesondere gilt dies von der Auffassung vieler Reaktionen, welche im Sinne Bergmans vollständig, d. h. bis zum Verbrauche der reagierenden Komponenten verlaufen, dies aber nur aus dem Grunde, weil von den Reaktionsprodukten eins oder mehrere aus dem Reaktionsgemisch auskristallisieren oder verdampfen und so die entgegengesetzte Reaktion unmöglich wird.

An Berthollets Ideen anknüpfend gelang es zwei norwegischen Forschern, Guldberg und Waage, den Einfluß der reagierenden Massen in ein einfaches Gesetz, das oben dargelegte Gesetz der chemischen Massenwirkung, zu kleiden. Die Resultate ihrer theoretischen und experimentellen Untersuchungen sind in der 1867 zu Christiania erschienenen Schrift<sup>1)</sup>: „Études sur les affinités chimiques“ niedergelegt, seit deren Erscheinen eine neue Epoche der theoretischen Chemie datiert.

Uebrigens sind schon vorher von Wilhelmy (1850) und Harcourt und Esson (1856) Formeln zur Beschreibung des Verlaufes gewisser chemischer Vorgänge aufgestellt worden, welche bereits als Anwendungen des Gesetzes der Massenwirkung aufzufassen sind. Das Verdienst von Guldberg und Waage, letzteres in seiner vollen Bedeutung erkannt und nach allen Seiten hin konsequent durchgeführt zu haben, bleibt hierdurch natürlich ungeschmälert.

Die Abhandlung der beiden skandinavischen Forscher blieb vielfach

<sup>1)</sup> Im Auszuge mitgeteilt Journ. prakt. Chem. [2] 19. 69 (1879). Uebersetzt und mit Erläuterungen versehen von A begg, Ostwalds Klassiker Nr. 104.

unbekannt; so kam es, daß Jellet (1873), van't Hoff (1877) u. a. unabhängig zum gleichen Gesetze gelangen konnten.

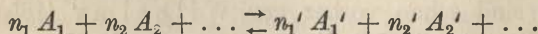
Die thermodynamische Begründung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung verdanken wir in erster Linie Horstmann, Gibbs und van't Hoff; im vierten Buche werden wir darauf des näheren zu sprechen kommen.

## II. Kapitel.

### Chemische Statik. Homogene Systeme.

**Gleichgewicht zwischen Gasen.** Entsprechend den verschiedenen Aggregatzuständen der Stoffe kann das betrachtete, in allen seinen Teilen physikalisch wie chemisch homogene und im Gleichgewichtszustande befindliche System gasförmig, flüssig oder fest sein. Gemäß dem alten Grundsatz: „Corpora non agunt nisi fluida“ wäre die letzte Gattung homogener Systeme eigentlich von der Betrachtung von vornherein auszuschließen; allein eine, wenn auch spärliche Erfahrung hat diesen Grundsatz zwar nicht gerade ausgeschaltet, aber doch seine durchgehende Gültigkeit widerlegt, so daß der Vollständigkeit halber auch dem Gleichgewicht, welches sich in einem im festen Aggregatzustande befindlichen homogenen Gemische herstellt, eine allerdings sehr kurze Besprechung gewidmet werden muß.

Für die gasförmigen Systeme hat der Begriff der „aktiven Masse“ eine sehr einfache und anschauliche Bedeutung. Wir verstanden unter der aktiven Masse eines Stoffes (einer Molekülgattung) die Anzahl Mole, mit welcher derselbe im Liter vorhanden ist; nun entspricht aber der Partialdruck, unter welchem ein Gas in einem Gasgemische steht, einfach dieser Größe, weil nach Avogadro's Gesetz der Druck eines Gases nur von der Molekülzahl abhängt, mit welcher es in der Volumeneinheit enthalten ist. Wir können also in die Gleichung S. 518 einfach an die Stelle der Konzentrationen die damit proportionalen Partialdrucke der verschiedenen Molekülgattungen einsetzen, welche sich an der Reaktion beteiligen. Es wird so, wenn in einem gasförmigen System eine Reaktion im Sinne der Gleichung

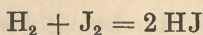


sich abspielt, und wenn die Partialdrucke der Molekülgattungen  $A_1, A_2 \dots p_1, p_2 \dots$ , diejenigen der Molekülgattungen  $A_1', A_2' \dots p_1', p_2' \dots$  betragen, für den Gleichgewichtszustand die Beziehung erhalten:

$$\frac{p_1^{n_1'} p_2^{n_2'} \dots}{p_1^{n_1} p_2^{n_2} \dots} = K'.$$

**Bildung des Jodwasserstoffs.** Es sei obige Formel zunächst auf die Bildung des Jodwasserstoffs aus Joddampf und Wasserstoff angewendet, welche im Sinne der Gleichung





erfolgt. Diese Reaktion ist zuerst von *Hautefeuille*<sup>1)</sup>, später von *Lemoine*<sup>2)</sup> sehr eingehend untersucht worden. Letzterer ließ bei erhöhter Temperatur in zugeschmolzenen Glasballons gewogene Jodmengen auf ein gemessenes Volum Wasserstoff einwirken; nachdem der Gleichgewichtszustand sich hergestellt hatte, wurde der Balloninhalt in ein Eudiometer übergeführt und der zurückgebliebene Wasserstoff gemessen, während das freie Jod durch die Abkühlung auskristallisierte und der gebildete Jodwasserstoff von der Sperrflüssigkeit (Wasser) absorbiert wurde. Die Reaktion geht bei gewöhnlicher Temperatur so außerordentlich langsam vor sich, daß die beiden Stoffe absolut indifferent gegeneinander zu sein scheinen und demgemäß voneinander getrennt werden können (z. B. durch Absorption, wie bei *Lemoines* Versuchen), ohne daß während der Trennung eine merkliche Verschiebung des Gleichgewichtszustandes zu besorgen ist. Mit der Temperatur wächst aber — eine ganz allgemeine Erscheinung — die Geschwindigkeit der Einwirkung ganz gewaltig; bei 265° (Oelbad) zählte die Zeit, die bis zur Herstellung eines Gleichgewichtszustandes erforderlich war, nach Monaten, bei 350° (siedendes Quecksilber) nach Tagen, bei 440° (siedender Schwefel) nach Stunden. Mit zunehmendem Drucke stieg die Geschwindigkeit der Einwirkung ebenfalls, was übrigens mit den kinetischen Betrachtungen im besten Einklange ist. Besondere Versuche bewiesen, daß der schließlich erreichte Gleichgewichtszustand derselbe ist, ob man von einem Gemisch von Wasserstoff und Joddampf oder aber der entsprechenden Menge von Jodwasserstoff mit Ueberschuß eines der Reaktionsprodukte ausgeht, den Endzustand also durch einen Umsatz im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts oder in umgekehrter Richtung sich herstellen läßt.

Bezeichnen wir den Partialdruck des Jodwasserstoffs mit  $p$ , denjenigen des Jods und des Wasserstoffs mit  $p_1$  und  $p_2$ , so wird im Gleichgewicht

$$\frac{p_1 p_2}{p^2} = K'.$$

Der Gesamtdruck des Gasgemisches ist nach dem *Dalton*schen Gesetz dann natürlich

$$P = p + p_1 + p_2.$$

Untersuchen wir zunächst, wie sich das Gleichgewicht mit dem äußeren Drucke ändert; komprimieren wir das Reaktionsgemisch bis auf den  $n$ -ten Teil des Volumens, so steigen auch die einzelnen Partialdrucke auf das  $n$ -fache ihres Wertes; nun ist aber

$$\frac{n p_1 n p_2}{n^2 p^2} = \frac{p_1 p_2}{p^2} = K',$$

d. h. die neuen Druckwerte genügen der Gleichgewichtsformel, und es

<sup>1)</sup> Compt. rend. 64. 618 (1867).

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [5] 12. 145 (1877).

findet dementsprechend keine Aenderung des Mengenverhältnisses infolge von Druckänderungen statt; das Gleichgewicht ist unabhängig vom äußeren Druck. Dies Resultat wird offenbar allgemein dann sich ergeben, wenn durch die Reaktion keine Aenderung in der Molekülzahl bedingt ist.

Lemoine fand nun für die unten verzeichneten Werte des Gesamtdruckes  $P$  folgende Zersetzungskoeffizienten  $x$  (Menge des freien dividiert durch die Menge des insgesamt vorhandenen Wasserstoffs); bei allen diesen Versuchen war der Glasballon anfänglich mit Jodwasserstoff beschiekt worden.

$P$	$x$	
4,5 Atm.	0,24	$t = 440^{\circ}$
2,3 „	0,225	
1,0 „	0,27	
0,5 „	0,25	
0,2 „	0,29	

Ein Einfluß des Druckes auf den Zersetzungsgrad des Jodwasserstoffs ist in obigen Zahlen der Theorie entsprechend nicht erkennbar, doch weisen die Werte unregelmäßige starke Schwankungen auf. Ebenso läßt die Berechnung der übrigen Versuche Lemoines (vgl. darüber erste Auflage dieses Buches S. 350) keinen Zweifel, daß eine störende Fehlerquelle die Sicherheit dieser Resultate beeinträchtigt hat.

In der Tat konstatierte M. Bodenstein<sup>1)</sup>, welcher die Untersuchung Lemoines wieder aufgenommen hat, daß von der Glaswand merkliche Mengen Jodwasserstoff aufgenommen werden, daß also am Gleichgewicht weniger von diesem Gase teilnimmt, als man aus der Menge in Freiheit befindlichen Wasserstoffs bei der Versuchsanordnung Lemoines berechnet; indem Bodenstein nach Herstellung des chemischen Gleichgewichts außer dem Volum des freien Wasserstoffs noch die vorhandenen Mengen freien Jods und freien Jodwasserstoffs einzeln titrimetrisch bestimmte, konnte er sowohl die Unabhängigkeit der Zersetzung des Jodwasserstoffs vom Druck exakt nachweisen, wie überhaupt zu einer scharfen Anwendung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung auf diese Reaktion gelangen.

Bezeichnen wir nämlich, wie oben, mit  $x$  den Zersetzungsgrad reinen Jodwasserstoffs, so wird

$$p = P(1 - x), \quad p_1 = p_2 = \frac{P}{2}x$$

und somit

$$\frac{x^2}{4(1-x)^2} = \frac{p_1 p_2}{p^2} = K'$$

Lassen wir in einem bestimmten Volum  $a$  Mole Jod und  $b$  Mole

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 22. 1 (1897).

Wasserstoff reagieren und sei  $2\gamma$  die Anzahl Mole Jodwasserstoff, die sich bilden, so verbleiben  $a - \gamma$  Mole freien Jods und  $b - \gamma$  Mole freien Wasserstoffs, und es ergibt sich

$$p = P \frac{2\gamma}{a + b}, \quad p_1 = P \frac{a - \gamma}{a + b}, \quad p_2 = P \frac{b - \gamma}{a + b}$$

und demgemäß

$$\frac{(a - \gamma)(b - \gamma)}{4\gamma^2} = K'$$

und nach  $\gamma$  aufgelöst<sup>1)</sup>

$$\gamma = \frac{a + b}{2(1 - 4K')} - \sqrt{\frac{(a + b)^2}{4(1 - 4K')^2} - \frac{ab}{1 - 4K'}}$$

Die nachfolgenden Tabellen zeigen die gute Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch; darin bedeuten  $a$  und  $b$  die Anzahl Kubikzentimeter gasförmigen Jods und Wasserstoffs, reduziert auf  $0^\circ$  und 760 mm Druck, die in den benutzten Glasballons von ca. 13 ccm Inhalt zur Reaktion gelangten,  $\gamma$  die in gleichem Maße ausgedrückte gebildete Jodwasserstoffmenge. Direkt bestimmt wurden, wie oben erwähnt,  $a - \gamma$ ,  $b - \gamma$  und  $\gamma$ .

Erhitzung in Schwefeldampf;  $x = 0,2198$ ,  $K' = 0,01984$ .

$a$	$b$	$2\gamma$		Differenz
		ber.	gef.	
2,94	8,10	5,64	5,66	+ 0,02
5,30	7,94	9,49	9,52	+ 0,03
9,27	8,07	13,47	13,34	- 0,13
14,44	8,12	14,93	14,82	- 0,09
27,53	8,02	15,54	15,40	- 0,14
33,10	7,89	15,40	15,12	- 0,28

Erhitzung in Quecksilberdampf;  $x = 0,1946$ ,  $K' = 0,01494$ .

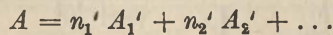
$a$	$b$	$2\gamma$		Differenz
		ber.	gef.	
2,59	6,63	4,98	5,02	+ 0,04
5,71	6,22	9,55	9,60	+ 0,05
10,40	6,41	11,88	11,68	- 0,20
26,22	6,41	12,54	12,34	- 0,20
23,81	6,21	12,17	11,98	- 0,19
22,29	6,51	12,71	12,68	- 0,03

Die obigen Tabellen enthalten wohl die exakteste bisher ausgeführte

<sup>1)</sup> Ob bei der Auflösung der quadratischen Gleichung die Wurzel mit positivem oder negativem Vorzeichen zu nehmen ist, kann in solchen Fällen nie zweifelhaft sein; nur die eine Lösung liefert ein physikalisch mögliches Resultat. Im obigen Falle z. B. würde das positive Vorzeichen für  $\gamma$  größere Werte als  $a$  bzw.  $b$  ergeben, was natürlich ein Nonsens ist.

Prüfung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung für homogene gasförmige Systeme.

**Dissoziationserscheinungen bei Gasen.** Eine Klasse von Reaktionen, die wegen ihrer Einfachheit und der Häufigkeit ihres Vorkommens ganz besondere Berücksichtigung verdienen, sind die sogenannten Dissoziationserscheinungen. Dieselben sind dadurch charakterisiert, daß in der allgemeinen Reaktionsgleichung die auf der einen Seite stehenden Stoffe sich auf ein einziges Molekül reduzieren, die Reaktion also nach dem Schema

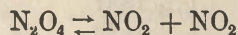


verläuft;  $A$  ist die im Dissoziationszustande befindliche Molekülgattung,  $A_1', A_2' \dots$  sind die Dissoziationsprodukte. Bedeutet  $p$  den Partialdruck jener,  $p_1', p_2' \dots$  diejenigen der letzteren, so gilt nach dem Früheren für den Gleichgewichtszustand die Beziehung:

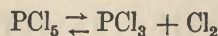
$$\frac{p_1'^{n_1'} p_2'^{n_2'} \dots}{p} = K',$$

worin man  $K'$  als „Dissoziationskonstante“ bezeichnet.

Mit zunehmender Dissoziation wächst die Molekülzahl des Systems; da man in der Bestimmung der Dampfdichte ein bequemes und genaues Mittel besitzt, um jene kennen zu lernen, so bietet die Untersuchung des Gleichgewichtszustandes hier keine Schwierigkeit. Betrachten wir der Einfachheit willen ein Gas, welches in zwei neue Moleküle sich dissoziiert, die einander gleich, wie bei der Dissoziation des Stickstoffdioxyds



oder verschieden sein können, wie es bei der Dissoziation des Phosphorpentachlorids in Chlor und Trichlorid



der Fall ist. Es sei  $\delta$  die Dampfdichte des unzersetzten Gases, wie sie sich aus seinem Molekulargewichte berechnet; bei vollständiger Dissoziation würde die Molekülzahl verdoppelt werden, die Dampfdichte also  $\frac{\delta}{2}$  betragen. Dann ist nach S. 406

$$1 + \alpha = \frac{\delta}{\Delta}; \quad \alpha = \frac{\delta - \Delta}{\Delta}.$$

Der Gesamtdruck  $P$  des Systems, bei welchem  $\Delta$  gemessen ist, setzt sich zusammen aus dem Drucke der unzersetzten Moleküle und demjenigen der Dissoziationsprodukte; bezeichnen wir jenen mit  $p$ , diesen mit  $p'$ , so ist nach Dalton's Gesetz

$$P = p + p'.$$

Da nun die Anzahl der unzersetzten Moleküle zur Anzahl der dissoziierten sich wie  $1 - \alpha$  zu  $2\alpha$  verhält, so ist

$$p = P \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} = P \left[ 2 \frac{\Delta}{\delta} - 1 \right]$$

$$p' = P \frac{2 \alpha}{1 + \alpha} = 2 P \left[ 1 - \frac{\Delta}{\delta} \right].$$

Das Gesetz der Massenwirkung liefert nun die Beziehung

$$p'^2 = K' p,$$

worin  $K'$  die Dissoziationskonstante bedeutet, oder nach Einsetzung der soeben für die Partialdrucke erhaltenen Ausdrücke ergibt sich für die Gleichung der Dissoziationsisotherme

$$\frac{4 [\delta - \Delta]^2 P}{[2 \Delta - \delta] \delta} = K', \dots \dots \dots (1)$$

woraus sich

$$\Delta = \delta + \frac{K''}{P} - \frac{K''}{P} \sqrt{1 + \frac{\delta P}{K''}} \dots \dots \dots (2)$$

berechnet, wenn wir

$$K'' = \frac{K' \delta}{4}$$

setzen. Die Dampfdichte eines im Dissoziationszustande befindlichen Gases ändert sich also (bei konstanter Temperatur) mit dem Drucke; bei sehr kleinem Drucke konvergiert sie gegen die untere, bei sehr großem gegen die obere Grenze der Dampfdichte.

**Dissoziation des Stickstoffdioxyds.** Die Dampfdichte des Stickstoffdioxyds ist von E. und L. N a t a n s o n <sup>1)</sup> gemessen und nach obiger Formel berechnet worden. Wenn auch kleine Abweichungen zwischen der theoretisch geforderten und experimentell gefundenen Dampfdichte nicht fehlen, so sind im großen und ganzen die Versuchsergebnisse doch als eine gute Bestätigung der Theorie anzusehen, wie z. B. folgende Tabelle zeigt ( $\delta = 3,18$ ):

$$t = 49,7^\circ$$

$P$	$K''$	$\Delta$ beob.	$\Delta$ ber.	$\alpha$
0 mm	—	—	1,590	1,000
26,80 „	422	1,663	1,670	0,930
93,75 „	459	1,788	1,783	0,789
182,69 „	497	1,894	1,906	0,690
261,37 „	515	1,963	1,984	0,630
497,75 „	475	2,144	2,148	0,493

Bei einer Temperatur von  $49,7^\circ$  und einem Drucke von 497,75 mm sind also unter 1000  $N_2O_4$ -Molekülen 493, d. h. rund die Hälfte dissoziiert.

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 24. 454 (1885) und 27. 606 (1886).

Mit zunehmender Temperatur wird bei gleichem Drucke der dissoziierte Bruchteil größer, eine bei der gasförmigen Dissoziation fast ausschließlich beobachtete Erscheinung; es wächst also der Dissoziationskoeffizient mit der Temperatur.

Die in der zweiten Kolumne obiger Tabelle verzeichnete Größe  $K''$  ist aus der oben abgeleiteten Gleichung (1)

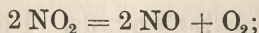
$$K'' = \frac{K' \delta}{4} = \frac{(\delta - \Delta)^2 P}{2 \Delta - \delta}$$

berechnet und sollte nach der Theorie konstant sein; wir sehen, daß sie großen, aber unregelmäßigen Schwankungen unterworfen ist, die sich, zumal wenn  $\Delta$  von  $\delta$  oder  $\frac{\delta}{2}$  nur wenig verschieden ist, schon aus kleinen Beobachtungsfehlern erklären. Berechnen wir aus dem Mittelwert

$$K'' = 474$$

umgekehrt  $\Delta$  aus Gleichung (2) vorigen Abschnitts, wie in der vorletzten Kolumne geschehen, so zeigt die innerhalb der Beobachtungsfehler liegende Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den gefundenen Werten der Dampfdichte, daß die Forderungen der Theorie hinreichend erfüllt sind.

Wie schon S. 407 erwähnt, färbt sich Stickstoffdioxyd mit zunehmender Dissoziation, weil die  $\text{NO}_2$ -Moleküle rotbraun, die  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Moleküle fast farblos sind; bei ca.  $500^\circ$  entfärbt sich das Gas wieder, und zwar infolge eines Zerfalles in Stickoxyd und Sauerstoff



von Richardson<sup>1)</sup> sind nach Dumas' Methode u. a. folgende Dampfdichten gemessen worden:

Temp.	Druck	$\Delta$	$\gamma$
130°	718,5	1,600	—
184°	754,6	1,551	0,050
279°	737,2	1,493	0,130
494°	742,5	1,240	0,565
620°	760,0	1,060	1,000

Bei  $620^\circ$  ist der Zerfall unter gewöhnlichem Druck bereits vollständig; der Bruchteil  $\gamma$  der zerfallenen Moleküle berechnet sich hier aus der Gleichung

$$\gamma = 2 \frac{1,590 - \Delta}{\Delta}.$$

**Einfluß indifferenten Gase.** Die Erfahrung hat in einer großen Anzahl Fälle gelehrt, daß der Dissoziationszustand eines

<sup>1)</sup> Journ. chem. soc. 51. 397 (1887).

Gases sich nicht ändert, wenn man bei konstant gehaltenem Volum eine andere indifferente (d. h. chemisch nicht einwirkende) Luftart hinzufügt. Auch dieses ist im besten Einklang mit der Gleichung der Dissoziationsisotherme, wenn man bedenkt, daß die Gegenwart einer fremden Luftart nach dem Dalton'schen Gesetze die Partialdrucke der reagierenden Bestandteile nicht beeinflußt. Es ist übrigens obiger Satz von außerordentlicher Wichtigkeit, welcher im hohen Maße die Uebersicht erleichtert, und der später auch thermodynamisch sich sicher wird begründen lassen.

Ganz anders liegt die Sache natürlich, wenn die Vermischung mit dem indifferenten Gase unter Volumzunahme erfolgt, letzteres also gleichsam als Verdünnungsmittel wirkt; dann wächst die Dissoziation, wie bei jeder Volumzunahme, unabhängig von der Natur der beigemengten Luftart. Untersucht man also ein im Dissoziationszustande befindliches Gas nach dem Luftverdrängungsverfahren (S. 291), so steigt die Dissoziation um so stärker an, je mehr die verdampfende Substanz durch die als Sperrflüssigkeit dienende Luftart verdünnt wird, und man erhält daher vom Grade der gegenseitigen Diffusion abhängige, d. h. ganz unregelmäßige Werte für die Dampfdichten. Von einem „dissoziierenden Einfluß“ fremder Gase zu sprechen, ist daher verkehrt und irreführend.

**Einfluß eines Ueberschusses der Dissoziationsprodukte.** Wohl aber läßt die Theorie einen Einfluß der Hinzufügung eines der Dissoziationsprodukte voraussehen. In der Tat, bringen wir z. B. in einen Raum, in dem sich ein bei der Dissoziation zwei verschiedenartige Moleküle lieferndes Gas mit seinen Dissoziationsprodukten ins Gleichgewicht gesetzt hat, also zwischen dem Partialdruck der nichtdissoziierten Moleküle  $p$  und demjenigen der beiden Dissoziationsprodukte, welcher für beide  $p'$  betragen möge, die Beziehung besteht

$$p'^2 = K' p,$$

eines der beiden Zersetzungsprodukte im Ueberschusse bis zum Partialdrucke  $p_0 + p'$  hinzu, so möge die Zunahme, die  $p$  erfährt,  $\pi$  betragen; dann sinkt der Partialdruck des anderen der beiden Zersetzungsprodukte auf  $(p' - \pi)$  und derjenige des ersteren wird  $p_0 + p' - \pi$  betragen. Zur Berechnung von  $\pi$  ergibt sich aus dem Gesetz der Massenwirkung die Gleichung

$$(p' - \pi) (p_0 + p' - \pi) = K' (p + \pi)$$

und bei Vergleich letzterer mit obenstehender Formel findet man, daß  $\pi$  stets einen positiven Wert besitzen muß. Beimengung eines der Zersetzungsprodukte bei konstanter gehaltenem Volumen drängt also die Dissoziation zurück. Es ist dies eine außerordentlich wichtige Erscheinung; wir werden von dieser Regel noch wiederholt Anwendung zu machen haben.

So geht z. B. die Dissoziation des Phosphorpentachlorids zurück, wenn Phosphortrichlorid im Ueberschuß zugegen ist<sup>1)</sup>. Die Bestimmung

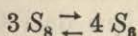
<sup>1)</sup> Würtz, Compt. rend. 76. 60 (1873).

der Dampfdichte von Salmiak nach dem Luftverdrängungsverfahren liefert höhere Werte, wenn Ammoniakgas oder Chlorwasserstoff als Sperrflüssigkeit dient<sup>1)</sup>.

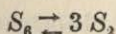
Geschieht die Beimengung des Dissoziationsproduktes unter Volumzunahme, wirkt es also gleichzeitig als *Verdünnungsmittel*, so bewirkt dieser Umstand für sich eine *Zunahme* der Dissoziation; je nach den speziellen Verhältnissen kann dann in summa eine Zu- oder Abnahme erfolgen. Würde man z. B. einem beliebigen Volum gasförmigen Phosphorpentachlorids ein zweites, ebenfalls beliebiges Volum von Chlor (oder Phosphortrichlorid) beimengen, so daß das entstandene Gemisch gerade die Summe beider Volumina ausfüllt, so bliebe der Dissoziationszustand, wie leicht abzuleiten, ungeändert, wenn der Druck des beigemengten Chlors ebenso groß ist, wie sein Partialdruck im Pentachlorid.

**Häufigkeit der Dissoziationserscheinungen.** Die Dissoziationserscheinungen sind viel häufiger, als man anfänglich annahm, und es ist kaum einem Zweifel unterworfen, daß man unter geeigneten Bedingungen der Temperatur und des Druckes nicht nur alle chemischen Verbindungen, sondern auch die mehratomigen Moleküle der Elemente in einen Zustand weitgehenden Zerfalls bringen kann. So spaltet sich das zweiatomige Jodmolekül bei hoher Temperatur und geringem Druck in die beiden Atome, ebenso  $Br_2$ ,  $Cl_2$ ,  $S_2$ , und dasselbe wird zweifellos auch bei den anderen zweiatomigen Gasen, wie Sauerstoff, Stickstoff usw., der Fall sein, wenn auch hier bis gegen  $3000^\circ$  bei den Messungen von Pier und Bjerrum (S. 53) ein derartiger Zerfall noch nicht sicher zu konstatieren war.

Eigentümlich verhält sich der Schwefel, dessen Dampfdichte unter Atmosphärendruck von H. Biltz<sup>2)</sup>, von Biltz und Preuner<sup>3)</sup> und besonders eingehend von Preuner und Schupp<sup>4)</sup> bei einer Anzahl von Temperaturen (von  $300$  bis  $850^\circ$ ) untersucht worden ist; sie nahm mit der Temperatur stark ab und lieferte erst bei hoher Temperatur auf die Formel  $S_8$  stimmende Werte. Wahrscheinlich läßt sich dies Verhalten dahin erklären, daß bei der Verdampfung des Schwefels zunächst Moleküle der Größe  $S_8$  entstehen, die aber teilweise im Sinne der Gleichung



sich dissoziieren, und daß gleichzeitig die  $S_6$ -Moleküle im Sinne der Gleichung



weiterhin sich spalten; im allgemeinen besteht der Schwefeldampf also aus drei Molekülgattungen,  $S_8$ ,  $S_6$ ,  $S_2$ , von denen die letzte auf Kosten der beiden ersteren mit abnehmendem Druck oder zunehmender Temperatur immer mehr anwächst.

<sup>1)</sup> Neuberger, Ber. deutsch. chem. Ges. 24. 2543 (1891).

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 2. 920 (1888).

<sup>3)</sup> Ibid. 39. 323 (1902).

<sup>4)</sup> Ibid. 68. 129 (1909).

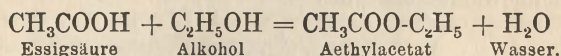


Der Schwefel bildet also ein Beispiel für „stufenweise Dissoziation“. — Bei Temperaturen von 1900 bis 2000° konnte Verfasser mittels des S. 295 beschriebenen Apparates eine Dissoziation des S<sub>2</sub>-Moleküls in die Atome bis zum Betrage von etwa 45 % nachweisen.

Weitere Methoden und Ergebnisse über Dissoziation und chemisches Gleichgewicht in Gasen überhaupt werden wir im vierten Buche besprechen.

**Gleichgewicht in homogenen flüssigen Systemen. Die Esterbildung.** Die Abhängigkeit des Gleichgewichts vom Massenverhältnis der reagierenden Substanzen ist bei flüssigen Systemen die gleiche wie bei Gasen; nur hat man hier nicht mit dem Partialdrucke, sondern mit der Konzentration der reagierenden Stoffe zu rechnen, worunter wir stets die im Liter enthaltene Anzahl von g-Molekülen verstehen wollen. Die Zahl der untersuchten speziellen Fälle ist hier viel größer, was teilweise auf Rechnung des Umstandes zu setzen ist, daß die Untersuchung eines chemischen Gleichgewicht aus mancherlei Gründen bei einem flüssigen Systeme geringere Schwierigkeiten bietet, als bei einem gasförmigen, was aber besonders aus der großen Wichtigkeit sich erklärt, welche gerade die in flüssigen Systemen vor sich gehenden Umsetzungen für den Haushalt der Natur sowohl wie für das Laboratorium besitzen.

Wir beginnen mit der Esterbildung, einer Reaktion, auf die oben (S. 513) schon kurz hingewiesen wurde und deren eingehendes Studium durch Berthelot und Péan de St. Gilles<sup>1)</sup> in hohem Grade aufklärend für den Begriff des chemischen Gleichgewichts gewirkt hat. Bringt man eine beliebige organische Säure (z. B. Essigsäure) mit einem beliebigen Alkohol (z. B. Aethylalkohol) zusammen, so bildet sich Wasser und der betreffende Ester, welcher durch Kombination des positiven Bestandteils des Alkohols und des negativen der Säure entsteht:



Diese Reaktion, welche mit der Neutralisation einer Säure durch eine Basis vergleichbar ist, geht bei gewöhnlicher Temperatur äußerst träge und langsam vor sich; es vergehen viele Tage, ehe der Gleichgewichtszustand sich annähernd eingestellt hat und die Reaktion zum Stillstande gelangt. Erhitzt man das flüssige System auf ca. 150° im geschlossenen Glasrohre, so stellt sich das Gleichgewicht bereits nach einigen Stunden her. Die Reaktion geht nie vollständig, d. h. bis zum völligen Aufbrauch eines der reagierenden Bestandteile, vor sich, sondern von den vier reagierenden Stoffen ist im Gleichgewicht jeder zugegen. Wie weit die Reaktion in jedem Augenblick vor sich gegangen ist, läßt sich leicht durch Titration der noch vorhandenen, bzw. gebildeten Essigsäure ermitteln, weil während Ausführung dieser Operation wegen der Trägheit der Reaktion bei Zimmertemperatur keine merkliche Verschiebung des augenblicklichen Zustandes zu befürchten ist.

Läßt man äquivalente Mengen aufeinander einwirken, bringt man

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. 65 u. 66 (1862); 68 (1863).

also entweder 1 Mol Essigsäure (60 g) und 1 Mol Alkohol (46 g) oder 1 Mol Aethylacetat (88 g) und 1 Mol Wasser (18 g) zusammen, so bildet sich nach hinreichend langer Zeit in beiden Fällen ein homogenes System von der identischen Zusammensetzung

$$\frac{1}{3} \text{ Mol Essigsäure} + \frac{1}{3} \text{ Mol Alkohol} + \frac{2}{3} \text{ Mol Wasser} + \frac{2}{3} \text{ Mol Ester}$$

und dieses Mengenverhältnis blieb konstant, auch als man 17 Jahre wartete. Uebrigens ändert sich dasselbe auch nur äußerst wenig mit der Temperatur, wovon der Grund erst später (Buch IV) mitgeteilt werden kann.

Bezeichnet  $v$  das Volum obigen Reaktionsgemisches und seien 1 Mol Essigsäure mit  $m$  Molen Alkohol und  $n$  Molen Wasser (oder Ester, was für die Form der Gleichung unwesentlich ist) zusammengemischt, so muß im Gleichgewichtszustande, wenn  $x$  die umgesetzte Anzahl Mole Alkohol (und natürlich auch Essigsäure) bedeutet, die Beziehung bestehen

$$k \frac{(1-x)(m-x)}{v^2} = k' \frac{(n+x)x}{v^2};$$

darin entspricht  $k$  der Geschwindigkeit, mit welcher sich der Alkohol und die Säure, und  $k'$  derjenigen, mit welcher sich der Ester und das Wasser miteinander verbinden. Der beiden Seiten der Gleichung gemeinsame Nenner kann fortgelassen werden.

In obigem speziellen Falle war  $m = 1$ ,  $n = 0$  und  $x = \frac{2}{3}$ ; es wird also

$$\frac{k}{9} = \frac{4k'}{9}$$

oder die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{k}{k'} = 4.$$

Führt man diesen Wert in die allgemeine Gleichung ein und löst nach  $x$  auf, so erhält man für die gebildete Estermenge

$$x = \frac{1}{6} \left( 4(m+1) + n - \sqrt{16(m^2 - m + 1) + 8n(m+1) + n^2} \right).$$

Für  $n = 0$  vereinfacht sich

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

Die Gleichungen bestätigen sich befriedigend an der Erfahrung, wie Guldberg und Waage nachwies. Als Berthelot und Péan de St. Gilles z. B. auf 1 Mol Säure die nachstehenden  $m$  Mole Alkohol einwirken ließen, fanden sie die gebildeten Estermengen  $x$  (s. Tabelle S. 531).

Ebenso gute Uebereinstimmung liefert die Berechnung bei beliebigem Zusatze von Wasser oder Ester. Daß sich die scheinbar so komplizierten

$m$	$x$ beob.	$x$ ber.
0,05	0,05	0,049
0,18	0,171	0,171
0,33	0,293	0,311
0,50	0,414	0,423
[1,00	0,667	0,667]
2,00	0,858	0,845
8,00	0,966	0,945

Verhältnisse, auf welche Berthelot und Péan de St. Gilles bei ihren Experimentaluntersuchungen stießen, in so einfache Formeln kleiden lassen, bedeutet einen großen und unzweifelhaften Erfolg des Gesetzes der Massenwirkung.

Man sieht ferner, daß bei Einwirkung von viel Essigsäure auf wenig Alkohol oder von viel Alkohol auf wenig Säure die Esterbildung fast vollständig wird, und umgekehrt zersetzt sich bei Einwirkung von viel Wasser auf wenig Ester der letztere fast vollständig. Je nach dem Mengenverhältnis kann man also die Reaktion im einen oder anderen Sinne beliebig weit fortschreiten lassen.

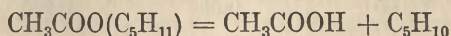
Es muß allerdings zu dem Vorstehenden betont werden, daß strenggenommen das Gesetz der chemischen Massenwirkung nicht für beliebige Gemische, sondern nur für verdünnte Lösungen gilt, wie wir bei der thermodynamischen Ableitung dieses Gesetzes im dritten Kapitel des letzten Buches werden zeigen können. Wohl aber müssen die obigen Formeln streng für die Gasphase gelten, die mit den betreffenden Gemischen im Gleichgewicht sich befindet, und wir erkennen so leicht, daß auch für beliebige Gemische die erwähnten Formeln gelten müssen, wenn der Dampfdruck jeder einzelnen Komponente ihrer Konzentration proportional ist. Es ist also anzunehmen, daß bei den oben besprochenen Gemischen diese Bedingung nahe erfüllt ist.

**Einfluß der Natur der reagierenden Bestandteile.** Nachdem es, wie soeben gezeigt, gelungen ist, die Einwirkung von Säuren auf Alkohole in Maß und Zahl auszudrücken, erhebt sich die Frage, wie die Reaktionsfähigkeit von der Natur der betreffenden Säure und des betreffenden Alkohols abhängt. Es ist das Verdienst Menschutkins<sup>1)</sup>, dies Problem in weitem Umfange in Angriff genommen zu haben; er bestimmte die Grenze der Esterbildung beim Zusammenbringen äquimolekularer Mengen der verschiedensten Alkohole und Säuren, und stellte gleichzeitig über die Geschwindigkeit, mit welcher der Grenzzustand erreicht wurde, wenigstens orientierende Versuche an. Von den zahlreichen Einzelheiten seiner Ergebnisse sei hier nur angedeutet, daß (im allgemeinen wenigstens) in homologen Reihen die Mengen gebildeten Esters mit dem Molekulargewichte ansteigen, und daß bei Anwendung der gleichen Säure sekundäre Alkohole weniger Ester als primäre, tertiäre weniger als sekundäre liefern.

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [5] 20. 229 (1880); 23. 14 (1881); 30. 81 (1883).

Zwischen der Grenze der Esterbildung und der Geschwindigkeit, mit der sie erreicht wurde, war kein einfacher Zusammenhang erkennbar.

**Dissoziation der Ester.** Wie *Menschutkin* bei seinen Forschungen beobachtete, zerfällt bei Anwendung tertiärer Alkohole der gebildete Ester in Säure und Kohlenwasserstoff. Diese Reaktion wurde späterhin von *Konowalow*<sup>1)</sup> untersucht, der auf Amylen Säuren einwirken ließ; dabei stellte es sich heraus, daß es sich hier um eine Dissoziationserscheinung handelt, die nach dem Schema z. B.



verläuft. Doch geht die Reaktion mit merklicher Geschwindigkeit nur bei Gegenwart genügender Menge freier Säure vor sich; reiner Ester ist für sich sogar bei höherer Temperatur recht beständig, und erst Zusatz von Säure bewirkt die Dissoziation, die dann bis zu einer bestimmten Grenze fortschreitet. Die gleiche Grenze erreicht man, wenn man von freiem Amylen und freier Säure ausgeht. Wir stoßen hier zum ersten Male auf „katalytische Wirkungen“, d. h. auf den Fall, daß Gegenwart gewisser Stoffe den Verlauf einer Reaktion, die auch ohne sie stattfinden könnte, stark beschleunigt. Was die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes anlangt, so habe ich diesen Punkt in Gemeinschaft mit *Hohmann*<sup>2)</sup> in weiterem Umfange zu prüfen gesucht, wobei sich durchaus die erwarteten einfachen Verhältnisse ergaben. Bringt man auf 1 Mol Säure  $\alpha$  Mol Amylen, so verlangt das Gesetz der Massenwirkung

$$\frac{(\alpha - x)(1 - x)}{xV} = K,$$

worin  $x$  den gebildeten Ester,  $V$  das Volum des Reaktionsgemisches und  $K$  den Gleichgewichtskoeffizienten bedeutet. Die Zahlen der nachfolgenden Tabelle wurden in der Weise erhalten, daß Amylen und Trichloressigsäure in zugeschmolzenen Glasröhren hinreichend lange Zeit (einige Stunden bis Tage) auf 100° erhalten wurden; die gebildete Estermenge wurde an der Abnahme des Säuretitors erkannt.

$\alpha$	$V$	$x$ gef.	$K$	$x$ ber.
2,15	361	0,762	0,00120	0,762
4,12	595	0,814	0,00127	0,821
4,48	638	0,820	0,00126	0,826
6,63	894	0,838	0,00125	0,844
6,80	915	0,839	0,00126	0,845
7,13	954	0,855	0,00112	0,846
7,67	1018	0,855	0,00113	0,848
9,12	1190	0,857	0,00111	0,852
9,51	1237	0,863	0,00111	0,853
14,15	1787	0,873	0,00107	0,861

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 1. 63 (1887); 2. 6. 380 (1888).

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 11. 352 (1893).

Setzt man  $K = 0,001205$  und berechnet mit Hilfe dieses Mittelwertes  $x$  aus der obenstehenden Gleichung, deren Auflösung

$$x = \frac{1}{2} \left( 1 + a + K V - \sqrt{(1 + a + K V)^2 - 4 a} \right)$$

liefert, so ergeben sich die in der letzten Kolonne verzeichneten Zahlen, die mit der Beobachtung hinreichend übereinstimmen.

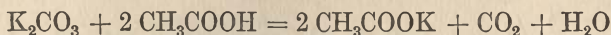
Wie man sieht, bildet sich nur unwesentlich mehr Ester, ob man 4 oder 14 Mole Amylen zu 1 Mol Säure hinzugefügt. Bei oberflächlicher Betrachtung könnte man meinen, daß man durch hinreichenden Ueberschuß von Amylen die Esterbildung beliebig weit treiben kann, ebenso wie man durch Ueberschuß von Alkohol eine Säure vollständig esterifizieren kann (S. 531). Dies ist aber nicht der Fall; die Esterbildung aus Amylen und Säure ist insofern verschieden von der aus Alkohol und Säure, als im ersten Falle nur eine Molekülart, nämlich der Ester, im letzteren zwei, nämlich Ester und Wasser, sich bilden. In der Gleichgewichtsformel für die erste Reaktion fällt demgemäß das Volumen des Reaktionsgemisches nicht heraus, wie im zweiten Falle, woraus das verschiedene Verhalten folgt. Theoretisch könnte man sogar unendliche Mengen von Amylen zu einer bestimmten Menge Trichloressigsäure hinzufügen, ohne daß sich mehr als 88 % der Säure esterifizierten; in Wirklichkeit freilich wird die Säure infolge von schwer zu beseitigenden Verunreinigungen des Amylens bald aufgebraucht.

**Gleichgewicht in Lösungen.** Wenn von den zu einem homogenen flüssigen Gemische vereinigten Stoffen einer in großem Ueberschuß vorhanden ist, so haben wir eine Lösung vor uns; die ganz außerordentliche Wichtigkeit, welche besonders die in wässriger Lösung verlaufenden Reaktionen sowohl in der Natur, speziell im pflanzlichen und tierischen Organismus, wie bei den analytischen Operationen des Chemikers besitzen, rechtfertigt eine besondere und eingehende Besprechung des Gleichgewichts, der sich zwischen reaktionsfähigen und in Lösung befindlichen Stoffen herstellt.

Wir wollen zunächst solche Fälle betrachten, bei denen das Lösungsmittel sich indifferent verhält, bei denen also unter den reagierenden Molekülarten nicht diejenigen sich befinden, welche in großem Ueberschuß vorhanden sind, d. h. das Lösungsmittel bilden. Es wird sich übrigens später zeigen, daß eine eventuelle Beteiligung des Lösungsmittels an der Reaktion für die Form der Gleichgewichtsbedingungen unwesentlich ist.

Es bot anfänglich große Schwierigkeiten, einen Einblick in den Gleichgewichtszustand zu erhalten, wie er sich in Lösungen herstellt. Die Methode, welche man bei der Untersuchung über die Einwirkung von Jod auf Wasserstoff, von Essigsäure auf Alkohol usw. anwenden konnte und die auf der direkten analytischen Bestimmung einer der an der Reaktion sich beteiligenden Molekülarten beruhte, versagt hier gewöhnlich, weil der Gleichgewichtszustand nach Entfernung einer der reagierenden

Molekül-gattungen sich zu schnell verschiebt. Wollte man etwa bei der in wässriger Lösung sich abspielenden Reaktion



den Gleichgewichtszustand, welcher sich zwischen den reagierenden Stoffen herstellt, in der Weise ermitteln, daß man die freigewordene Kohlensäure durch einen Luftstrom zu entfernen und so analytisch zu bestimmen suchte, so würde man durchaus falsche Resultate erhalten, weil während dieser Manipulation sich sofort das Gleichgewicht im Sinne der Gleichung von links nach rechts verschieben würde.

Man war also fast ausschließlich auf physikalische Bestimmungsmethoden angewiesen, die man ähnlich, wie die Dampfdichtebestimmung bei gasförmigen Systemen, vornehmen kann, ohne die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches zu ändern; allein in den Besitz einer Methode von so allgemeiner Anwendbarkeit für Lösungen, wie eben die Dampfdichtebestimmung bei Gasgemischen, ist man erst ziemlich spät gelangt. Man mußte sich früher damit behelfen, im gegebenen Falle aus gewissen physikalischen Eigenschaften der Lösung, wie optischem Drehungsvermögen, Wärmeentwicklung bei ihrer Herstellung, spezifischem Gewicht, Lichtbrechung, Lichtabsorption und Farbe u. dgl., auf die Zusammensetzung des Systems zu schließen, nachdem man durch Vorversuche über die Abhängigkeit der betreffenden Eigenschaft von der Zusammensetzung des Systems, so gut als es eben ging, sich orientiert hatte.

**Verteilung von Salzsäure zwischen Alkaloiden.** Als ein Beispiel einer derartigen, mit großem experimentellen Geschick und bedeutender theoretischer Ausbeute durchgeführten Untersuchung wollen wir die Resultate einer von J. H. Jellet<sup>1)</sup> über die Verteilung von Salzsäure zwischen Alkaloiden in alkoholischer Lösung mitgeteilten Arbeit besprechen. Wie es scheint, ist der Autor gelegentlich dieser Untersuchung, wenn auch zeitlich später als Guldberg und Waage, so doch selbständig zu einer richtigen Formulierung und Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung gelangt.

Die Frage, welche der Autor zu lösen suchte, war folgende. Die Alkaloide, wie Chinin und Kodein, addieren in alkoholischer Lösung ein Molekül Salzsäure. Wie verteilt sich diese nun aber, wenn in der Lösung beide Alkaloide zugegen sind, die vorhandene Salzsäure aber nicht ausreicht, um die Gesamtmenge von Alkaloid zu sättigen? Die physikalische Eigenschaft, welche zur Aufklärung über den Molekularzustand der reagierenden Stoffe im Gleichgewichte herangezogen wurde, war das optische Drehungsvermögen der Lösungen dieser Substanzen. Dasselbe beträgt für in Alkohol gelöstes Chinin 2,97, für Kodein 2,63; durch Addition der äquimolekularen Menge Salzsäure steigt es auf das 1,344- bzw. auf das 1,909fache. Da diese Stoffe außerdem in gemeinschaftlicher Lösung ihr Drehungsvermögen gegenseitig nicht beeinflussen,

<sup>1)</sup> Transactions of the Irish Acad. 25. 371 (1875). — Ostwalds Klassiker Nr. 163.

außers wenn sie gleichzeitig chemisch aufeinander wirken, so kann man aus dem Drehungsvermögen der Lösung offenbar einen Schluß auf die gegenseitige Einwirkung der gelösten Stoffe ziehen. Mögen in einem bestimmten Volum  $v$  der Lösung zu  $a_1$  Molekülen Chinin (Ch) und  $a_2$  Molekülen Kodein (Cod)  $n$  Moleküle HCl gefügt werden. Wenn sich dann  $x$  Moleküle salzsaures Chinin (ChHCl) und demgemäß  $n - x$  Moleküle salzsaures Kodein (CodHCl) bilden, so wird die beobachtete Drehung  $\alpha$  der Polarisationssebene des Lichtes

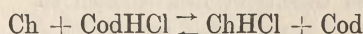
$$\alpha = (a_1 - x) D_{\text{Ch}} + (a_2 - [n - x]) D_{\text{Cod}} + x D_{\text{ChHCl}} + (n - x) D_{\text{CodHCl}}$$

betragen. Die Größen  $D$  bedeuten in dieser Formel die molekulare Drehungsvermögen der als Index beigesetzten Verbindung. Mittels obiger Gleichung läßt sich  $x$  in lauter der Messung direkt zugänglichen Größen ausdrücken.

Die Beobachtungen ergaben:

$a_1$	$a_2$	$n$	$x$	$\frac{(a_2 - [n - x]) x}{(a_1 - x) (n - x)}$
100	104	70,7	42,7	1,91
100	104	91,9	55	2,08
100	104	112,4	66	2,10
100	104	130,3	73	2,02
			Mittel	2,03

Der Reaktionsgleichung

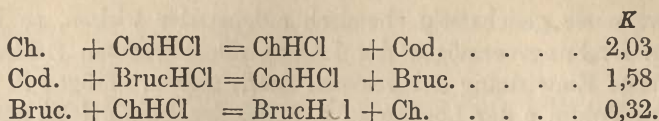


entspricht die Gleichgewichtsformel

$$K = \frac{(a_2 - [n - x]) x}{(a_1 - x) (n - x)},$$

da ja die aktiven Massen der vier in der Reaktionsformel vorkommenden Molekül gattungen  $\frac{a_1 - x}{v}$ ,  $\frac{n - x}{v}$ ,  $\frac{x}{v}$ ,  $\frac{a_2 - (n - x)}{v}$  betragen. Das Volum  $v$  der Lösung fällt heraus, d. h. der Gleichgewichtszustand ändert sich nicht, wenn man durch Hinzufügen des Lösungsmittels (Alkohol) das Volumen vergrößert. Tatsächlich ergab sich bei allen obigen Gemischen der beobachtete Drehungswinkel der Konzentration proportional, was nur der Fall sein kann, wenn bei der Verdünnung der Gleichgewichtszustand ungeändert bleibt.

Der Gleichgewichtskoeffizient  $K$  ist in der letzten Kolonne berechnet und ergibt sich, so gut als es die nicht unbeträchtlichen Beobachtungsfehler gestatten, konstant. In gleicher Weise wurde die Verteilung von Salzsäure zwischen Kodein und Brucin (Drehungsvermögen = 1,66, welches durch Neutralisation mittels HCl auf das 1,291fache stieg) und zwischen Brucin und Chinin untersucht. Es ergaben sich so für die verschiedenen Reaktionen folgende Gleichgewichtskonstanten:



Aus der Theorie können wir noch eine eigentümliche Relation ableiten, welche zwischen den drei Gleichgewichtskonstanten bestehen muß und gleichzeitig zu einem tieferen Einblick in den Mechanismus obiger und verwandter Reaktionen führt. Die Salzsäure wird von den Alkaloiden zwar sehr nahe, aber nicht absolut vollständig gebunden werden, vielmehr wird eine wenn auch nur geringfügige Menge in Freiheit bleiben; dies besagt nichts anderes, als daß die salzsauren Alkaloide wenigstens spurenweise in freies Alkaloid und Salzsäure dissoziiert sind. Bedeute nun  $K_1$  die Dissoziationskonstante des salzsauren Chinins und  $K_2$  diejenige des salzsauren Kodeins, und sei die (sehr kleine) Menge Salzsäure  $\epsilon$  in Freiheit geblieben, so muß nach den für die Gase ermittelten Dissoziationsgesetzen, welche nach dem Gesetze der Massenwirkung natürlich auch für in Lösung befindliche Stoffe Gültigkeit besitzen,

$$x \vee K_1 = \epsilon (a_1 - x)$$

und

$$(n - x) \vee K_2 = \epsilon (a_2 - [n - x])$$

sein. Durch Division erhalten wir

$$\frac{(a_2 - [n - x]) x}{(a_1 - x)(n - x)} = K = \frac{K_2}{K_1},$$

d. h. die Gleichgewichtskonstante ist gleich dem Verhältnis der Dissoziationskonstanten der beiden Verbindungen, zwischen denen die Salzsäure sich verteilt. Es ist also das salzsaure Kodein unter gleichen Bedingungen 2,03mal so stark dissoziiert wie das salzsaure Chinin. Dieselbe Beziehung gilt nun auch für die beiden anderen Reaktionen; bezeichnen wir die Dissoziationskonstante des salzsauren Brucins mit  $K_3$ , so ergibt sich das Produkt der drei Gleichgewichtskonstanten zu

$$\frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{K_3}{K_2} \cdot \frac{K_1}{K_3} = 1.$$

Tatsächlich finden wir

$$2,03 \times 1,58 \times 0,32 = 1,026.$$

Zu diesem Resultate gelangte bereits J e l l e t auf einem etwas verschiedenen Wege.

In derselben Weise, wie oben beschrieben, kann man offenbar in allen Fällen, in denen die Salze der optisch aktiven Base ein anderes Drehungsvermögen besitzen, als diese selber, das chemische Gleichgewicht auch dann untersuchen, wenn die hinzugesetzte zweite Base optisch inaktiv ist. Es ist dies eine gute Methode, um die Stärken beliebiger Basen miteinander zu vergleichen, wie S k r a u p (Monatsh. f. Chem. 15. 775 [1895]) gezeigt hat.

**Dissoziation in Lösungen.** Zur Untersuchung des Gleichgewichtszustandes, wenn es sich um eine Reaktion handelt, die mit einer Veränderung der Molekülzahl verknüpft ist, wie z. B. um eine Dissoziation, kann man sich ganz allgemein einer Methode bedienen, die dasselbe leistet, wie die Bestimmung der Dampfdichte eines gasförmigen Systems. Die Gefrierpunkts-, Dampfdruck- und Löslichkeitserniedrigungen, welche ein Lösungsmittel durch Zusatz gelöster Substanzen erfährt, sind ja direkt der Molekülzahl der gelösten Substanz proportional, wie die neuere Theorie der Lösungen ergeben hat, und man kann also durch Bestimmung einer dieser Größen ganz allgemein sich über den Gleichgewichtszustand bei



Reaktionen unterrichten, deren Fortgang mit einer Veränderung der Molekülzahl verbunden ist. Diese Methode hat nun in der Tat uns bereits ziemlich ausgedehnte Kenntnisse über die Dissoziationserscheinungen in Lösungen verschafft; leider reicht sie nicht in allen Fällen im Punkte der Genauigkeit aus, weil bei sehr kleinen Konzentrationen die Messungen unsicher sind und bei größeren infolge Ungenauigkeit der Gasgesetze die Rechnung nur annähernd stimmen kann.

Auf einem indirekten Wege, nämlich durch die Untersuchung der Verteilung von Säuren zwischen Wasser und Benzol oder Chloroform, konnte ich<sup>1)</sup> (vgl. auch weiter unten) jedoch nachweisen, daß die Gleichung der Dissoziationsisotherme für den Zerfall der Doppelmoleküle in einfache in weitem Umfange gültig ist; bezeichnet  $c$  die Konzentration der Doppelmoleküle der Säure,  $c_1$  diejenige der normalen, so folgt

$$Kc = c_1^2 \text{ oder } KV(1 - \alpha) = 4\alpha^2,$$

wenn  $\alpha$  den Dissoziationsgrad und  $V$  das Volum der Lösung bedeutet, das 2 Mole der Säure gelöst enthält.

Die obige Formel, von der späterhin häufige Anwendung zu machen sein wird, vereinfacht sich erheblich, wenn die betreffende Substanz entweder sehr weitgehend oder nur sehr wenig dissoziiert ist. Im ersten Falle ist  $\alpha$  nahe konstant gleich 1 und es wird

$$V(1 - \alpha) = \text{konst.},$$

d. h. die Konzentration der nichtdissoziierten Moleküle  $\left(= \frac{1 - \alpha}{V}\right)$  ist bei weitgehender Dissoziation dem Quadrat der Gesamtkonzentration  $\left(= \frac{1}{V^2}\right)$  proportional.

Im zweiten Falle ist  $\alpha$  klein gegen 1 und somit wird

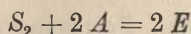
$$\frac{\alpha^2}{V} = \text{konst.},$$

d. h. die Konzentration der dissoziierten Moleküle  $\left(\frac{\alpha}{V}\right)$  ist bei geringfügiger Dissoziation der Quadratwurzel aus der Gesamtkonzentration  $\left(= \frac{1}{\sqrt{V}}\right)$  proportional.

Diese einfachen Sätze erleichtern häufig die Uebersicht in hohem Grade.

**Esterbildung in Benzol.** Die S. 532 besprochene Reaktion der Esterbildung aus Amylen und Säure wurde auch messend verfolgt, als die reagierenden Stoffe in Benzol gelöst waren. Bei nicht zu kleinen Konzentrationen ist unter diesen Bedingungen die Säure bimolekular, d. h. die Reaktion geht hier nach dem Schema

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 8. 110 (1891).



vor sich, wenn  $S_2$  das Doppelmolekül der Säure,  $A$  und  $E$  Amylen und Ester bedeuten. Demgemäß verlangt das Massenwirkungsgesetz hier nicht wie früher

$$\frac{(1-x)(a-x)}{xV} = K,$$

sondern es muß der Ausdruck

$$\frac{(1-x)(a-x)^2}{x^2V}$$

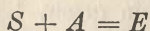
oder

$$\frac{a-x}{x} \sqrt{\frac{1-x}{V}} = K'$$

konstant sein. Die nachfolgende Tabelle enthält einige mit Trichloroessigsäure bei 100° erhaltene Versuchsergebnisse, wobei  $V$  dasjenige Volumen des Reaktionsgemisches in Litern bedeutet, das 2 Äquivalente Säure enthält.

$a$	$V$	$x$	$K$	$K'$
0,481	3,00	0,181	0,453	0,87
0,963	4,00	0,298	0,392	0,94
0,481	7,77	0,135	0,282	0,85
0,963	13,54	0,197	0,230	0,94

Tatsächlich ist im Sinne der Theorie nur  $K'$  (bis auf Versuchsfehler) konstant. Es sei noch bemerkt, daß wenn man auf die Reaktion



das Massenwirkungsgesetz anwenden will, dann die aktive Masse der Säure offenbar  $\alpha \frac{1-x}{V}$  beträgt, wenn wir mit  $\alpha$  den Dissoziationsgrad der bimolekularen Säure bezeichnen; es müßte also

$$\alpha \frac{(1-x)(a-x)}{xV}$$

konstant sein; nun ist aber nach der Gleichung der Dissoziationsisotherme (S. 537)

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} \frac{1-x}{V}$$

konstant oder, da bei geringer Dissoziation  $\alpha$  klein gegen 1 ist, so ist  $\alpha$  dem Ausdruck  $\sqrt{\frac{1-x}{V}}$ , d. h. der Quadratwurzel aus der Säurekonzentration umgekehrt proportional und so finden wir auch auf diesem Wege, daß der oben mit  $K'$  bezeichnete Ausdruck konstant sein muß.

Die Forderungen des Massenwirkungsgesetzes sind also durchaus eindeutig, wie man auch den Vorgang der Reaktion auffaßt.

**Nachweis chemischer Einwirkung aus dem osmotischen Druck von Lösungen.** Genau wie wir nach dem Obigen durch Messung des osmotischen Druckes (oder der damit proportionalen Größen, wie Gefrierpunktserniedrigung usw.) die Frage entscheiden können, ob eine Substanz in Lösung dissoziiert ist oder nicht, so können wir umgekehrt auch auf gleichem Wege konstatieren, ob bei der Auflösung zweier oder mehrerer verschiedener Stoffe eine chemische Reaktion stattgefunden hat, die zu einer Aenderung der gelösten Molekülzahl geführt hat. Wenn im Gemisch jede der zugesetzten Substanzen den Gefrierpunkt so erniedrigt, als ob die anderen nicht zugegen wären, so hat keine derartige Reaktion stattgefunden, wohl aber im entgegengesetzten Falle.

Als Beispiel einer Anwendung dieser Methode sei erwähnt, daß nach den Messungen von H. C. Jones<sup>1)</sup> Wasser und Alkohol den Gefrierpunkt von Essigsäure im Gemisch so stark erniedrigen, als ob sie einzeln zugegen wären, oder daß mit anderen Worten die gemessene Gefrierpunktserniedrigung gleich der Summe der Erniedrigungen ist, die Wasser und Alkohol allein hervorbringen. Eine Bildung von Alkoholhydraten findet also unter diesen Bedingungen nicht statt. Wohl aber beeinflussen Wasser und Schwefelsäure ihre Gefrierpunktserniedrigungen in dem Sinne, daß sie im Gemisch kleiner ausfallen, als wenn beide Stoffe allein in Lösung sind. Die hier gewonnenen Ergebnisse waren so zu deuten, daß bei erheblichem Ueberschuß an Wasser das Hydrat  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , andernfalls aber  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sich bildet, daß aber in verdünnten Lösungen auch dies letztere Hydrat teilweise in Wasser und Schwefelsäure durch die dissoziierende Kraft (s. nächster Absatz) des Lösungsmittels (Essigsäure) gespalten wird.

**Einfluß des Lösungsmittels.** Viele Versuche führten zu der im höchsten Maße zu beachtenden Erfahrung, daß auf den Molekularzustand gelöster Stoffe die Natur des Lösungsmittels vom allergrößten Einflusse ist. So besitzen die organischen Säuren, welche in Benzollösung bei nicht allzu geringen Konzentrationen Doppelmoleküle bilden, in Aether, Aethylacetat, Eisessig u. dgl. normale Molekulargröße; in wässriger Lösung wiederum sind sie mehr oder weniger stark elektrolytisch dissoziiert, und ähnlich in anderen Fällen. Es hat sich nun im großen und ganzen ergeben, daß man die verschiedenen Lösungsmittel bezüglich ihrer „dissoziierenden Kraft“ (Beckmann) in eine Reihe ordnen kann. Oben steht das Wasser, welches die Fähigkeit besitzt, viele gelöste Substanzen in ihre Ionen zu zerspalten, andere wenigstens bis zu der normalen Molekulargröße aufzulösen. Die erstere Eigenschaft besitzen

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 13. 419 (1894).

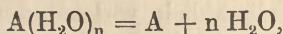
Lösungsmittel wie die Alkohole, Phenole, Ester und Aether sowie das Aceton jedenfalls nur in geringem Maße; hingegen kommt den in ihnen gelösten Stoffen bei nicht zu hohen Konzentrationen das normale Molekulargewicht zu. In Anethol, Azobenzol, Paratoluidin, welche den Uebergang von der vorstehenden zu der folgenden Gruppe bilden, und noch mehr in den Kohlenwasserstoffen (Benzol, Naphthalin, Diphenylmethan, Diphenyl), Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aethylenbromid u. dgl. besitzen viele gelöste Substanzen, wie die organischen Säuren, Oxime, Phenole, eine mehr oder weniger stark ausgesprochene Neigung zur Bildung größerer Molekülkomplexe, besonders von Doppelmolekülen. Dementsprechend bildet Säure mit Amylen in Benzol unter sonst vergleichbaren Umständen viel mehr Ester als in Aether, woselbst diese Stoffe nicht merkbar reagieren. Beckmann macht darauf aufmerksam, daß außer Aceton die nach dem Typus des Wassers zusammengesetzten Lösungsmittel es sind, welche durch große dissoziierende Kraft sich auszeichnen<sup>1)</sup>; offenbar können wir außerdem auch den Satz den bisherigen Beobachtungen entnehmen, daß nicht nur für die Spaltung in Ionen (S. 433), sondern auch für die Spaltung komplexer Moleküle in einfachere eine hohe Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels günstig ist. Dem entspricht auch die Tatsache, daß Stoffe in Lösung stärker dissoziiert sind, als wenn sie im Vakuum (oder einer indifferenten Luftart) unter den gleichen Bedingungen der Temperatur und der räumlichen Konzentration vergast werden. So hat Essigsäure in Wasser normale Molekulargröße unter Bedingungen, unter welchen sie als Gas fast ausschließlich aus Doppelmolekülen besteht. Lösungsmittel besitzen also eine größere dissoziierende Kraft als das Vakuum, und hieraus ergibt sich das praktische Resultat, daß die nach den Raoult'schen Methoden ausgeführten Messungen häufiger zur Kenntnis des normalen Molekulargewichts (wenn man unter diesem das kleinste versteht, welches der betreffende Stoff ohne völlige Auflösung des Molekülverbandes annehmen kann) führen als eine Gasdichtebestimmung.

Die Fähigkeit zahlreicher, besonders hydroxylhaltiger Substanzen, in Lösungsmitteln von geringer dissoziierender Kraft, wie Benzol oder Naphthalin, Doppelmoleküle zu bilden, wurde eingehend von A u w e r s und seinen Schülern untersucht (Zeitschr. physik. Chem. 12. 689; 15. 33; 18. 595; 21. 337; 32. 39; 42. 513); gesetzmäßige Einflüsse der Konstitution zeigten sich besonders bei den Phenolen und den Säureaniliden. Bei beiden Körpergruppen wird die Neigung zur Bildung von Doppelmolekülen durch orthoständige Substitution abgeschwächt oder aufgehoben; besonders stark wirken in dieser Richtung die Aldehydgruppe CHO, weniger die Gruppen CO<sub>2</sub>R (Karboxalkyl) und CN, noch schwächer NO<sub>2</sub> und die Halogene, am wenigsten die Alkyle. Substitution in der Meta- oder Parastellung ist von viel geringerem Einfluß; bei den Phenolen kann durch die Substitution in diesen Fällen die Polymerisation gesteigert werden.

**Beteiligung des Lösungsmittels an der Reaktion.** Wir haben bisher immer eine Beteiligung des Lösungsmittels an der Reaktion aus-

<sup>1)</sup> Beckmann, Zeitschr. physik. Chem. 6. 437 (1890).

geschlossen und wollen jetzt untersuchen, wie einer solchen Rechnung zu tragen ist. Der einfachste Fall ist derjenige, wo nur eine Molekül-gattung  $A$  in Lösung sich befindet, die auf die Moleküle des Lösungsmittels, z. B. des Wassers, reagiert, d. h. sich hydratisiert; dann handelt es sich um die Reaktion



welche also die Form einer Dissoziationsgleichung besitzt. Es sei  $c$  die Konzentration der hydratisierten,  $c_1$  diejenige der nichthydratisierten Moleküle des Stoffes  $A$ , und  $c_2$  sei die des Wassers, so gelangen wir zu der Gleichung

$$K c = c_1 c_2^n.$$

Nun ist aber zu beachten, daß  $c_2$  sehr groß im Vergleich zu  $c$  und  $c_1$  ist, und es wird daher, besonders wenn die Lösung genügend verdünnt ist, die aktive Masse des Lösungsmittels sich nur unbedeutend ändern, wenn der Gleichgewichtszustand sich in dem einen oder dem anderen Sinne verschiebt, d. h. die aktive Masse des Lösungsmittels ist nahe konstant; dann ergibt sich aber Proportionalität zwischen  $c$  und  $c_1$  und in einer verdünnten Lösung ist somit der hydratisierte Bruchteil von der Konzentration unabhängig, eine vielfach nicht genügend<sup>1)</sup> beachtete Folgerung aus dem Massenwirkungsgesetze. Da wir nun aber zurzeit durchaus kein Mittel besitzen, um die Frage zu beantworten, ob eine in Lösung befindliche Molekül-gattung Wassermoleküle addiert oder nicht, und darüber auch die Raoult-van't Hoff'schen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung durchaus keinen Aufschluß geben, so entzog sich bisher ein Gleichgewichtszustand der obigen oder einer analogen Art der experimentellen Verfolgung; doch spricht die S. 533 gemachte Erfahrung, daß bei Ueberschuß an Amylen der esterifizierte Bruchteil der Säure fast unabhängig von der Amylenmenge ist, zugunsten obigen Satzes.

Eine strengere Rechnung auf Grund thermodynamischer Prinzipien (vgl. Kap. 3 des letzten Buches) zeigt übrigens, daß die aktive Masse eines Lösungsmittels bei konstanter Temperatur seinem Dampfdruck proportional ist; bei nur einigermaßen verdünnten Lösungen kann dieser im Einklang mit obigen Betrachtungen tatsächlich als konstant angesehen werden, weil er von dem des reinen Lösungsmittels nur sehr wenig verschieden ist.

**Gleichgewicht in starren Systemen.** Die van't Hoff'sche Betrachtungsweise der „festen Lösungen“ (S. 174) und insbesondere die, wie es scheint, unzweifelhaft, wenn auch nur in sehr beschränktem Maße vorhandene Diffusionsfähigkeit fester Stoffe ineinander legt bereits die Vermutung nahe, daß es auch in homogenen starren Gemischen zu gegenseitiger chemischer Einwirkung und schließlich zur Herstellung

<sup>1)</sup> So findet man häufig in der Literatur die Anschauung ausgesprochen, daß Hydrate mit zunehmender Verdünnung zerfallen.

eines Gleichgewichts kommen kann. Allein es ist wahrscheinlich, daß im festen Aggregatzustande die chemischen Prozesse meistens mit zu großer Langsamkeit verlaufen, als daß wir ihren Fortschritt verfolgen könnten; ein experimentelles Studium würde dann natürlich zu einer Unmöglichkeit.

An Beispielen sehr allmählich verlaufender molekularer Umwandlungen fester Stoffe fehlt es nun in der Tat nicht; es gehören hierzu die sogenannten elastischen und thermischen „Nachwirkungen“, die wohl zweifellos in einer mehr oder weniger weitgehenden Umänderung der Molekularstruktur ihre Erklärung finden; ferner das Brüchigwerden einzelner Metalle mit der Zeit, z. B. des Zinnes in der Kälte oder bei heftigen Erschütterungen, die allmähliche Aenderung der Kristallform, der Uebergang aus dem sogenannten amorphen in den kristallisierten Zustand, wie wir ihn in der „Entglasung“ kennen usw. Es ist ferner Spring<sup>1)</sup> in einem Falle gelungen, die Herstellung eines Gleichgewichtszustandes bei der Reaktion zwischen festem Baryumkarbonat und Natriumsulfat wahrscheinlich zu machen, indem die Umsetzung zu Baryumsulfat und Natriumkarbonat aufhörte, nachdem sie zu ca. 80 % sich vollzogen hatte; ebenso hört umgekehrt die gegenseitige Einwirkung von Baryumsulfat und Natriumkarbonat auf, wenn 20 % des äquimolekularen Gemisches umgesetzt sind. Die Reaktion geht bereits bei energischem Schütteln der feinpulverisierten Stoffe vor sich und wird durch Anwendung starken Druckes (bis zu 6000 Atmosphären) sehr beschleunigt; ihr Fortschritt läßt sich durch Auslaugen mit Wasser und Wägung des unlöslichen Bestandtheiles ermitteln. Freilich wäre hier noch zu untersuchen, ob nicht Spuren von Feuchtigkeit zugegen waren und ob nicht doch das Gleichgewicht sich in der wässerigen Lösung hergestellt hat.

### III. Kapitel.

#### Chemische Statik. Inhomogene Systeme.

**Art der Inhomogenität.** Offenbar kann die Inhomogenität eines chemischen, im Gleichgewicht befindlichen Systems nicht etwa darin bestehen, daß in einer Flüssigkeit oder in einem Gasgemische die Zusammensetzung von Punkt zu Punkt variiert, weil dann stets infolge der Diffusion eine Wanderung der Materie eintreten müßte, also das System noch nicht den Gleichgewichtszustand erreicht haben würde. Die Inhomogenität wird also wesentlich nur durch Aneinanderlagerung verschiedener in sich homogener Komplexe, wie fester Salze und gesättigter Lösung, Flüssigkeits- und Dampfgemisch, fester Körper und ihrer gasförmigen Dissoziationsprodukte usw., bedingt sein können, und nach der Anzahl jener Komplexe werden wir den Grad der Inhomogenität beurteilen. Diese Einzelsysteme können nun natür-

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 46. 299 (1886).

lich gasförmig, flüssig oder fest sein. Die Zahl der festen Körper und der einander nicht lösenden Flüssigkeiten, welche bei Verschiebung des Gleichgewichtszustandes infolge der Reaktion an dem stofflichen Umsetze sich beteiligen, ist keiner Beschränkung unterworfen; jedoch wissen wir von vornherein, daß wegen der vollkommenen Mischbarkeit der Gase nur ein einziger gasförmiger Komplex zugegen sein kann.

Die verschiedenen, in sich physikalisch wie chemisch homogenen Komplexe, welche das inhomogene System bilden und sowohl ein physikalisches Gemenge wie eine chemische Verbindung sein können, nennen wir nach dem Vorgange von W. Gibbs die „Phasen“ des Systems. Wenn wir also z. B. den Gleichgewichtszustand zwischen Calciumkarbonat und seinen Zersetzungsprodukten, Kohlensäure und Calciumoxyd, betrachten, so haben wir in diesem System drei Phasen zu unterscheiden, von denen zwei fest ( $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CaO}$ ) und eine gasförmig ( $\text{CO}_2$ ) sind.

#### Allgemeiner Satz über den Einfluß des Massenverhältnisses.

Eine ungemein reichhaltige Erfahrung hat zu folgendem, ganz allgemeinen Satze geführt: Der Gleichgewichtszustand eines inhomogenen Systems ist davon unabhängig, mit welcher Gewichtsmenge jede einzelne Phase im Systeme vertreten ist. Wenn wir also z. B., nachdem der Gleichgewichtszustand sich hergestellt hat, in dem oben erwähnten Systeme Calciumkarbonat + Calciumoxyd + Kohlensäure eine Verringerung oder Vermehrung der Gewichtsmenge vornehmen, mit welcher jede einzelne der obigen Substanzen zugegen ist, und nur dafür sorgen, daß die äußeren Bedingungen (Temperatur und Druck) sich nicht ändern, so bleibt das Gleichgewicht ungestört, d. h. es ist hiermit weder in dem einen Sinne der Reaktionsgleichung, noch in dem entgegengesetzten ein Umsatz verbunden und auch die Zusammensetzung der einzelnen Phasen wird hiervon nicht berührt. Folgerungen aus obigem Satz sind u. a. die bekannten Erfahrungen, wonach die Dampfspannung einer Flüssigkeit von ihrer Menge unabhängig, die Konzentration einer gesättigten Lösung ebenso groß ist, ob viel oder wenig von dem festen Salze zugegen ist usw.

Molekulartheoretisch läßt sich der Satz in folgender Weise begründen. Der Eintritt des chemischen Gleichgewichts bedeutet nicht, daß jeder chemische Umsatz aufgehört hat, sondern daß der Umsatz nach einer Richtung in jedem Augenblick und in jedem Punkt so groß ist wie der Umsatz nach der entgegengesetzten Richtung der Reaktionsgleichung (S. 516). Betrachten wir ein beliebiges Oberflächenstück, welches zwei verschiedene Phasen des Systems scheidet, so wird ein fortwährender Austausch von Molekülen an diesem Oberflächenstück stattfinden, und es werden fortwährend Moleküle durch dieses Oberflächenstück herein- und heraustreten. Damit Gleichgewicht bestehen bleibt, muß die Bedingung erfüllt sein, daß ebensoviel Moleküle von jeder Gattung in der einen Richtung des Oberflächenstücks passieren, wie in der entgegengesetzten. Wir haben also mit den erforderlichen Erweiterungen die gleichen Ueberlegungen

anzustellen, welche uns früher (S. 229) zur Auffassung des Gleichgewichts zwischen Flüssigkeit und gesättigtem Dampf als eines dynamischen führten; auch hier war das Gleichgewicht an die Bedingung geknüpft, daß auf jedem Oberflächenstück, welches die Flüssigkeit und ihren gesättigten Dampf scheidet, in jedem Augenblicke ebensoviel gasförmige Moleküle sich kondensieren, wie aus der Flüssigkeit verdampfen.

Die Kräfte, unter deren Einfluß der fortwährende Austausch der Moleküle zwischen zwei verschiedenen Phasen stattfindet, besitzen nun wie alle Molekularkräfte nur eine äußerst kleine Wirkungssphäre und sinken bei meßbaren Entfernungen schnell auf Null herab; es wird also jener Austausch nur infolge der Kräfte, die von den in nächster Nähe der Trennungsfläche zweier Phasen befindlichen Molekülen ausgeübt werden, stattfinden, und er wird gänzlich davon unabhängig sein, ob die Ausdehnung der beiden Phasen zu beiden Seiten der Trennungsfläche groß ist oder nicht; er kann aus dem gleichen Grunde ferner weder durch die Form<sup>1)</sup>, noch durch die Ausdehnung der Trennungsfläche beeinflußt werden. Dies bedeutet aber nichts anderes, als daß der Gleichgewichtszustand von dem Massenverhältnis der einzelnen Phasen unabhängig ist.

**Vollständiges heterogenes Gleichgewicht.** Zu den einfachsten Gleichgewichtsfällen gehören die sogenannten „physikalischen“, nämlich diejenigen zwischen zwei verschiedenen Aggregatzuständen eines einheitlichen Stoffes, z. B. zwischen Eis und flüssigem Wasser, zwischen flüssigem Wasser und Wasserdampf, zwischen Eis und Wasserdampf, wo also die Reaktion, bezüglich deren Gleichgewicht eingetreten ist, im Schmelzen eines festen Körpers, im Verdampfen einer Flüssigkeit oder im Verdampfen eines festen Körpers (Sublimation) besteht. Die Verhältnisse liegen hier sehr einfach; einem bestimmten äußeren Drucke entspricht ein bestimmter Temperaturpunkt, bei welchem die beiden Systeme nebeneinander bestehen können; so sind Eis und Wasser bei 0° unter Atmosphärendruck, flüssiges Wasser und Wasserdampf von Atmosphärendruck bei 100° usw. koexistent. Aendern wir den äußeren Druck bei konstant gehaltener Temperatur, oder die Temperatur bei konstant gehaltenem äußeren Drucke, so geht die Reaktion vollständig in dem einen oder anderen Sinne vor sich. Man ist also bezüglich dieser Gleichgewichte vollkommen orientiert, wenn man die Abhängigkeit des Druckes, bei dem die betreffenden zwei Aggregatzustände nebeneinander beständig sind, von der Temperatur, d. h. die Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom äußeren Druck und die Dampfspannungskurve des flüssigen oder festen Stoffes ermittelt.

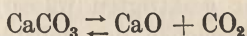
Mit diesen Reaktionen mehr physikalischer steht nun eine Anzahl Reaktionen rein chemischer Natur in völliger Analogie, nämlich alle diejenigen, welche mit den obigen die Eigentümlichkeit gemein haben, daß bei isotherm verlaufender Reaktion jede der Phasen

<sup>1)</sup> Abgesehen von sehr großen Krümmungen, wo die Kapillarkräfte merklich zur Geltung kommen könnten. (Vgl. Buch IV, Kap. 3.)



zwar ihre Masse, aber nicht ihre Zusammensetzung ändert. Bei allen derartigen Reaktionen gilt das gleiche wie bei obigen physikalischen; die sämtlichen Phasen des Systems sind bei gegebenem äußeren Drucke nur bei einem bestimmten Temperaturpunkte koexistent, und unter allen anderen Bedingungen geht die Reaktion vollständig, d. h. bis zum Verbrauch einer der Phasen, in dem einen oder anderen Sinne vor sich. Nach dem Vorgange von Roozeboom<sup>1)</sup> wollen wir ein derartiges Gleichgewicht ein „vollständiges heterogenes“ nennen.

Ein vollständiges Gleichgewicht ist z. B. dasjenige zwischen Calciumkarbonat und seinen Zersetzungsprodukten. Einer bestimmten Temperatur entspricht ein und nur ein Druck, bei welchem die drei im Sinne der Reaktionsgleichung aufeinander wirkenden Stoffe



nebeneinander existieren können. Denken wir uns das Calciumkarbonat auf dem Boden eines Zylinders befindlich, in welchem ein Stempel luftdicht schließend verschiebbar ist, so wird, wenn wir das Volum durch Heben des Stempels vergrößern, die Reaktion im Sinne obiger Gleichung von links nach rechts, und wenn wir das Volum durch Senken des Stempels verkleinern, im Sinne obiger Gleichung von rechts nach links vor sich gehen. Nur bei einem bestimmten, von außen auf den Stempel ausgeübten Druck, der sogenannten „Dissoziationsspannung“, besteht Gleichgewicht; machen wir den äußeren Druck — immer bei konstant erhaltener Temperatur — nur ein Geringes kleiner, so geht die Reaktion von links nach rechts bis zum Verbrauch des Calciumkarbonats, also vollständig vor sich; machen wir den äußeren Druck um ein Geringes größer, so erfolgt umgekehrt völlige Vereinigung der Kohlensäure mit dem Calciumoxyd im Sinne der Gleichung von rechts nach links. Keine der Phasen ändert, während die Reaktion unter konstant bleibendem Gleichgewichtsdruck und bei konstanter Temperatur vor sich geht, ihre Zusammensetzung, was die notwendige Vorbedingung dafür ist, daß eben die Reaktion überhaupt unter konstantem Gleichgewichtsdruck vor sich gehen kann.

Aus der Eigentümlichkeit derartiger Reaktionen, bei konstanter Temperatur ohne Veränderung der Zusammensetzung oder sonstigen Be-

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. des Pays-Bas, seit 1884; Zeitschr. physik. Chem., seit 1888. — Es muß übrigens vor dem Mißverständnis gewarnt werden, als ob die „vollständigen“ Gleichgewichte irgendwie eine besondere Wichtigkeit oder einen besonderen Vorzug vor den „unvollständigen“ Gleichgewichten besäßen. Gerade das Gegenteil ist der Fall; so hat z. B. die Untersuchung des Gefrierpunktes von Salzlösungen, deren Konzentration durch das Ausfrieren geändert wird, und wo es sich daher um „unvollständige“ Gleichgewichte handelt, zu den folgenreichsten Entdeckungen geführt, während das entsprechende „vollständige“ Gleichgewicht (Koexistenz von Eis und Salz neben der Lösung) als Schnittpunkt der Gefrierkurve mit der Löslichkeitskurve einen geradezu zufälligen Charakter besitzt und in der Geschichte der Wissenschaft durch die Bezeichnung „Kryohydrat“ seinen irreführenden Charakter dokumentiert hat.

schaffenheit der einzelnen Phasen, also nur unter Aenderung ihrer Gesamtmasse, vor sich zu gehen, folgt ganz allgemein, daß, da einer gegebenen Zusammensetzung nur ein einziger äußerer Druck entsprechen kann, zu jeder bestimmten Temperatur ein und nur ein Gleichgewichtsdruck gehört. Und damit ist der Weg, welcher bei experimenteller Untersuchung spezieller Fälle vollständiger Gleichgewichtszustände beschritten werden muß, klar vorgezeichnet; wir sind vollkommen über einen solchen orientiert, wenn wir für jede Temperatur den dazugehörigen Druck, unter welchem die verschiedenen Phasen koexistent sind, und die Zusammensetzung der einzelnen Phasen ermitteln. Letztere bleibt zuweilen, wie es beim Systeme  $\text{CaCO}_3 + \text{CaO} + \text{CO}_2$  der Fall war, bei Temperaturänderung selber ungeändert, häufig aber auch nicht. Betrachten wir etwa als Beispiel für letzteren Fall das Gleichgewicht zwischen einem festen Salze, seiner gesättigten wässerigen Lösung und Wasserdampf, wo auch als Kennzeichen des vollständigen Gleichgewichts die drei Phasen bei bestimmter Temperatur nur bei einem Druck, nämlich dem Dampfdrucke der gesättigten Lösung, koexistent sind und die isotherm verlaufende Reaktion (Verdampfen von Wasser und Ausfallen von Salz) keine Aenderung der Zusammensetzung einer der Phasen im Gefolge hat, wo aber mit der Temperatur infolge der veränderten Löslichkeit des Salzes die Zusammensetzung der flüssigen Phase (Lösung) variiert.

Da somit der Einfluß der Temperatur es ist, der beim vollständigen Gleichgewicht in erster Linie uns interessiert, so gehört die nähere Besprechung davon in die Thermochemie.

**Phasen variabler Zusammensetzung.** Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn eine oder mehrere Phasen ihre Zusammensetzung ändern, während die Reaktion isotherm vor sich geht. Dann stellt sich bei einer Aenderung des äußeren Druckes im allgemeinen ein neuer Gleichgewichtszustand dadurch her, daß eine oder mehrere Phasen des Systems ihre Zusammensetzung wechseln.

Ein Beispiel veranschaulicht die Sache alsbald. Lassen wir reines Wasser gerade unter dem Drucke des gesättigten Dampfes sich verflüchtigen, so ändert, während die Reaktion (Verdampfung) vor sich geht, weder die flüssige noch die gasförmige Phase ihre Zusammensetzung. Machen wir den äußeren Druck ein wenig kleiner, so verdampft alles Wasser; erhöhen wir ihn, so kondensiert sich aller Dampf. Das wird sofort geändert, sobald im Wasser ein Salz aufgelöst wird, wodurch bekanntlich nach Maßgabe seiner Konzentration der Dampfdruck erniedrigt wird. Es sei ein bestimmtes Volum Wasserdampf mit der Lösung im Gleichgewicht; verringern wir nun den äußeren Druck ein wenig, so verdampft keineswegs alles Wasser, sondern nur ein bestimmter Bruchteil; denn infolge der Verdampfung steigt die Konzentration der Lösung, wodurch ihr Maximaldruck noch weiter heruntergedrückt wird, bis er auf den neuen, niedrigeren Wert des äußeren Druckes gesunken ist und sich so ein neues Gleichgewicht hergestellt hat. Steigert man aber die Konzentration so sehr, daß festes Salz ausfällt, so bleibt die Konzentration und somit

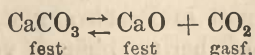
auch der Gleichgewichtsdruck konstant und letzterer nimmt bei weiterer Verdampfung nicht mehr zu.

Es hängt also der Gleichgewichtszustand bei Systemen, in welchen Phasen von variabler Zusammensetzung vorkommen, von dem Massenverhältnis der reagierenden Bestandteile in diesen Phasen ab, und es bietet sich die Aufgabe dar, diesen Einfluß zu formulieren. Im folgenden, wo wir von den einfachsten Gleichgewichtszuständen ausgehend zu komplizierteren an der Hand experimentell untersuchter Beispiele aufsteigen wollen, wird sich das einfache Resultat ergeben, daß ohne Einführung neuer Annahmen das Massenwirkungsgesetz sich auch auf die inhomogenen Systeme übertragen läßt. Wir werden zunächst den Fall behandeln, daß nur eine Phase variabler Zusammensetzung im Systeme vorkommt, und dann erst zu den komplizierteren übergehen, daß deren Zahl größer als eins ist. Diese eine Phase kann nun entweder gasförmig oder flüssig sein; feste Stoffe (von Mischkristallen abgesehen) ändern im Gegensatz zu den gasförmigen und flüssigen Phasen bei einer Verschiebung des Gleichgewichts ihre Zusammensetzung nicht und nehmen insofern, als sie aus diesem Grunde nur Phasen konstanter Zusammensetzung bilden können, eine besondere Stellung ein.

**Gleichgewicht zwischen einer gasförmigen Phase und festen Stoffen. Sublimation.** Nach dem Dalton'schen Gesetz ist die Sublimationsspannung, d. h. der Partialdruck, unter welchem ein vergaster fester Stoff in einem Gase sich befindet, mit welchem er keine neuen Verbindungen eingeht, in maximo ebenso groß, wie wenn die Sublimation im Vakuum stattfände. Durch den Dampfdruck des betreffenden festen Stoffes und die Menge fremder Gase, die zugegen sind, ist also die Zusammensetzung der gasförmigen Phase vollkommen bestimmt.

**Dissoziation eines festen Stoffes, der nur ein Gas liefert.** Dieser Fall erledigt sich in der gleichen Weise wie der obige; auch hier entspricht jeder Temperatur eine bestimmte Maximaltension („Dissoziationsspannung“) des durch die Dissoziation entstandenen Gases, welche durch Gegenwart indifferenten Gase nicht geändert wird. Von dem Massenverhältnis der festen Körper, die an der Reaktion teilnehmen, ist die Dissoziationsspannung ebenfalls unabhängig.

Das klassische Beispiel für diesen Fall ist die von Debray (1867) in ihrer Gesetzmäßigkeit erkannte Dissoziation des kohlensauren Kalkes:



Die Dissoziationsspannungen dieses Systems sind von Le Chatelier<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102. 1243 (1886).

und dann von H. Riesenfeld<sup>1)</sup> gemessen worden, wobei man sich zur Temperaturmessung einer aus Platin-Platinrhodium kombinierten Thermokette bediente.

#### Dissoziationsspannung des kohlen-sauren Kalks.

<i>t</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>p</i>
700°	50 mm Hg	850°	370 mm Hg
750°	99 „ „	900°	700 „ „
800°	195 „ „		

Die Erscheinung, daß ebenso wie der Maximaldruck gesättigter Dämpfe, so auch die Dissoziationsspannung mit der Temperatur rapide anwächst, scheint ganz allgemein zu sein, wie denn überhaupt zwischen beiden Phänomenen sehr große Analogie besteht.

Von dem Verhältnis zwischen der Menge des festen Karbonats und der des Calciumoxyds ist die Dissoziationsspannung unabhängig, wie es sich auch sofort ergibt, wenn wir den S. 547 aufgestellten allgemeinen Satz auf das betrachtete System anwenden. Man drückt dies gewöhnlich so aus, daß die aktive Masse fester Körper bei ihrer Beteiligung an einem chemischen Gleichgewichtszustand konstant ist (Guldberg und Waage, Horstmann).

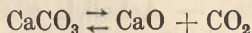
Die Erklärung dieses Verhaltens vom Standpunkte der kinetischen Molekulartheorie hat infolge oberflächlicher Betrachtung gelegentlich Schwierigkeiten geboten. Man könnte nämlich zu der Annahme neigen, daß um so mehr CO<sub>2</sub>-Moleküle von der Mischung festen Karbonats und Oxyds aufgefangen und festgehalten werden, je mehr die relative Menge des Oxydes zunimmt, und daß um so weniger CO<sub>2</sub>-Moleküle ausgesandt werden, je mehr die Menge des Karbonats abnimmt; hieraus aber würde sich ein Einfluß des Massenverhältnisses auf die Dissoziationsspannung ergeben, was sowohl dem oben erwähnten allgemeinen Satze wie auch der Erfahrung widerstreitet.

Wir haben bereits S. 543 eine allgemeine molekulartheoretische Betrachtung angestellt, wonach die Mengenverhältnisse der Phasen ohne Einfluß auf das Gleichgewicht sein müssen; es sei aber doch noch eine weitere Betrachtungsweise kurz angedeutet, welche die Konstanz der Dissoziationsspannung leicht und ungezwungen erklärt. Das Calciumoxyd wie das Karbonat müssen sicherlich eine gewisse Dampftension oder richtiger Sublimationstension besitzen, worunter wir den Partialdruck der Molekül-gattungen CaO bzw. CaCO<sub>3</sub> in einem Gasraume verstehen, der mit Oxyd bzw. Karbonat in Berührung sich befindet. Diese Sublimationsspannungen sind nun aber unabhängig von der Gegenwart fremder Gase; sie bleiben also ungeändert, wenn Oxyd und Karbonat gleichzeitig

<sup>1)</sup> Journ. chim. phys. 7. 568 (1909).

zugegen sind. Die Größe dieser Spannungen kennen wir nicht, weil sie infolge ihrer Kleinheit einer direkten Messung sich entziehen.

In dem Dampfraum, welcher mit den beiden festen Stoffen in Berührung ist, sind also die drei Molekulgattungen  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{CO}_2$  vorhanden, und zwischen ihnen wird sich bezüglich der Reaktion



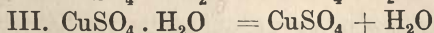
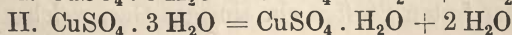
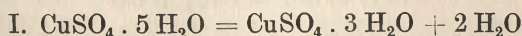
ein Gleichgewichtszustand herstellen, auf welchen wir direkt das Gesetz der chemischen Massenwirkung anwenden können. Bezeichnen  $\pi_1$  und  $\pi_2$  die Sublimationsspannungen von Oxyd und Karbonat und  $p$  den Dampfdruck der Kohlensäure (welcher wegen der Kleinheit der Werte von  $\pi_1$  und  $\pi_2$  vom Dampfdrucke des gesamten Systems, d. h. der Dissoziationsspannung nicht merklich verschieden ist), so folgt aus dem Gesetze der Massenwirkung

$$K' \pi_2 = p \pi_1,$$

worin  $K'$  die Dissoziationskonstante der gasförmigen  $\text{CaCO}_3$ -Moleküle bedeutet. Da nun  $\pi_1$  und  $\pi_2$  von der Menge des festen Stoffes unabhängig sind, so muß auch  $p$ , d. h. die Dissoziationsspannung bei gegebener Temperatur konstant sein; wohl aber wird sie mit der Temperatur variieren, weil dies von  $K'$  sowohl wie von  $\pi_1$  und  $\pi_2$  gilt.

Molekulartheoretisch gedacht liegt diesem Beweise die Auffassung zugrunde, daß die Reaktion ausschließlich in der gasförmigen Phase vor sich geht und daß die festen Stoffe sich an ihr nach vorhergegangener Sublimation beteiligen; diese Auffassung führt zur Konstanz der Dissoziationsspannung als einer unmittelbaren Konsequenz, ohne jedoch anderseits eine notwendige Bedingung für ihre Ableitung zu sein<sup>1)</sup>.

Zu den Dissoziationerscheinungen fester Stoffe gehört ferner die Wasserabgabe kristallwasserhaltiger Salze infolge von Temperatursteigerung, welche von Mitscherlich, Debray, G. Wiedemann, Pareau, Müller-Erzbach u. a. eingehend untersucht wurde. Auch hier ist die Zersetzungsspannung bei gegebener Temperatur konstant und steigt mit der Temperatur stark an; nur findet man hier häufig stufenweise Dissoziation, d. h. die Salze verlieren nicht ihr gesamtes Wasser mit konstanter Spannung, sondern es lassen sich mehrere Stufen nachweisen, indem die verschiedenen Wassermoleküle mit sprungweise veränderlicher Spannung verdampfen. So werden z. B. beim Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ ) die ersten zwei Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$  mit konstanter, die folgenden zwei zwar ebenfalls mit konstanter, aber erheblich niedrigerer Spannung und schließlich das letzte Wassermolekül mit der kleinsten Spannung abgegeben, so daß also die Dissoziation in den drei Stufen

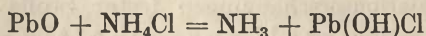


<sup>1)</sup> Die Betrachtungen von Horstmann (Zeitschr. physik. Chem. 6. 1 [1890]), welcher das gleiche Resultat vom Standpunkte der Theorie der „festen Lösungen“ erhält, stehen mit den obigen in keinem Widerspruch.

erfolgt, wo dann natürlich jede einzelne Dissoziation ihre eigene Maximalspannung besitzt. Eine einfache und sichere Methode der Bestimmung der verschiedenen Hydratationsstufen verdankt man Müller-Erzbach<sup>1)</sup>. Daß eine durchaus diskontinuierliche Aenderung der letzteren erfolgt, ist sehr scharf durch die Versuche von Andrae<sup>2)</sup> erwiesen worden. — Aehnlich wie die kristallwasserhaltigen Salze verhalten sich auch die Ammoniakverbindungen der Metallchloride (Isambert [1868], Horstmann [1876], W. Biltz [1913]).

Daß auch Mischkristalle, die mit Wasser kristallisieren, eine vom Wassergehalt innerhalb gewisser Grenzen unabhängige Dampfspannung besitzen, hat R. Hollmann (Zeitschr. physik. Chem. 37. 193 [1901]) gezeigt. Außerdem ergab sich, daß kleine Mengen einer isomorphen Beimischung die Dampfspannung des Kristalls in allen Fällen erniedrigen. Von hohem Interesse ist der Befund, daß sich auch Doppelsalze wie ein einheitlicher Kristall verhalten; untersucht man daher den Spannungsverlauf einer in allen Verhältnissen herstellbaren isomorphen Mischung zweier Salzhhydrate, so weist die Dampfspannungskurve an der Stelle, wo ein reines Doppelsalz vorliegt, eine Spitze auf. Es ist dies der einzige bisher bekannte Weg zur Entscheidung der Frage, ob in einer vollständigen isomorphen Mischungsreihe (S. 125) ein Doppelsalz vorhanden ist.

**Bildung eines Gases aus mehreren festen Stoffen.** Auch hier läßt es sich durch die gleichen Ueberlegungen wie oben nachweisen, daß jeder Temperatur ein bestimmter „Entwicklungsdruck“ entspricht, welcher von den Gewichtsverhältnissen der festen Stoffe unabhängig ist. In der Tat konstatierte Isambert<sup>3)</sup>, daß Ammoniak aus Bleioxyd und Chlorammonium im Sinne der Gleichung

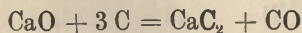


sich bei den daneben stehenden Temperaturen unter folgenden Maximaldrucken entwickelt:

<i>t</i>	Druck
17,5°	296 mm Quecksilber
27,0°	420 „ „
36,3°	599 „ „
48,9°	926 „ „

Bei ca. 42° ist die Maximaltension dem Luftdrucke gleich; es ist dieser Punkt also gleichsam der „Siedepunkt“ des Systems.

Ein weiteres interessantes Beispiel zum vorliegenden Falle hat Rothmund<sup>4)</sup> erbracht; auch bei der Bildung des Calciumkarbids im Sinne der Gleichung



entsteht aus lauter festen Stoffen ein einziges Gas, welches bei gegebener

<sup>1)</sup> Vgl. darüber besonders Zeitschr. physik. Chem. 19. 135 (1896).

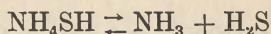
<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 7. 241 (1891).

<sup>3)</sup> Compt. rend. 102. 1313 (1886).

<sup>4)</sup> Gött. Nachr. 1901 Heft 3.

Temperatur nur bei einem ganz bestimmten Drucke mit dem System im Gleichgewichte sein kann. In der Tat konnte gezeigt werden, daß oberhalb 1620° sich stürmisch Kohlenoxyd unter Bildung von Karbid entwickelt, daß aber umgekehrt unterhalb dieser Temperatur Kohlenoxyd von Atmosphärendruck Calciumkarbid vollkommen in Kalk und Kohle zu zersetzen vermag.

**Dissoziation eines festen Stoffes, der mehrere Gase liefert.** Verflüchtigt sich ein fester Stoff unter gleichzeitiger, mehr oder weniger vollständiger Dissoziation, so kommt ihm bei einer bestimmten Temperatur ebenfalls eine bestimmte Dissoziationsspannung zu, die bei Gegenwart eines indifferenten Stoffes ebenso groß wie im Vakuum ist. Allein der Fall, daß eines der entstandenen gasförmigen Zersetzungsprodukte im Ueberschuß zugegen ist, verlangt eine gesonderte Behandlung. So hat Ammoniumhydrosulfid bei jeder Temperatur einen bestimmten Dampfdruck; das über ihm lagernde Gasgemisch ist jedoch, wie aus seiner Dampfichte gefolgert werden muß, fast vollständig in Ammoniak und Schwefelwasserstoff gespalten, d. h. bei der Sublimation geht die Reaktion



vor sich. Bei 25,1° betrug die Dissoziationsspannung der Gase ohne Ueberschuß der Zersetzungsprodukte 501 mm; es waren also die Partialdrucke der beiden Gase  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  einander gleich, nämlich jeder = 250,5 mm. Als nun das eine oder das andere der beiden Gase im Ueberschuß zugegen war, ergaben sich im Gleichgewichtszustande diejenigen Werte<sup>1)</sup>, die die untenstehende Tabelle zeigt, für die Partialdrucke der beiden Gase.

$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{S}$	$p_1 p_2$
$p_1$	$p_2$	
208	294	60 700
138	458	63 200
417	146	60 800
453	143	64 800
Mittel		62 400

Wie ersichtlich, ist der Partialdruck desjenigen Gases, welches nicht im Ueberschuß zugegen ist, verkleinert durch die Gegenwart des anderen, d. h. die Dissoziationsspannung ist gesunken. Dieses Resultat läßt sich theoretisch ableiten.

In dem Dampfe des Ammoniumhydrosulfids sind nämlich, wenn auch vielleicht nur in sehr geringer Anzahl, neben den zersetzten noch unzersetzte Moleküle von Ammoniumhydrosulfid enthalten, deren Partialdruck  $\pi$  betragen möge; dann können wir auf die gasförmige Phase die Gleichung der Dissoziationsisotherme anwenden, wonach

$$K' \pi = p_1 p_2$$

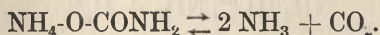
<sup>1)</sup> Isambert, Compt. rend. 92. 919; 93. 731 (1881); 94. 958 (1882).

sein muß. Nun wird aber nach dem Dalton'schen Gesetze bei konstanter Temperatur die Dampfspannung  $\pi$  der unzersetzten Ammoniumhydrosulfidmoleküle konstant sein, und das gleiche gilt nach obiger Formel vom Produkte  $p_1 p_2$ . Für den Fall  $p_1 = p_2$  (kein Ueberschuß der Zersetzungsprodukte) erhalten wir

$$K' \pi = p_1 p_2 = \frac{P^2}{4},$$

wenn wir mit  $P$  die Dissoziationsspannung bezeichnen. Diese Gleichung finden wir in der Tat durch obige Tabelle bestätigt; der Wert von  $p_1 p_2$  schwankt unregelmäßig und der Mittelwert 62 400 kommt demjenigen für  $\frac{P^2}{4} = \frac{501^2}{4} = 62\,700$  genügend nahe.

Aehnlich liegen die Verhältnisse beim Ammoniumkarbaminat, einem von Horstmann<sup>1)</sup>, dem wir die erste Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung auf die Dissoziation fester Verbindungen und damit gleichzeitig eine der auffallendsten Bestätigungen desselben verdanken, studierten Stoffe. Derselbe zerfällt bei Sublimation fast vollständig im Sinne der Gleichung



Bezeichnen wir den Partialdruck des Ammoniaks mit  $p_1$ , denjenigen der Kohlensäure mit  $p_2$ , so liefert die Anwendung der Gleichung der Dissoziationsisotherme die Beziehung

$$K' \pi = p_1^2 p_2;$$

darin bedeutet  $K'$  die Dissoziationskonstante der gasförmigen Ammoniumkarbaminatmoleküle und  $\pi$  ihren Partialdruck. Da nun letzterer bei Gegenwart des festen Salzes für eine gegebene Temperatur konstant ist, so muß es auch die rechte Seite obiger Gleichung sein, und da  $\pi$  wegen des fast vollständigen Zerfalles des Ammoniumkarbaminats einen gegen die Gesamtspannung verschwindenden Wert besitzt, so wird

$$p_1^2 p_2 = \frac{4 P^3}{27},$$

wenn  $P$  die Dissoziationsspannung bei der betreffenden Temperatur ohne Ueberschuß der Zersetzungsprodukte, und somit  $\frac{2}{3} P$  den Partialdruck des Ammoniaks und  $\frac{1}{3} P$  denjenigen der Kohlensäure bezeichnet. Zusatz von  $\text{NH}_3$  muß also die Dissoziationsspannung viel beträchtlicher als ein solcher von  $\text{CO}_2$  herunterdrücken. Obige Formel fanden Horstmann und später Isambert<sup>2)</sup> gut bestätigt.

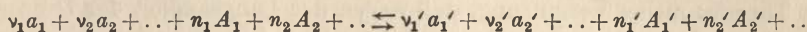
**Reaktion zwischen beliebig vielen Gasen und festen Körpern.** Dieser allgemeine Fall erledigt sich nach dem Früheren ohne Zuziehung neuer Annahmen. Es mögen  $v_1$  Moleküle des festen Körpers  $a_1$ ,  $v_2$  Mole-

1) Lieb. Ann. 187. 48 (1877).

2) Compt. rend. 93. 731 (1881); 97. 1212 (1883).



küle des festen Körpers  $a_2$  usw. zusammentreten mit  $n_1$  Molekülen des Gases  $A_1$ ,  $n_2$  Molekülen des Gases  $A_2$  usw., um  $v_1'$  Moleküle des festen Körpers  $a_1'$ ,  $v_2'$  Moleküle des festen Körpers  $a_2'$  usw. und  $n_1'$  Moleküle des Gases  $A_1'$ ,  $n_2'$  Moleküle des Gases  $A_2'$  usw. zu bilden. Die Reaktion gehe also nach dem ganz allgemeinen Schema vor sich:



Die Partialdrucke der reagierenden Gase mögen wie früher  $p_1, p_2 \dots p_1', p_2' \dots$  betragen; die Moleküle der festen Stoffe  $a_1, a_2 \dots a_1', a_2' \dots$  werden nun sicherlich, wenn auch unter Umständen nur in äußerst minimaler Menge, im gasförmigen Systeme vorhanden sein, weil schließlich jeder feste Stoff einen gewissen Dampfdruck besitzen wird; es möge letzterer für die festen Stoffe  $\pi_1, \pi_2 \dots \pi_1', \pi_2' \dots$  betragen. Die Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung auf das gasförmige System liefert nun die Bedingung

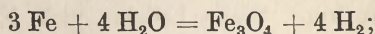
$$k \pi_1^{v_1} \pi_2^{v_2} \dots p_1^{n_1} p_2^{n_2} \dots = k' \pi_1'^{v_1'} \pi_2'^{v_2'} \dots p_1'^{n_1'} p_2'^{n_2'} \dots,$$

worin  $k$  und  $k'$  die Geschwindigkeitskoeffizienten der beiden entgegengesetzten Reaktionen bedeuten. Beachten wir nun, daß die Dampfdrucke der festen Körper nach dem Daltonschen Gesetz von der Gegenwart anderer Gase unabhängig sind, also bei konstanter Temperatur konstant bleiben, so können wir obige Gleichung auf die Form

$$K' p_1^{n_1} p_2^{n_2} \dots = p_1'^{n_1'} p_2'^{n_2'} \dots$$

bringen, worin  $K'$  eine Konstante bedeutet, die wir wiederum die Gleichgewichtskonstante nennen wollen. Wir gelangen so zu dem einfachen Resultate, daß wir bei Ansatz der Gleichgewichtsbedingung zwischen aufeinander reagierenden Gasen bei Gegenwart fester Körper einfach wie früher zu verfahren und nur diejenigen Molekülgruppen fortzulassen haben, die gleichzeitig in fester Form zugegen sind. Guldberg und Waage drückten, wie schon erwähnt, dieses Resultat in der Weise aus: die aktive Masse eines festen Stoffes ist konstant.

Als Beispiel betrachten wir die zuerst von Deville<sup>1)</sup> untersuchte Reaktion



bei Einwirkung von Wasserdampf vom Drucke  $p$  auf Eisen bei hoher Temperatur erreicht die Reaktion ihr Ende, wenn der Partialdruck  $p'$  des gebildeten Wasserstoffs eine bestimmte Größe erreicht hat; die Anwendung obiger allgemeinen Gleichung führt zu der Beziehung, daß  $p^4$  und  $p'^4$ , oder demgemäß auch  $p$  und  $p'$  selber einander proportional sein müssen.

Die Versuche von Deville wurden in der Weise ausgeführt, daß ein feinzerteiltes Eisen enthaltendes und auf hohe Temperatur erhitztes Rohr mit einer Retorte kommunizierte, die flüssiges Wasser von konstanter Temperatur enthielt. Im Gleichgewicht muß dann der Partial-

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 157. 76 (1870).

druck des Wasserdampfes im ganzen Apparat gleich der Dampftension des flüssigen Wassers sein, welche seiner Temperatur entspricht; die Druckerhöhung, die allmählich eintritt, ist auf Rechnung des durch die Reaktion entwickelten Wasserstoffes zu setzen.

Die von Deville erhaltenen Zahlen stimmen nur zum Teil mit der Theorie; meine Vermutung, daß wegen der Langsamkeit der Diffusion bei diesen Versuchen das Gasmengenge nicht homogen geworden war, fand Preuner<sup>1)</sup> bestätigt. Als dieser Forscher obige Versuche unter Anwendung einer Rührvorrichtung zur Beschleunigung der Diffusion wiederholte, erhielt er Zahlen, die das Gesetz der Massenwirkung in voller Exaktheit bestätigten, wie folgende Tabelle zeigt:

$p$	$p'$	$\frac{p}{p'}$
8,8	13,5	0,65
12,7	18,0	0,71
25,1	37,4	0,67
35,4	54,1	0,65
49,3	71,8	0,68

Die Drucke sind in Millimeter Hg ausgedrückt; die Temperatur des Eisens betrug 900°. — Nach einer neueren eingehenden Studie von E. Schreiner u. F. B. Grimmes<sup>2)</sup> ist der Einfluß der Rührung allerdings nicht so groß, als angenommen war, und es lassen sich bei passender Abänderung der Apparate auch nach der sehr sinnreichen Methode Devilles gute Zahlen erhalten. — Das entsprechende Gleichgewicht unter Ersatz des Eisens durch Wolfram hat L. Wöhler<sup>3)</sup> untersucht. — Jedenfalls ist, wenn auch chemische Einzelheiten bezüglich der Art der reagierenden Oxyde noch zu klären sein werden, die Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung auf derartige Reaktionen sicher gestellt.

**Zurückführung des vorstehenden allgemeinen Falles auf Sublimation und Dissoziation.** Wenn beliebig viele Körper mit einer gasförmigen Phase reagieren, so können wir uns allgemein, wie schon S. 547 an dem speziellen Falle der Dissoziation des Calciumkarbonats gezeigt, die Reaktion in der Weise sich abspielend denken, daß die festen Körper zunächst sublimieren und alsdann als Gase miteinander in Reaktion treten. Die Reaktion in der gasförmigen Phase können wir aber in der Weise vor sich gehend uns denken, daß zunächst eine Dissoziation der reagierenden Molekülgattungen in einfachere Komponenten stattfindet, welche dann zu neuen Molekülen zusammentreten können.

Dadurch ist aber der betreffende chemische Prozeß auf Sublimationen

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 47. 385 (1904).

<sup>2)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 110. 311 (1920).

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 1917, S. 199.

und Dissoziationen zurückgeführt, und wir können offenbar jeden noch so komplizierten Fall vollkommen berechnen, wenn wir die Sublimationsspannungen und Dissoziationskoeffizienten aller reagierenden Molekulgattungen kennen. Eine wichtige Aufgabe der künftigen chemischen Forschung wird also darin bestehen, diese Größen für möglichst zahlreiche Fälle zu bestimmen oder womöglich allgemeine Regeln für ihre Berechnung aufzufinden.

Einige Anwendungen mögen das Gesagte erläutern. Salmiak hat bei gewöhnlichen Temperaturen eine außerordentlich kleine Sublimationsspannung, die wahrscheinlich kaum nach tausendstel Millimetern Quecksilber mißt; im Gleichgewichte mit festem Salmiak befindet sich in der gasförmigen Phase Ammoniak und Chlorwasserstoff, und das Produkt der Partialdrucke dieser beiden Gase ist bei konstanter Temperatur konstant. Verkleinern wir nun durch irgend ein Mittel etwa den Partialdruck des Chlorwasserstoffs, so muß derjenige des Ammoniaks wachsen, und machen wir den Partialdruck des Chlorwasserstoffs ungeheuer klein, so muß sogar derjenige des Ammoniaks sehr beträchtlich werden. Fügen wir zu Salmiak festen Kalk, so wird der Chlorwasserstoff äußerst weitgehend absorbiert und es muß daher der Partialdruck des Ammoniaks steigen, weil ja das Produkt der Partialdrucke von Chlorwasserstoff und Ammoniak konstant bleiben muß, solange fester Salmiak zugegen ist. Tatsächlich entweicht ja auch aus einem Gemische von Salmiak und Kalk Ammoniak schon bei Zimmertemperatur mit nicht unbeträchtlichem Partialdrucke, und es ist gewiß bemerkenswert, daß man sehr kleine Sublimationsdrucke von bei der Vergasung sich dissoziierenden Körpern auf relativ erhebliche Werte bringen kann, wenn man für eine möglichst weitgehende Absorption einer der Komponenten sorgt. Mischt man Salmiak mit Phosphorsäureanhydrid, so wird umgekehrt der Druck des Ammoniaks außerordentlich klein gemacht, und es entweicht daher stürmisch Salzsäure. — Die Entwicklung von Kohlensäure aus kohlensaurem Kalk durch Säuren können wir uns im Sinne obiger Betrachtungen so vorstellen, daß der Partialdruck des Calciumoxyds in der gasförmigen Phase ungeheuer herabgesetzt und so der der Kohlensäure ungeheuer gesteigert wird, weil bei Gegenwart von festem Calciumkarbonat in der gasförmigen Phase das Produkt der Partialdrucke von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CaO}$  konstant sein muß. — Quecksilbersalze sind bei niederen Temperaturen nur äußerst wenig flüchtig; bringen wir aber Kupferspäne hinzu, so wird das negative Radikal des Quecksilbersalzes gebunden und der Partialdruck des Quecksilberdampfes daher auf solche Werte gebracht, daß schon bei mäßiger Erwärmung genügend Quecksilber entweicht, um darauf einen analytischen Nachweis des Quecksilbers gründen zu können. — Bleisuperoxyd hat keine merkliche Sauerstoffspannung; macht man aber den Partialdruck von  $\text{PbO}$  durch Schwefelsäure ungeheuer klein, so entweicht Sauerstoff.

Die obigen Betrachtungen zeigen zugleich einen Weg, um auf Umwegen Sublimationsspannungen selbst von ungeheuer kleinen Beträgen zu bestimmen.

**Gleichgewicht zwischen einer flüssigen Phase und festen Stoffen. Löslichkeit fester Stoffe.** Der Besprechung der einzelnen Fälle, in welchen sich feste Stoffe mit einer Flüssigkeit (Lösung) im Gleichgewicht befinden, sei die allgemeine Bemerkung vorangeschickt, daß wir hier durchweg analoge Verhältnisse antreffen werden wie bei Gleichgewichten zwischen einer gasförmigen Phase und festen Stoffen. So ist die Auflösung eines festen Stoffes in einem beliebigen Lösungsmittel ein Vorgang, welcher mit der Sublimation die allergrößte Aehnlichkeit besitzt; in beiden Fällen findet der Vorgang sein Ende, wenn der Expansionskraft des verdampfenden oder sich lösenden Stoffes durch den Gasdruck der verflüchtigten oder durch den osmotischen Druck der gelösten Moleküle das Gleichgewicht gehalten wird, und wir setzten aus diesem Grunde bereits früher (S. 151) den osmotischen Druck der gesättigten Lösung gleich der „Lösungstension“ des betreffenden Stoffes, um die Analogie zur Dampftension oder Sublimationsspannung deutlich hervortreten zu lassen.

Die Löslichkeit variiert mit der Natur des betreffenden Stoffes, so daß von einer Aenderung seiner chemischen Zusammensetzung oder physikalischen Eigenschaften (wie z. B. Kristallwassergehalt) auch jene stets mehr oder weniger betroffen sind; es haben daher z. B. auch die verschiedenen festen Hydrate eines Salzes im allgemeinen verschiedene Löslichkeit. Bei Löslichkeitsbestimmungen muß deshalb stets auf die Beschaffenheit des festen Stoffes geachtet werden, welcher sich mit der Lösung im Gleichgewichte befindet. Außerdem hängt die Löslichkeit von der Natur des Lösungsmittels und der Temperatur ab; meistens, aber nicht immer, steigt sie mit der Temperatur.

Die Analogie zwischen der Auflösung und Sublimation bzw. Dissoziation fester Stoffe zeigt sich nun auch deutlich ausgesprochen, was den Einfluß fremden Zusatzes betrifft. Ebensowenig wie die Sublimationsspannung bei Gegenwart fremder indifferenten Gase sich ändert, wird die Löslichkeit eines festen Stoffes durch Zusatz eines zweiten (in nicht zu großer Menge) beeinflusst, wofern der hinzugefügte fremde Stoff nicht chemisch auf jenen einwirkt.

Wir werden nun auch im folgenden, wie schon früher, hauptsächlich verdünnte Lösungen ins Auge fassen, deren Gesetze bisher fast ausschließlich Gegenstand der Untersuchung gewesen sind, also uns vorwiegend mit dem Verhalten wenig löslicher Substanzen beschäftigen. Bei größeren Konzentrationen, mit welchen eine weitgehende Aenderung der ganzen Natur (und demgemäß auch des Lösungsvermögens) der Flüssigkeit verknüpft ist, können dann die unten abgeleiteten Gesetze beträchtliche Modifikationen erfahren, die jedoch selten so weit gehen dürften, daß jene nicht wenigstens zur ersten Orientierung dienen könnten. Die besonderen „spezifischen“ Einflüsse, welche hier hinzutreten und die einfachen Gesetzmäßigkeiten der verdünnten Lösungen verwischen, sind von höchstem Interesse und verdienen ein eingehendes Studium; doch erst in neuerer Zeit sind die ersten diesbezüglichen zielbewußten Schritte gemacht worden.

Die Löslichkeit hängt, wie oben schon betont, sehr stark von der

Art des Lösungsmittels ab; wir wollen diesen Einfluß als „Natur des Mediums“ bezeichnen, Näheres darüber ist noch nicht bekannt. Wenn wir nun zu einem Lösungsmittel eine fremde Substanz hinzufügen, so wird, wenn letztere nur in sehr geringer Menge zugesetzt wird, die Natur des Mediums sich nicht ändern, d. h. eine verdünnte Lösung einer beliebigen Substanz hat die gleiche lösende Wirkung wie das reine Lösungsmittel. Wohl aber wird mit wachsender Konzentration der zugesetzten Substanz sich die Natur des Mediums ändern, und zwar geschieht dies nach den bisherigen Erfahrungen ziemlich rasch, d. h. mit einer höheren Potenz (z. B. der zweiten) der Konzentration des hinzugesetzten Bestandteils. Fügt man zu einer wässerigen Lösung von Rohrzucker Alkohol, so wird er gefällt, weil er in dem neu entstandenen Medium sehr viel weniger löslich ist<sup>1)</sup>.

Nach neueren Untersuchungen (vgl. besonders Roth, Zeitschr. physik. Chem. 24. 114 [1897]; Rothmund, ibid. 33. 401 [1900]; W. Biltz, ibid. 43. 41 [1903]; Levin, Diss. Göttingen 1904) wird die lösende Wirkung des Wassers in der Regel merklich durch Zusatz von Elektrolyten, besonders solcher mit mehrwertigen Ionen, verringert; es dürfte dies nach aller Wahrscheinlichkeit damit zusammenhängen, daß nach S. 449 auch die Dichte des Wassers erheblich durch Gegenwart freier Ionen im Wasser beeinflusst wird.

Ein schönes Beispiel über den Einfluß der Natur des Mediums haben die Versuche von Villard über die lösende Wirkung komprimierter Gase gebracht (Journ. de phys. [3] 5. 453 [1896]; ref. Zeitschr. physik. Chem. 23. 373 [1897]). In einem Vakuum oder einem verdünnten indifferenten Gase verdampft jeder feste oder flüssige Stoff seinem Dampfdruck entsprechend; wird das indifferente Gas aber stark (z. B. auf 100 Atm.) komprimiert, so treten spezifische Lösungserscheinungen auf. Brom verdampft z. B. in einer Atmosphäre von komprimiertem Sauerstoff in viel größeren Mengen als im Vakuum; eine sehr viel schwächere lösende Wirkung besitzt komprimierter Wasserstoff.

**Löslichkeit von Hydraten.** Für die Löslichkeit kristallwasserhaltiger Salze in Wasser läßt sich hingegen ein Einfluß fremden Zusatzes theoretisch vorhersehen, auch wenn dieser Zusatz zu gering ist, um die Natur des Mediums zu ändern. Auf die thermodynamische Berechnung dieses Einflusses soll hier nicht eingegangen werden; von vornherein ist aber ersichtlich, daß das im sich lösenden Hydrat enthaltene Wasser vom Lösungsmittel um so leichter aufgenommen und daher um so stärker gelöst wird, je niedriger die Dampfspannung des lösenden Wassers ist, daß also mit anderen Worten die Löslichkeit eines Hydrates im Wasser durch einen fremden Zusatz um so mehr anwachsen wird, je mehr derselbe die Dampfspannung des Wassers verkleinert. Wegen weiterer Einzelheiten vergleiche die eingehende theoretische und experimentelle Untersuchung von H. Goldschmid<sup>2)</sup>.

**Gleichgewicht zwischen festen Stoffen und Lösungen.** Dieser Fall ist offenbar ganz so zu behandeln wie das Gleichgewicht zwischen

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu besonders die Monographie von Rothmund, „Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung“. Leipzig 1907.

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 17. 145 (1895).

festen Körpern und einer gasförmigen Phase. Die Konzentration jeder Molekülgattung, die in fester Form zugegen ist, bleibt bei einer Verschiebung des Gleichgewichts konstant, und für die homogene Lösung gilt das Gesetz der chemischen Massenwirkung, wie wir es schon im vorigen Kapitel angewandt haben.

Der einfachste hierher gehörige Fall ist die Dissoziation bei der Auflösung, die wir bei Traubensäure und vielen anderen racemischen Verbindungen, welche bei der Auflösung in die Rechts- und Linksmodifikation sich spalten, ferner bei vielen Doppelsalzen oder kristallwasserhaltigen Salzen, die in ihre Komponenten (die beiden Einzelsalze oder Salz und Wasser) zerfallen, und besonders häufig bei der Auflösung von Salzen finden, die in ihre Ionen sich dissoziieren.

Die Gleichungen für diesen Fall ergeben sich folgendermaßen<sup>1)</sup>. Sei  $u$  die Konzentration des nichtdissoziierten Bestandteiles, so ist

$$u = \text{konst.};$$

sind in der Lösung  $u_1$  und  $u_2$  die Konzentrationen der beiden Komponenten, in die die feste Verbindung bei der Auflösung sich spaltet, so folgt aus der Gleichung der Dissoziationsisotherme

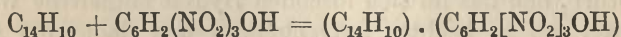
$$Ku = u_1 u_2.$$

Solange der sich dissoziierende Stoff in fester Form auf dem Boden liegt oder, wie man sich kurz ausdrückt, als „Bodenkörper“ fungiert, bleibt, wie erwähnt,  $u$  konstant, und es ist daher auch

$$u_1 u_2 = \text{konst.}$$

Wir finden hier also dieselben Gleichungen wieder, wie sie nach S. 551 für die Dissoziation des Ammoniumsulfhydrats galten.

Eine Anwendung vorstehender Gleichungen hat eine von R. Behrend<sup>2)</sup> durchgeführte Untersuchung geliefert. Bringt man in Alkohol Anthrazen und Pikrinsäure zusammen, so bildet sich nach der Gleichung



Anthrazenpikrat, wie aus einer deutlichen Rotfärbung der Lösung auch dem Auge sichtbar wird; doch bildet sich die Verbindung nur zum kleineren Teile, d. h. sie ist in der Lösung weitgehend dissoziiert.

Es wurde nun zunächst die Löslichkeit des Anthrazens und der Pikrinsäure bestimmt, die sich zu 0,176 bzw. 7,452 g in 100 Teilen Lösung bei 25° ergab. Sodann wurden eine Reihe Lösungen wechselnder Zusammensetzung analysiert, welche teils Anthrazen, teils Anthrazenpikrat als Bodenkörper enthielten; die Resultate dieser Bestimmungen enthält nachfolgende Tabelle:

<sup>1)</sup> Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 4. 372 (1889).

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 15. 183 (1894).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Anthrazen <i>a</i>	0,190	0,206	0,215	0,228	0,236	0,202	0,180	0,162	0,151	0,149
Pikrinsäure <i>p</i>	1,017	2,071	2,673	3,233	3,469	3,994	5,087	5,843	6,727	7,511
Anthrazen diss. <i>u</i> <sub>1</sub>	0,176	0,176	0,176	0,176	0,183	0,149	0,127	0,109	0,098	0,096
Pikrinsäure diss. <i>u</i> <sub>2</sub>	0,999	2,032	2,623	3,166	3,401	3,926	5,019	5,775	6,659	7,443
Pikrat <i>u</i>	0,032	0,069	0,089	0,119	0,121	0,121	0,121	0,121	0,121	0,121
$\frac{u_1 \cdot u_2}{u}$	5,5	5,2	5,2	4,7	5,1	4,8	5,3	5,2	5,4	5,9

*a* und *p* sind die Mengen beider Komponenten, die teils in freiem Zustande, teils gebunden an die andere Komponente in Lösung sich befanden. In Lösung 1 bis 4 war Anthrazen, in Lösung 6 bis 9 Anthrazen-pikrat Bodenkörper; 5 war an beiden Körpern, 10 an Pikrat und Pikrinsäure gesättigt.

Lösungen 1 bis 4 enthalten sämtlich mehr Anthrazen, als der Löslichkeit des Anthrazens (0,176) entspricht; der Ueberschuß muß in der Form des Pikrats in Lösung sein, welche Menge in der fünften Reihe berechnet ist. Subtrahiert man die in der Form von Pikrat vorhandene (dem erwähnten Ueberschuß äquivalente) Pikrinsäuremenge von *p*, so resultieren die in der vierten Horizontalreihe berechneten Werte von *u*<sub>2</sub>.

Lösung 5 ist sowohl an Anthrazen wie an Pikrat gesättigt; die hierin vorhandene Pikratmenge, die also  $0,236 - 0,176 = 0,060$  g Anthrazen äquivalent ist und daher  $0,060 \frac{229 + 178}{178} = 0,137$  (229 und 178 die Mole-

kulargewichte von Pikrinsäure und Anthrazen) beträgt, gibt die Menge nichtdissozierten Pikrats, die in allen Lösungen vorhanden sein muß, welche festes Pikrat als Bodenkörper enthalten. Dieselbe Größe können wir aber auch aus Lösung 10 berechnen, die an Pikrinsäure und Pikrat gesättigt ist und  $7,511 - 7,452 = 0,059$  Pikrinsäure mehr enthält, als der Löslichkeit der Pikrinsäure entspricht. Auch diese Menge kann nur als Pikrat vorhanden sein, und wir finden so für die Menge nichtdissozierten

Pikrats  $0,059 \frac{229 + 178}{229} = 0,105$ . Das Mittel beider Bestimmungen (0,137

und 0,105) beträgt 0,121, welche Größe wir als *u* in den Lösungen 5 bis 10 verzeichnet finden, die Pikrat als Bodenkörper enthalten. *u*<sub>1</sub> berechnet sich für diese Lösungen natürlich einfach in der Weise, daß man von der insgesamt vorhandenen Menge Anthrazen die als Pikrat vorhandene, *u* äquivalente Menge Anthrazen abzieht, und ebenso ergibt sich *u*<sub>2</sub>.

Die Theorie verlangt für alle Lösungen die Gültigkeit der Gleichung

$$K = \frac{u_1 u_2}{u};$$

in der Tat ist dieser Ausdruck konstant, soweit es die Beobachtungsfehler gestatten. Für die Lösungen 5 bis 10 ist wegen Konstanz von  $u$

$$u_1 u_2 = \text{konst.},$$

für die Lösungen 1 bis 5 wegen Konstanz von  $u_1$

$$\frac{u_2}{u} = \text{konst.}$$

Dampfen wir eine alkoholische Lösung ein, die Anthrazen und Pikrinsäure enthält, so wird je nach dem Mengenverhältnis Anthrazen, Pikrat oder Pikrinsäure ausfallen, und zwar wird diejenige Molekülgattung in fester Form sich abscheiden, deren Löslichkeitsgrenze überschritten ist. Nehmen wir etwa an, die Lösung enthielte beide Komponenten in ungefähr äquivalenter Menge, jedoch Pikrinsäure in einem kleinen Ueberschuß, dann wird beim Eindampfen der Lösung zunächst Anthrazen sich abscheiden und erst, wenn beim fortgesetzten Einengen die Menge der Pikrinsäure  $\frac{3,469}{0,236} = 14,7$ mal so groß wie die des Anthrazens geworden ist, fällt Pikrat aus.

Da nunmehr gleichzeitig Anthrazen und Pikrat am Boden liegen, so ist sowohl  $u_1$  wie  $u$ , also auch  $u_2$  konstant, d. h. es bleibt beim weiteren Eindampfen die Lösung ungeändert. Dabei wird aber die Konzentration der im Ueberschuß vorhandenen Pikrinsäure zunächst erhöht; es muß also Anthrazen in Lösung gehen, um mit Pikrinsäure als Pikrat auszufallen, und es nimmt daher beim Eindampfen die ausgeschiedene Anthrazenmenge immer mehr ab, bis sie schließlich ganz verschwindet. Dann haben wir als Bodenkörper allein Pikrat und wir kommen in das Gebiet der Lösungen 6 bis 9. Schließlich wird bei immer fortgesetztem Einengen der Lösung auch die Pikrinsäure die Konzentration der Sättigung erreichen und demgemäß bei konstant erhaltener Zusammensetzung gleich derjenigen der Lösung 10 (der Bodenkörper wegen ist hier ja  $u$  und  $u_2$ , demgemäß auch  $u_1$  konstant) ein Gemenge von Pikrat und Pikrinsäure ausfallen, bis aller Alkohol verdunstet ist.

Wenn man die Löslichkeit der einzelnen Molekülgattungen und das Gleichgewicht in der Lösung kennt, so hat man es also innerhalb gewisser Grenzen in der Hand, eine beliebige Molekülgattung auskristallisieren zu lassen und so in reiner Form zu erhalten. So muß man, um Anthrazenpikrat aus alkoholischer Lösung zu gewinnen, eine Lösung mit einem großen Ueberschuß an Pikrinsäure zur Kristallisation bringen.

Würde die Löslichkeit der Pikrinsäure weniger als 3,401 betragen, so würde es offenbar (wenn Uebersättigungen ausgeschlossen sind) gar nicht möglich sein, das Pikrat auszukristallisieren. Man sieht also, daß sich keineswegs alle in Lösung vorhandenen Verbindungen notwendig auch durch Kristallisation gewinnen und so in ihrer Zusammensetzung erkennen lassen; wohl aber wird es möglich sein, sie durch ein sachgemäßes Studium des chemischen Gleichgewichts zu ermitteln.

Behandelt man das Pikrat mit Alkohol, so geht es nach den Zahlen obiger Tabelle so weitgehend in Lösung, daß die Konzentration des durch



Dissoziation gebildeten Anthrazens den Wert der Sättigung übersteigt, d. h. es fällt festes Anthrazen aus, die Verbindung wird also durch Alkohol zersetzt.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Kristallisation und Auflösung von Doppelsalzen; nur kommt hier noch hinzu, daß bei wässerigen Lösungen die Komponenten meistens weitgehend elektrolytisch gespalten sind<sup>1)</sup>.

**Mehrere Phasen variabler Zusammensetzung; Dampfspannung von Lösungen.** Wir können nunmehr einen Schritt weiter gehen und den Fall betrachten, daß mehrere Phasen von variabler Zusammensetzung im Systeme vorkommen, die im gasförmigen oder flüssigen Aggregatzustande sich befinden können.

Der Gleichgewichtszustand, welcher sich zwischen einer verdünnten Lösung nicht merklich flüchtiger Stoffe und dem Dampfe, welchen sie entsendet, herstellt, ist durch die Dampfdruckformel völlig bestimmt, wonach die relative Dampfdruckerniedrigung, welche das Lösungsmittel durch Zusatz eines fremden Stoffes erfährt, gleich dem Verhältnis der Zahl gelöster Moleküle zu derjenigen des Lösungsmittels ist (S. 155). Für konzentrierte Lösungen ist dies Gesetz wenigstens zur ersten Orientierung geeignet.

Im Sinne der kinetischen Betrachtungsweise chemischer Gleichgewichte haben wir auch dieses als ein dynamisches aufzufassen; bei Koexistenz einer wässerigen Lösung und Wasserdampf z. B. werden also in jedem Augenblick aus jedem Oberflächenstück einer Lösung ebensoviel Wassermoleküle herausfahren, wie sich durch Kondensation niederschlagen.

Wir wollen jetzt den entgegengesetzten extremen Fall betrachten, daß aus der Lösung nur oder wenigstens überwiegend der gelöste Stoff verdampft, daß also ihr Dampfdruck von letzterem ausgeübt wird und der von der Lösung entsandte Dampf fast ausschließlich aus den Molekülen des gelösten Stoffes besteht. Wenn der gelöste Stoff als solcher und im Gaszustande bei gleicher Konzentration unter gleichem osmotischen bzw. Gasdruck steht oder mit anderen Worten bei der Verdampfung seinen Molekularzustand nicht ändert, so muß nach S. 159 Proportionalität zwischen den Konzentrationen des gelösten Stoffes in den beiden Phasen des betrachteten Systems stattfinden; es gilt unter diesen Umständen Henrys Absorptionsgesetz. Bezeichnet also  $\pi$  den osmotischen Druck des gelösten Stoffes und  $P$  den Gasdruck, unter welchem er in dem mit der Lösung in Berührung befindlichen Dampftraume vorhanden ist, so ist bei konstanter Temperatur

$$\pi = L P$$

oder

$$c = L C,$$

<sup>1)</sup> Vgl. hierüber die eingehenden Arbeiten van't Hoff's: „Bildung und Spaltung von Doppelsalzen.“ Leipzig 1897; ferner die Darstellung von R. Marc: „Chemische Gleichgewichte.“ Jena 1911.

wenn wir mit  $c$  und  $C$  die Konzentrationen in beiden Phasen bezeichnen. Den Proportionalitätsfaktor  $L$  bezeichnen wir als Löslichkeitskoeffizienten des betreffenden Stoffes; er steht mit dem Absorptionskoeffizienten, unter welchem man nach Bunsen<sup>1)</sup> das von der Volumeinheit des Lösungsmittels bei 760 mm Druck absorbierte Gasvolum (bei 0° und unter 760 mm Druck gedacht) versteht, in der einfachen Beziehung, daß er aus letzterem durch Multiplikation mit  $(1 + 0,00366 t)$  erhalten wird, wenn  $t$  die Versuchstemperatur bezeichnet.

Die Proportionalität zwischen osmotischem Druck und Gasdruck läßt sich leicht molekulartheoretisch verstehen; wenn die Lösung mit dem Dampfdruck im Gleichgewicht sich befindet, so werden in jedem Augenblick ebensoviel Moleküle des gelösten Stoffes aus der Lösung herausfahren, wie aus dem Gasraum sich niederschlagen; da nun aber die Menge sowohl der verdampfenden wie der sich niederschlagenden Moleküle ihrer Anzahl, also den Konzentrationen in der Lösung und im Dampfdruck proportional sein muß, so wird auch zwischen letzteren beiden Proportionalität stattfinden. Man sieht so auch, wie die Gleichheit der Molekulargröße in Lösung und im Gasraum eine notwendige Bedingung für die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes bildet, weil andernfalls die Anzahl der herausfahrenden und sich niederschlagenden Moleküle den Konzentrationen nicht proportional sein könnte. Sind verschiedene aufeinander nicht einwirkende Molekulgattungen zugegen, so findet natürlich auch keine gegenseitige Beeinflussung statt, d. h. von einem Gemisch verschiedener Gase löst sich jedes einzelne so, als ob die anderen gar nicht zugegen wären (Absorptionsgesetz von Dalton).

Nehmen wir die im letzten Abschnitt mitgeteilte molekulartheoretische Betrachtung als beweiskräftig an, so können wir daraus leicht die Buch I, Kap. 5 eingehend besprochene Theorie der verdünnten Lösungen vollständig ableiten. Bezeichnen wir mit  $p'$  den Dampfdruck eines Gemisches aus einem Mol Lösungsmittel und  $x$  Mol gelösten Stoffes, so gilt dafür allgemein nach S. 124 die Gleichung

$$\frac{d \ln p'}{dx} + x \frac{d \ln P}{dx} = 0;$$

für eine verdünnte Lösung ( $x$  klein gegen 1) aber gilt nach obigem

$$P = ax$$

(Henry's Absorptionsgesetz), so daß sich ergibt

$$\frac{d \ln p'}{dx} + 1 = 0$$

oder integriert

$$\ln p' = -x + \text{const.}$$

und für  $x = 0$ , woselbst  $p'$  in den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels übergeht,

$$\ln p = \text{const.}$$

Durch Subtraktion folgt dann

$$\ln \frac{p}{p'} = x,$$

welch letztere Gleichung mit Formel 14, S. 155, für verdünnte Lösungen identisch

<sup>1)</sup> Gasometrische Methoden. Braunschweig 1877.

ist, weil  $x = \frac{n}{N}$  ist und für  $\ln \frac{p}{p'}$  mit hinreichender Annäherung auch  $\frac{p-p'}{p'}$  gesetzt werden kann.

**Verteilungssatz.** Aber auch der Fall, daß mehrere miteinander im chemischen Umsatze befindliche Molekül-gattungen gleichzeitig aus einem beliebigen Lösungsmittel verdampfen, läßt sich mittels einer kinetischen Betrachtungsweise auf den obigen Fall zurückführen. Dieselbe Ueberlegung nämlich, welche wir soeben nur für eine Molekül-gattung angestellt haben, läßt sich unverändert auf jede einzelne übertragen, welche an dem chemischen Gleichgewichtszustande partizipiert, der sich in der Lösung und in dem damit in Berührung befindlichen Dampf-raume hergestellt hat; denn damit Gleichgewicht vorhanden sei, ist es offenbar notwendig, daß von jeder einzelnen Molekül-gattung ebensoviel Moleküle aus der flüssigen in die gasförmige Phase eintreten, wie umgekehrt, weil ja andernfalls das Gleichgewicht fortwährend gestört werden würde. Wir gelangen zu dem Resultate, daß bei gegebener Temperatur für jede Molekül-gattung ein konstantes Teilungsverhältnis zwischen einem Lösungsmittel und dem Dampf-raum stattfindet, unabhängig von der Gegenwart anderer Molekül-gattungen, gleichgültig, ob sie mit jener im chemischen Umsatze sich befinden oder nicht<sup>1)</sup>.

**Gleichzeitige Verdampfung von Lösungsmitteln und gelösten Stoffen.** Dieser strenggenommen allein vorkommende Fall erledigt sich durch Kombination der soeben mitgeteilten Gesetze; es ergibt sich so:

1. Der Partialdruck des Lösungsmittels in dem mit der Lösung im Gleichgewichte befindlichen Dampfe ist gleich dem Dampfdruck  $p$  des reinen Lösungsmittels bei der betreffenden Temperatur, vermindert um die Erniedrigung durch die gelösten Stoffe, welche sich nach der v a n't H o f f'schen Dampfdruckformel zu

$$p \frac{n}{N+n}$$

berechnet, worin  $n$  die Gesamtzahl gelöster Moleküle bedeutet, die auf  $N$  Moleküle des Lösungsmittels kommen<sup>2)</sup>.

2. Die Dampftensionen  $p_1, p_2 \dots$  der gelösten Stoffe lassen sich nach den Formeln

$$p_1 = \frac{\pi_1}{L_1}, p_2 = \frac{\pi_2}{L_2} \dots$$

berechnen, wenn  $\pi_1, \pi_2 \dots$  die osmotischen Partialdrucke der einzelnen in

<sup>1)</sup> N e r n s t, Zeitschr. physik. Chem. 8. 110 (1891); vgl. auch A u l i c h, *ibid.* 8. 105.

<sup>2)</sup> Aendert sich der Gesamtdruck beträchtlich in der Gasphase, so ist außerdem noch der Umstand zu beachten, daß das Lösungsmittel durch äußeren Druck seinen Dampfdruck ändert, wie thermodynamisch später bewiesen werden wird. Vgl. hierüber Buch IV, Kap. 3, Abschn. „Einfluß ungleichförmigen Druckes“.

Lösung befindlichen Molekül-gattungen und  $L_1, L_2 \dots$  ihre Löslichkeitskoeffizienten bedeuten. Die Partialdrucke der einzelnen Molekül-gattungen im Dampf-raum sind also den Konzentrationen in der Lösung proportional. Wenn mit Aenderung der Konzentrationen weder in der Lösung noch im Gaszustande eine Aenderung des Molekularzustandes (Dissoziation oder sonstige Reaktion zwischen den gelösten und verdampfenden Stoffen) verbunden ist, so wird auch der Gesamtdruck der gelösten Stoffe im gesättigten Dampfe proportional der Konzentration in der Lösung sein; aber dies hört auf, wenn eine mit Aenderung der Molekülzahl verbundene Verschiebung des zwischen den gelösten Stoffen bestehenden Gleichgewichts bei Aenderung der Konzentration vor sich geht. —

Zur Prüfung dieser Forderungen meiner Theorie habe ich (l. c.) das Gleichgewicht zwischen Lösungen von Essigsäure in Benzol und ihrem gesättigten Dampfe untersucht. Essigsäure ist in Lösung sowohl wie als Dampf ein Gemisch von Molekülen der Größe  $(\text{CH}_3\text{COOH})$  und  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ , und da der Dissoziationszustand mit der Konzentration sich ändert, so war zu erwarten, daß für den Dampf der Essigsäure Henrys Gesetz keine Gültigkeit besitzt. Die Messungen des Partialdruckes des Essigsäuredampfes geschahen durch Bestimmung der Siedepunktänderungen, welche durch Zusatz von Essigsäure zum Benzol hervorgerufen wurden und durch Beckmanns Apparat sich scharf messen ließen. Aus dem Unterschiede zwischen den beobachteten und nach der Dampfdruckformel berechneten Aenderungen des Siedepunktes läßt sich der gesuchte Partialdruck ableiten. In der folgenden Tabelle bedeuten  $m$  die Anzahl g gelöster Essigsäure auf 100 g Benzol,  $x$  den Dissoziationsgrad derselben in der Lösung, wie er sich für verdünnte Lösungen den Siedepunktbestimmungen verwandter nichtflüchtiger Säuren entnehmen und für die verschiedenen Konzentrationen nach der Gleichung der Dissoziationsisotherme (S. 537)

$$\frac{m x^2}{1 - x} = \text{konst.}$$

berechnen läßt.  $p$  ist der aus den Siedepunktänderungen abgeleitete, in mm Hg ausgedrückte Partialdruck des Essigsäuredampfes.

$m$	$x$	$p$ beob.	$p$ ber.	$\Delta$	$\alpha$
0,150	0,20	2,4	2,6	2,24	0,87
0,663	0,10	6,6	6,5	2,44	0,70
1,64	0,065	11,8	11,6	2,61	0,60
1,87	0,061	12,9	12,6	2,63	0,58
2,60	0,055	16,1	15,7	2,71	0,54
4,13	0,042	21,8	21,4	2,81	0,48
5,00	0,038	23,6	23,9	2,83	0,47
6,83	0,033	31,4	31,1	2,96	0,40
7,53	0,031	33,5	33,4	2,99	0,38
8,42	0,029	36,4	36,4	3,02	0,36

Von Proportionalität zwischen  $m$  und  $p$ , wie es das H e n r y s c h e Gesetz in der gewöhnlichen Fassung verlangen würde, ist nicht die Rede; wohl aber gilt dasselbe für die beiden einzelnen Molekül-gattungen, das doppelte und das einfache Molekül, welche den Essigsäuredampf bilden, wie folgende Rechnung zeigt.

In Lösung ist die Zahl der normalen Moleküle dem Werte von  $m x$  oder auch von  $\sqrt{m(1-x)}$  proportional. Für den Gaszustand berechnet sich der Dissoziationsgrad  $\alpha$  aus der Dampfdichte  $\Delta$  der Essigsäure zu

$$\alpha = \frac{4,146 - \Delta}{\Delta},$$

worin 4,146 den dem Werte  $\alpha = 0$  entsprechenden Grenzwert der Dampfdichte der Essigsäure darstellt. Die der Beobachtungstemperatur (Siedepunkt des Benzols =  $80^\circ$ ) entsprechenden Dampfdichten  $\Delta$  sind in der fünften Kolumne aus der Gleichung der Dissoziationsisotherme (S. 525)

$$\frac{\Delta - 2,073}{(4,146 - \Delta)^2 p} = K'$$

berechnet, worin nach G i b b s<sup>1)</sup> bei  $80^\circ$   $K' = 0,0201$  zu setzen ist. Da nun die Anzahl normaler Moleküle in der Volumeinheit des Dampfes proportional ist dem Produkte aus der in der Volumeinheit befindlichen Masse des Essigsäuredampfes und seinem Dissoziationsgrade, also dem Ausdruck

$$\Delta p \alpha = \Delta p \frac{4,146 - \Delta}{\Delta} = p(4,146 - \Delta),$$

so muß Proportionalität zwischen den Werten von

$$\sqrt{m(1-x)} \text{ und } p(4,146 - \Delta)$$

bestehen. Tatsächlich finden wir denn auch, daß die in der vierten Kolumne nach der Formel

$$p = 14,4 \frac{\sqrt{m(1-x)}}{4,146 - \Delta} \text{ mm Hg}$$

berechneten Werte von  $p$  mit dem Ergebnis der Beobachtung in ausgezeichneter Weise übereinstimmen. Der Proportionalitätsfaktor 14,4 entspricht dem Löslichkeitskoeffizienten der  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -Moleküle. Ähnliche Resultate lieferte die Messung der Tensionen ätherischer Lösungen von Wasser, welcher Stoff ähnlich wie Essigsäure Neigung zur Bildung von Doppelmolekeln  $(\text{H}_2\text{O})_2$  zeigt.

**Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten.** Viele Flüssigkeiten haben die Eigenschaft, sich gegenseitig nur teilweise zu lösen, wie z. B. Wasser und Aether. Jeder Temperatur entspricht eine ganz bestimmte Löslichkeit der einen in der anderen und umgekehrt. Was den Einfluß der Temperatur anlangt, so steigen meistens die gegenseitigen Löslichkeiten mit der Temperatur; dann wird die Zusammensetzung der beiden

1) Sil. Journ. 18. 371 (1879).

Lösung befindlichen Molekül-gattungen und  $L_1, L_2 \dots$  ihre Löslichkeitskoeffizienten bedeuten. Die Partialdrucke der einzelnen Molekül-gattungen im Dampf-raum sind also den Konzentrationen in der Lösung proportional. Wenn mit Aenderung der Konzentrationen weder in der Lösung noch im Gaszustande eine Aenderung des Molekularzustandes (Dissoziation oder sonstige Reaktion zwischen den gelösten und verdampfenden Stoffen) verbunden ist, so wird auch der Gesamtdruck der gelösten Stoffe im gesättigten Dampfe proportional der Konzentration in der Lösung sein; aber dies hört auf, wenn eine mit Aenderung der Molekülzahl verbundene Verschiebung des zwischen den gelösten Stoffen bestehenden Gleichgewichts bei Aenderung der Konzentration vor sich geht. —

Zur Prüfung dieser Forderungen meiner Theorie habe ich (l. c.) das Gleichgewicht zwischen Lösungen von Essigsäure in Benzol und ihrem gesättigten Dampfe untersucht. Essigsäure ist in Lösung sowohl wie als Dampf ein Gemisch von Molekülen der Größe  $(\text{CH}_3\text{COOH})$  und  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ , und da der Dissoziationszustand mit der Konzentration sich ändert, so war zu erwarten, daß für den Dampf der Essigsäure Henrys Gesetz keine Gültigkeit besitzt. Die Messungen des Partialdruckes des Essigsäuredampfes geschahen durch Bestimmung der Siedepunktänderungen, welche durch Zusatz von Essigsäure zum Benzol hervorgerufen wurden und durch Beckmanns Apparat sich scharf messen ließen. Aus dem Unterschiede zwischen den beobachteten und nach der Dampfdruckformel berechneten Aenderungen des Siedepunktes läßt sich der gesuchte Partialdruck ableiten. In der folgenden Tabelle bedeuten  $m$  die Anzahl g gelöster Essigsäure auf 100 g Benzol,  $x$  den Dissoziationsgrad derselben in der Lösung, wie er sich für verdünnte Lösungen den Siedepunktbestimmungen verwandter nichtflüchtiger Säuren entnehmen und für die verschiedenen Konzentrationen nach der Gleichung der Dissoziationsisotherme (S. 537)

$$\frac{m x^2}{1 - x} = \text{konst.}$$

berechnen läßt.  $p$  ist der aus den Siedepunktänderungen abgeleitete, in mm Hg ausgedrückte Partialdruck des Essigsäuredampfes.

$m$	$x$	$p$ beob.	$p$ ber.	$\Delta$	$\alpha$
0,150	0,20	2,4	2,6	2,24	0,87
0,663	0,10	6,6	6,5	2,44	0,70
1,64	0,065	11,8	11,6	2,61	0,60
1,87	0,061	12,9	12,6	2,63	0,58
2,60	0,055	16,1	15,7	2,71	0,54
4,13	0,042	21,8	21,4	2,81	0,48
5,00	0,038	23,6	23,9	2,83	0,47
6,83	0,033	31,4	31,1	2,96	0,40
7,53	0,031	33,5	33,4	2,99	0,38
8,42	0,029	36,4	36,4	3,02	0,36

Von Proportionalität zwischen  $m$  und  $p$ , wie es das H e n r y s c h e Gesetz in der gewöhnlichen Fassung verlangen würde, ist nicht die Rede; wohl aber gilt dasselbe für die beiden einzelnen Molekülgattungen, das doppelte und das einfache Molekül, welche den Essigsäuredampf bilden, wie folgende Rechnung zeigt.

In Lösung ist die Zahl der normalen Moleküle dem Werte von  $m x$  oder auch von  $\sqrt{m(1-x)}$  proportional. Für den Gaszustand berechnet sich der Dissoziationsgrad  $\alpha$  aus der Dampfdichte  $\Delta$  der Essigsäure zu

$$\alpha = \frac{4,146 - \Delta}{\Delta},$$

worin 4,146 den dem Werte  $\alpha = 0$  entsprechenden Grenzwert der Dampfdichte der Essigsäure darstellt. Die der Beobachtungstemperatur (Siedepunkt des Benzols =  $80^\circ$ ) entsprechenden Dampfdichten  $\Delta$  sind in der fünften Kolumne aus der Gleichung der Dissoziationsisotherme (S. 525)

$$\frac{\Delta - 2,073}{(4,146 - \Delta)^2 p} = K'$$

berechnet, worin nach G i b b s <sup>1)</sup> bei  $80^\circ$   $K' = 0,0201$  zu setzen ist. Da nun die Anzahl normaler Moleküle in der Volumeinheit des Dampfes proportional ist dem Produkte aus der in der Volumeinheit befindlichen Masse des Essigsäuredampfes und seinem Dissoziationsgrade, also dem Ausdruck

$$\Delta p \alpha = \Delta p \frac{4,146 - \Delta}{\Delta} = p(4,146 - \Delta),$$

so muß Proportionalität zwischen den Werten von

$$\sqrt{m(1-x)} \text{ und } p(4,146 - \Delta)$$

bestehen. Tatsächlich finden wir denn auch, daß die in der vierten Kolumne nach der Formel

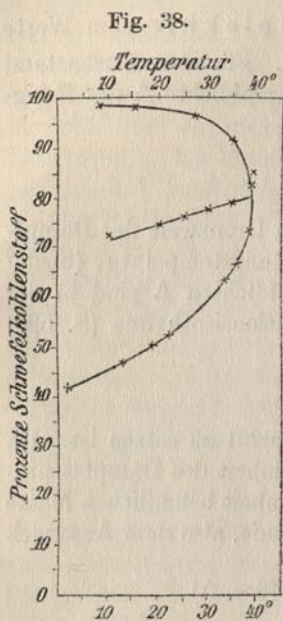
$$p = 14,4 \frac{\sqrt{m(1-x)}}{4,146 - \Delta} \text{ mm Hg}$$

berechneten Werte von  $p$  mit dem Ergebnis der Beobachtung in ausgezeichneter Weise übereinstimmen. Der Proportionalitätsfaktor 14,4 entspricht dem Löslichkeitskoeffizienten der  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -Moleküle. Ähnliche Resultate lieferte die Messung der Tensionen ätherischer Lösungen von Wasser, welcher Stoff ähnlich wie Essigsäure Neigung zur Bildung von Doppelmolekeln  $(\text{H}_2\text{O})_2$  zeigt.

**Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten.** Viele Flüssigkeiten haben die Eigenschaft, sich gegenseitig nur teilweise zu lösen, wie z. B. Wasser und Aether. Jeder Temperatur entspricht eine ganz bestimmte Löslichkeit der einen in der anderen und umgekehrt. Was den Einfluß der Temperatur anlangt, so steigen meistens die gegenseitigen Löslichkeiten mit der Temperatur; dann wird die Zusammensetzung der beiden

<sup>1)</sup> Sil. Journ. 18. 371 (1879).

Lösungen sich immer mehr nähern, bis sie gleich wird<sup>1)</sup>, d. h. vollkommene Mischbarkeit eintritt, eine an die „kritische Temperatur“ erinnernde Erscheinung. Bisweilen aber nehmen beide Löslichkeiten mit zunehmender Temperatur ab, oder schließlich die eine steigt, die andere fällt mit der Temperatur, wie es bei Wasser und Aether der Fall ist; erwärmt man nämlich mit Aether gesättigtes Wasser oder kühlt mit Wasser gesättigten Aether ab, so beobachtet man in beiden Fällen eine Trübung der ursprünglich klaren Flüssigkeit, woraus hervorgeht, daß die Löslichkeit des Aethers im Wasser mit steigender Temperatur abnimmt und diejenige des Wassers in Aether umgekehrt mit ihr ansteigt.



Diese Verhältnisse sind eingehender zuerst von Alexejew<sup>2)</sup>, dann in neuerer Zeit von V. Rothmund<sup>3)</sup> untersucht worden. Aus den Löslichkeitsbestimmungen des letztgenannten Forschers sei beistehendes Diagramm (Fig. 38) wiedergegeben, welches die Kombination Schwefelkohlenstoff-Methylalkohol betrifft. Der obere Ast der Kurve stellt die Zusammensetzung des an Methylalkohol gesättigten Schwefelkohlenstoffs, der untere die Zusammensetzung des an Schwefelkohlenstoff gesättigten Methylalkohols vor. Bei 40,5° gehen die Kurven ineinander über, d. h. oberhalb dieser Temperatur werden die beiden Flüssigkeiten in jedem Verhältnis mischbar.

In der Regel war bei den untersuchten Flüssigkeitspaaren der Verlauf ähnlich wie in Fig. 38 gezeichnet; selten wiesen beide oder einer der beiden Kurvenäste ein Maximum bzw. Minimum auf.

Bildet man aus den Zusammensetzungen der beiden koexistierenden Lösungen den Mittelwert, so resultiert in allen Fällen, wie ebenfalls aus Fig. 38 zu ersehen, eine gerade Linie, eine offenbar an die Regel von Cailletet und Mathias (S. 75) erinnernde Gesetzmäßigkeit. Da die „kritische Lösungstemperatur“ sich relativ leicht und genau bestimmen läßt, so ist die Ordinate, welche der kritischen Lösungstemperatur entspricht und die Zusammensetzung angibt, bei der die beiden Lösungen identisch werden, ebenfalls sicher durch eine geradlinige Interpolation zu ermitteln. Die direkte Bestimmung jener Zusammensetzung ist weniger einfach, weil dieselbe in der Nähe der kritischen Lösungstemperatur sehr rasch mit der Temperatur variiert.

<sup>1)</sup> Vgl. jedoch hierzu die S. 76 für die kritischen Erscheinungen gemachten Bemerkungen, die sinngemäß auch auf obigen Fall zu übertragen sind.

<sup>2)</sup> Wied. Ann. 28. 305 (1888).

<sup>3)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 26. 433 (1898).



Zwei sich gegenseitig beschränkt lösende Flüssigkeiten sind also miteinander im Gleichgewichte, wenn sie sich gegenseitig bis zur Sättigung gelöst haben. Daraus folgt, daß der von jeder der beiden Schichten entsandte gesättigte Dampf gleichen Druck und gleiche Zusammensetzung besitzt. Denn da die beiden Schichten des Gemisches miteinander im Gleichgewichte sind, muß es auch ihr gesättigter Dampf sein, weil andernfalls das Gleichgewicht gestört werden würde, indem ein Destillationsprozeß die Zusammensetzung der beiden Schichten änderte. Diese Forderung der Theorie ist von Konowalow (S. 117) experimentell bestätigt worden. Der Partialdruck jedes einzelnen der beiden Bestandteile muß ferner immer kleiner sein, als dem Dampfdrucke der beiden reinen Lösungsmittel entspricht, weil eben jedes der beiden letzteren durch Auflösung des anderen eine Erniedrigung seiner Tension erfahren hat. Die Größe dieser Erniedrigungen hängt natürlich von den Molekulargewichten und den gegenseitigen Löslichkeiten ab; sie sind sehr klein, wenn letztere nur minimal ist, wie es z. B. bei Wasser und Schwefelkohlenstoff der Fall ist, und es ist in solchen Fällen der resultierende Dampfdruck einfach gleich der Summe der beiden Dampfdrucke, welche den beiden Flüssigkeiten für sich zukommen.

Wird in einer der beiden sich gegenseitig nur beschränkt lösenden Flüssigkeiten ein dritter Stoff aufgelöst, so nimmt die Löslichkeit jener gegenüber der anderen nach Maßgabe des früher mitgeteilten Löslichkeitsgesetzes ab. (Vgl. S. 156.)

**Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln.** Die Gesetze, welche wir für die Verdampfung eines in Lösung befindlichen Stoffes, d. h. die Verteilung eines Stoffes zwischen einer gasförmigen und einer flüssigen Phase, oben ermittelten, lassen sich nun ohne weiteres auch auf die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei flüssigen Phasen übertragen, auf welches Gleichgewicht die früher angestellte Betrachtung ja unverändert Anwendung findet. Indem wir unter Teilungskoeffizienten eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln das Verhältnis der räumlichen Konzentrationen verstehen, mit welchen jener in diesen beiden Lösungsmitteln nach Eintritt des Gleichgewichtszustandes vorhanden ist, gelangen wir durch einfache Uebertragung der S. 563 entwickelten Gesetze zu den folgenden Resultaten:

1. Besitzt der gelöste Stoff in beiden Lösungsmitteln das gleiche Molekulargewicht, so ist der Teilungskoeffizient bei gegebener Temperatur konstant. (Vgl. auch S. 160.)

2. Bei Gegenwart mehrerer gelöster Stoffe verteilt sich jede einzelne Molekülart so, als ob die anderen nicht zugegen wären.

3. Befindet sich der gelöste Stoff nicht in einem einheitlichen Molekularzustande, sondern ist er in Dissoziation begriffen, so gilt Satz 1 für jede der bei der Dissoziation entstandenen Molekülartungen, was auch unmittelbar aus Anwendung des Satzes 2 sich ergibt. —

So verteilt sich Bernsteinsäure zwischen Aether und Wasser mit konstantem Teilungskoeffizienten:

$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$
0,024	0,0046	5,2
0,070	0,013	5,2
0,121	0,022	5,4

( $c_1$  und  $c_2$  Anzahl g Säure in 10 ccm Wasser bzw. Aether); dies war vorzusehen, weil Bernsteinsäure in Wasser (abgesehen von der sehr geringfügigen elektrolytischen Dissoziation) und in Aether die normale Molekulargröße besitzt, und ähnliches fanden Berthelot und Jungfleisch<sup>1)</sup> in ähnlichen Fällen. Auf ein ganz anderes Verhalten aber stieß ich<sup>2)</sup>, wie erwartet, als ich die Verteilung von Stoffen untersuchte, die in den beiden Lösungsmitteln verschiedenen Molekularzustand besitzen. So betragen für Benzoesäure die Konzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  (Anzahl g in 10 ccm) in Wasser und Benzol:

$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$\frac{c_1}{\sqrt{c_2}}$
0,0150	0,242	0,062	0,0305
0,0195	0,412	0,048	0,0304
0,0289	0,970	0,030	0,0293

Von einer Konstanz von  $\frac{c_1}{c_2}$  ist hier nicht die Rede, weil die Säure in Wasser (wiederum von der sehr geringfügigen elektrolytischen Dissoziation abgesehen) normale Molekulargröße besitzt, in Benzol aber vorwiegend aus Doppelmolekülen besteht. Die Zahl der normalen Moleküle in letzterem Lösungsmittel ist nun aber nach den Dissoziationsgesetzen der Quadratwurzel aus der Konzentration proportional; der Teilungssatz verlangt also Proportionalität zwischen  $c_1$  und  $\sqrt{c_2}$ . Tatsächlich ist der in der letzten Kolonne verzeichnete Ausdruck  $\frac{c_1}{\sqrt{c_2}}$  gut konstant.

Bei sehr großen Verdünnungen hört die Konstanz auf, weil hier die Benzoesäure in Benzol immer reichlicher sich in Einzelmoleküle spaltet; aus der Aenderung von  $\frac{c_1}{\sqrt{c_2}}$  konnte ich den Dissoziationsgrad berechnen und so nachweisen, daß die Gleichung der Dissoziationsisotherme auch für den Zerfall der Doppelmoleküle in Lösung gilt (S. 536); mit großer Genauigkeit hat dann später Hendrixson<sup>3)</sup> derartige Messungen angestellt, die eine ausgezeichnete Bestätigung der Theorie erbrachten. Die Tabelle S. 569 bezieht sich auf die Verteilung von Benzoe-

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [4] 26. 396 (1872); Berthelot, ibid. 408.

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 8. 110 (1891); vgl. auch die vortreffliche Zusammenstellung W. Herz, Der Verteilungssatz, Stuttgart 1909 bei Enke..

<sup>3)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 13. 73 (1897).

säure zwischen Wasser und Benzol bei 10°;  $c_1$  ist die Anzahl g Benzoesäure, die in der wässrigen Phase auf 200 g Wasser kommen,  $c_2$  die entsprechende Größe für die Benzolphase;  $\alpha$  ist der Grad der elektrolytischen Dissoziation in Wasser (vgl. nachfolgendes Kapitel),  $c_1(1 - \alpha)$  demgemäß die Menge von in normalem Zustande befindlicher Benzoesäure der wässrigen Phase. Setzt man den Teilungskoeffizienten der normalen Moleküle  $k = 0,700$ , so folgt die Menge normaler Moleküle in der Benzolphase

$$m = \frac{c_1(1 - \alpha)}{0,700};$$

die Menge Doppelmoleküle in der Benzolphase ist dann natürlich  $c_2 - m$ . Zur Prüfung der Theorie ist in der letzten Kolumne die Dissoziationskonstante

$$K = \frac{m^2}{c_2 - m}$$

berechnet, die sich in der Tat innerhalb der Beobachtungsfehler konstant ergibt; hierdurch ist dann gleichzeitig bewiesen, daß für die Dissoziation der Doppelmoleküle in die einfachen die Gleichung der Dissoziationsisotherme gilt, und daß die einfachen Moleküle (und ebenso die Doppelmoleküle) einen von Konzentration und Dissoziationsgrad unabhängigen Teilungskoeffizienten besitzen.

$c_1$	$c_2$	$\alpha$	$c_1(1 - \alpha)$	$m$	$c_2 - m$	$\frac{m^2}{c_2 - m}$
0,0429	0,1449	0,169	0,0357	0,0510	0,0939	0,0277
0,0562	0,2380	0,149	0,0474	0,0677	0,1703	0,0269
0,0823	0,4726	0,125	0,0720	0,1029	0,3697	0,0286
0,1124	0,8843	0,104	0,1007	0,1439	0,7404	0,0279
0,1780	2,1777	0,0866	0,1626	0,2323	1,9454	0,0277
0,2430	4,0544	0,0747	0,2249	0,3213	3,7331	0,0276
0,2817	5,4851	0,0695	0,2621	0,3743	5,1108	0,0274
					Mittel $K =$	0,0277

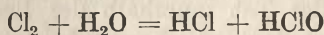
Bei 44° ergab sich auf gleichem Wege

$$k = 0,477 \quad K = 0,122.$$

**Anwendung des Verteilungssatzes zur Ermittlung chemischer Gleichgewichte.** Genau wie wir S. 557 ff. die Löslichkeit zur Bestimmung der Mengenverhältnisse benutzten, in denen die einzelnen Molekül-gattungen am Gleichgewicht teilnehmen, so können wir zum gleichen Zweck uns auch der Verteilung einer Substanz zwischen zwei Lösungsmitteln bedienen. Im Grunde ist dies ja bereits in der Tabelle des vorstehenden Abschnitts geschehen; die nachfolgenden beiden Beispiele, die die Anwendung dieser Methode auch auf kompliziertere Fälle veranschaulichen sollen, werden erkennen lassen, daß die Anwendung des Verteilungssatzes vor der Anwendung des Prinzips der konstanten Löslichkeit sogar noch den Vorteil bietet, daß wir an keine bestimmte Konzentration, nämlich die der Sättigung, gebunden sind, wie es bei der Gegenwart eines festen Bodenkörpers der Fall ist.

1. Brom verteilt sich zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff mit konstantem Teilungskoeffizienten, entsprechend dem Umstande, daß es in beiden Lösungsmitteln die Molekulargröße  $\text{Br}_2$  besitzt. Fügt man Bromkalium zum Wasser, so findet man, daß eine erheblich größere Menge Brom in die wässrige Schicht übergeht. Diese Menge muß zur Bildung einer neuen Molekülart verbraucht sein; R o l o f f<sup>1)</sup>, der auf meinen Vorschlag zum ersten Male den Verteilungssatz zur Untersuchung chemischer Gleichgewichtszustände benutzt hat, konnte so konstatieren, daß sich durch Anlagerung von  $\text{Br}_2$  an  $\text{KBr}$  das (elektrolytisch stark dissoziierte) Salz  $\text{KBr}_3$  bildet.

2. Der Verteilungskoeffizient des Chlors zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff variiert mit der Konzentration nicht unwesentlich. Es rührt dies daher, daß, wie A. A. J a k o w k i n<sup>2)</sup> zeigte, das Chlor auf Wasser im Sinne der Gleichung



einwirkt. Führt man die Rechnung für das nicht umgesetzte Chlor durch, so ergibt sich ein konstanter Teilungskoeffizient; zu berücksichtigen ist dabei die elektrolytische Dissoziation der gebildeten Salzsäure.

**Adsorptionsgleichgewicht.** Auch bei der Adsorption (S. 133) haben wir es ähnlich wie bei der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln mit einem Gleichgewicht zu tun, das sich meistens rasch und genau einstellt. Wie F r e u n d l i c h<sup>3)</sup> nachwies, gilt (rein empirisch) für nicht allzu große Aenderungen von  $c$  und  $m$  die Beziehung:

$$\frac{y}{m} = \beta c^p, \quad . . . . . (1)$$

worin  $y$  die Menge der adsorbierten Substanz,  $m$  die Menge des Adsorbens,  $c$  die Konzentration des nichtadsorbierten, in Lösung befindlichen Anteils,  $\beta$  und  $p$  Konstante bedeuten.

So fand W. B i l t z<sup>4)</sup>, daß die Adsorption arseniger Säure durch frisch gefälltes Eisenhydroxyd durch die Gleichung:

$$\frac{y}{x^{\frac{1}{5}}} = 0,631$$

( $y$  Menge der adsorbierten,  $x$  Menge der in Lösung gebliebenen arsenigen Säure) dargestellt wird.

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 13. 341 (1894). — Die entsprechende Untersuchung über die Bildung des Kaliumtrijodids hat A. A. J a k o w k i n ausgeführt; vgl. *ibid.* 20. 19 (1896).

<sup>2)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 30. 518 (1897); Zeitschr. physik. Chem. 29. 613 (1899).

<sup>3)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 57. 385 (1907).

<sup>4)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 37. 3138 (1904).

$x$ gef.	$x$ ber.	$y$
0,010	0,010	0,251
0,107	0,123	0,415
0,495	0,498	0,549
0,952	0,881	0,615
1,898	1,826	0,712
3,875	3,740	0,824

Obige Tabelle zeigt deutlich ein für sämtliche Adsorptionserscheinungen charakteristisches Phänomen: der Bruchteil von der Gesamtmenge  $a$  der Substanz ( $x + y = a$ ), der durch die Adsorption aus der Lösung entfernt wird, ist um so größer, je verdünnter die ursprüngliche Lösung ist. Ein weiteres bekanntes Beispiel bietet die Adsorption der Holzkohle von Gasen bei tiefen Temperaturen, die bei hinreichend geringem Anfangsdruck des Gases ein Mittel zur Herstellung eines nahezu absoluten Vakuums bietet (Dewar). — Zugleich zeigt obige Beziehung, daß die Vorstellung, das Adsorbens stelle einfach ein Lösungsmittel für die adsorbierte Substanz dar, nicht zutrifft. Nach ihr müßte z. B. infolge des Verteilungssatzes die arsenige Säure im Eisenhydroxyd ein fünfmal kleineres Molekulargewicht als im Wasser besitzen. Letzteres ist nun nahezu normal; die Annahme einer fünffachen Dissoziation im Eisenhydroxyd ist aber ausgeschlossen. — Eine theoretische Deutung konnte man der obigen Beziehung noch nicht geben. Vielmehr wies Freundlich (l. c.) nach, daß der Gleichung eine theoretisch gleichfalls unverständliche Differentialgleichung zugrunde liegt. Anstatt dieser hat er nun im Anschluß an Kroecker<sup>1)</sup> eine andere eingeführt:

$$\frac{d y}{d m} = \lambda \frac{a - y}{v} = \lambda \frac{x}{v}$$

( $v$  Volum der Lösung), die so zu deuten ist: Fügt man zu einer im Adsorptionsgleichgewicht befindlichen Lösung eine kleine, neue Menge des Adsorbens ( $d m$ ) hinzu, so ist, bei konstant gehaltener Gesamtmenge der Substanz und Volumen der Lösung, die Menge der neu adsorbierten Substanz ( $d y$ ) proportional ihrer Konzentration in der Lösung  $\left(\frac{x}{v}\right)$ .

Aus obiger Differentialgleichung erhält man durch Integration

$$\frac{v}{m} \ln \frac{a}{x} = \lambda \dots \dots \dots (2)$$

Diese zunächst auf den Fall von konstantem  $a$  und  $v$  beschränkte Beziehung läßt sich zu einer allgemeinen erweitern, wenn man nach Freundlich für  $\lambda$  die folgende empirische Funktion von  $a$  und  $v$  ansetzt:

$$\lambda = \alpha \left(\frac{a}{v}\right)^{-\frac{1}{n}}, \dots \dots \dots (3)$$

<sup>1)</sup> Dissertation Berlin 1892.

wo  $\alpha$  und  $\frac{1}{n}$  für jeden Stoff charakteristische, von der Temperatur abhängige Konstante bedeuten. Unter Berücksichtigung von (3) wird allgemein

$$\frac{v}{m} \ln \frac{x+y}{x} = \alpha \left( \frac{x+y}{v} \right)^{-\frac{1}{n}} \dots \dots \dots (4)$$

Es läßt sich nun unschwer durch Reihenentwicklung zeigen, daß diese Beziehung mit der obigen (1) bis auf Glieder höherer Ordnung identisch ist. Sie stellt somit die Beobachtungen ebenso gut dar wie (1) und hat vor ihr den Vorteil, daß ihr eine vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes aus verständliche Differentialgleichung zugrunde liegt.

Für größere Bereiche von  $m$  und  $x$  wird die adsorbierte Menge  $y$  nach G. C. Schmidt<sup>1)</sup> besser als durch (4) durch folgende Formel dargestellt:

$$\frac{x}{v} S = K e^{\frac{A(S-y)}{S}} \cdot y \dots \dots \dots (5)$$

Eigene Versuche von Schmidt über die Adsorption von Essigsäure durch besonders sorgfältig gereinigte Kohle, bei denen die Konzentration der Lösung um das 3000fache und die Kohlenmenge um das 8fache variierte, wurden durch (5) gut wiedergegeben. Die Beziehung läßt sich auch einigermaßen theoretisch begründen, wobei die Vorstellung eingeführt wird, daß bei vollständiger Bedeckung des Adsorbens mit der adsorbierten Substanz eine Sättigung des ersteren eintritt. Auch eine Reihe von Experimenten, die T i o f f<sup>2)</sup> über die Adsorption von gasförmiger Kohlensäure durch Kohle und die Miß H o m f r a y<sup>3)</sup> über diejenige von Kohlenoxyd und Aethylen durch Kohle angestellt haben, werden durch (5) mehr oder weniger gut zum Ausdruck gebracht.

Eine thermodynamische Theorie der Adsorption hat M. P o l a n y i<sup>4)</sup> entwickelt, mit dem Ergebnis, daß bei Kenntnis der Adsorptionsisotherme bei einer einzigen beliebigen Temperatur unterhalb der kritischen Temperatur der adsorbierten Substanz die Adsorptionsgleichgewichte bei allen Drucken und Temperaturen berechnet werden können, falls die Zustandsgleichung der adsorbierten Substanz bekannt ist; ihre experimentelle Prüfung hat L. B e r e n y i<sup>5)</sup> durchgeführt. Da aber die erforderliche Berechnung sehr umständlich ist, kann auf dieselbe hier nicht näher eingegangen werden.

**Gefrieren und Auskristallisieren von Lösungen.** Mit dem Vorgange der Verdampfung eines Gemisches, nämlich der Abscheidung eines

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 74. 689 (1910); 77. 641 (1911); 78. 667 (1912).

<sup>2)</sup> Ibid. 74. 641 (1910).

<sup>3)</sup> Ibid. 74. 129 (1910).

<sup>4)</sup> Verhandl. deutsch. physik. Ges. 18. 55 (1916).

<sup>5)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 94. 628 (1920).

Teiles desselben in Gasform, ist in vieler Hinsicht das Ausfallen fester Stoffe aus der Lösung zu vergleichen. Man nennt diesen Vorgang **Gefrieren einer Lösung**, wenn derjenige Bestandteil, welcher im Gemische vorwiegend vorhanden ist, nämlich das Lösungsmittel, ausfällt, und man nennt ihn **Auskristallisieren**, wenn der gelöste Stoff in fester Form sich abscheidet. Gefrieren und Kristallisieren einer Lösung sind also durchaus unter demselben Gesichtspunkte zu betrachtende Vorgänge, und wenn wir keine verdünnte Lösung, wo der eine Bestandteil im großen Ueberschuß zugegen ist, sondern ein Gemisch beider Bestandteile in vergleichbaren Mengen vor uns haben, so werden wir in der Tat im Zweifel sein, ob wir die Ausscheidung eines der beiden als Ausfrieren oder Auskristallisieren zu bezeichnen haben.

In Wirklichkeit scheidet sich nun wahrscheinlich weder der eine noch der andere Bestandteil in absolut reiner Form ab, sondern es kristallisiert vermutlich immer ein **isomorphes Gemenge** beider aus, genau so wie strenggenommen jede Lösung ein Dampfgemisch entsendet, welches beide Bestandteile enthält. Nur lehrt die Erfahrung, daß sehr häufig in dem auskristallisierten Gemenge der eine Bestandteil so stark vorwiegt, daß wir von einer Ausscheidung in reiner Form sprechen können. Nach dieser Auffassung sind die beiden oben unterschiedenen Fälle also nur zwei Grenzfälle der in der Natur vorkommenden, und in der Tat sind Beispiele, wenn auch nicht in großer Zahl, bekannt, wo aus der Lösung Lösungsmittel und gelöster Stoff als isomorphes Gemenge zur Abscheidung gelangen. (Vgl. S. 176.)

**Gefrierpunkt verdünnter Lösungen.** Die Erledigung des Falles, daß aus einer verdünnten Lösung das reine Lösungsmittel ausfriert, bietet keine Schwierigkeiten; denn der Gleichgewichtszustand zwischen dem festen Lösungsmittel und der Lösung ist vollkommen klargelegt durch die bereits früher besprochenen Gesetze (S. 156), die wir in folgender Weise zusammenfassen können:

1. Zusatz eines fremden Stoffes erniedrigt den Gefrierpunkt in allen Fällen.

2. Die durch den fremden Stoff hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung des Lösungsmittels ist seiner Konzentration in der Mehrzahl der Fälle proportional (Blagden), in allen Fällen nämlich, wo der gelöste Stoff im Zustande der Lösung aus einheitlichen (nicht im Dissoziations- oder Polymerisationszustande befindlichen) Molekülen besteht (van't Hoff).

3. Die Gefrierpunktserniedrigung  $t$ , welche Zusatz eines fremden Stoffes vom Molekulargewichte  $M$  hervorbringt, beträgt

$$t = E \frac{m}{M},$$

wenn  $m$  g des fremden Stoffes auf 100 g des Lösungsmittels kommen,  $E$ , die „molekulare Gefrierpunktserniedrigung“, d. h. die Erniedrigung, welche durch Zusatz einer g-Molekel der fremden Substanz zu 100 g des Lösungsmittels würde hervorgerufen werden, variiert von Lösungsmittel zu Lösungsmittel (Raoult).

4. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung läßt sich aus der Schmelztemperatur  $T$  in absoluter Zählung und der Schmelzwärme  $r$ , ausgedrückt in g-cal. pro g-Substanz, nach der Formel

$$E = \frac{0,02 T^2}{r}$$

theoretisch berechnen (v a n't H o f f).

Diese Gesetze ermöglichen es, bei bekannter Konzentration der Lösung den Temperaturpunkt durch Rechnung zu finden, wo (unter Atmosphärendruck) Lösung und festes Lösungsmittel nebeneinander beständig sind. Der Einfluß des Druckes auf den Gefrierpunkt einer Lösung ist noch nicht experimentell untersucht, aber man kann vorhersehen, daß die Gefrierpunktserniedrigungen, welche das Lösungsmittel durch Zusatz fremder Substanz erfährt, vom äußeren Drucke so gut wie unabhängig sind. Die aufgeführten Gesetze gelten nur für verdünnte Lösungen streng und können bei konzentrierteren (z. B. 10- bis 20prozentigen) nur mehr zur a n n ä h e r n d e n O r i e n t i e r u n g dienen.

**Auskristallisieren des gelösten Stoffes.** Von dem Gleichgewichtszustande, um den es sich hier handelt, wenn der gelöste Stoff rein ausfällt, war bereits oben die Rede (S. 556). Hier sei nur noch im Anschluß an den vorstehenden Abschnitt auf den neuen Gesichtspunkt hingewiesen, den wir von ihm gewonnen haben. Wir können hiernach z. B. den Gleichgewichtszustand zwischen einem festen Salze und seiner gesättigten wässrigen Lösung so auffassen, daß der Gefrierpunkt des festen Salzes durch die Gegenwart des Wassers bis zu der Temperatur der gesättigten Lösung erniedrigt wurde. Während wir also einerseits mit gutem Rechte den Vorgang der Auflösung mit demjenigen der Verdampfung in Parallele setzen konnten, so steht er andererseits in deutlicher Analogie zum Schmelzen eines festen Lösungsmittels bei Gegenwart seiner Lösung.

**Die sogenannten Kryohydrate.** Kühlt man eine mit festem Salze in Berührung befindliche wässrige Lösung hinreichend ab, so gelangt man schließlich zum Gefrierpunkte der gesättigten Lösung, woselbst mit der Abscheidung von Eis eine Abscheidung des in Lösung befindlichen Salzes verbunden sein muß; in diesem Temperaturpunkte, der also bestimmt ist durch den Schnittpunkt der Löslichkeitskurve des betreffenden Salzes mit derjenigen Kurve, welche die Abhängigkeit des Gefrierpunktes der Lösung von ihrer Konzentration darstellt, fällt ein mechanisches (kein isomorphes) Gemenge (eutektisches Gemisch S. 130) von Eis und festem Salze gerade in dem Verhältnisse aus, welches der Konzentration der gesättigten Lösung entspricht. Eine derartige Lösung ändert bei teilweisem Gefrieren ihre Zusammensetzung nicht und muß daher einen konstanten, d. h. einen von der ausgefrorenen Menge u n a b h ä n g i g e n Gefrierpunkt besitzen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu besonders die Untersuchung von R o l o f f, Zeitschr. physik. Chem. 17. 325 (1895).



**Gleichgewicht zwischen flüssigen und festen Lösungen.** Den allgemeinsten Fall, daß aus der Lösung ein isomorphes Gemenge von Lösungsmittel und gelöstem Stoffe auskristallisiert, repräsentiert uns ein System, in welchem eine feste und eine flüssige Lösung sich im Gleichgewichte befindet. Entsprechend dem Grade der Mischbarkeit der festen Stoffe (S. 186) sind folgende Fälle des Lösungsgleichgewichts zu unterscheiden:

1. Die beiden Salze<sup>1)</sup> bilden isomorphe Mischungen in allen Verhältnissen; dann werden bei Kristallisation einer gemeinschaftlichen Lösung beider Salze Mischkristalle jeder Zusammensetzung sich bilden können.

2. Die Mischungsreihe der beiden festen Salze besitzt eine Lücke; dann sind die beiden inneren Glieder ähnlich miteinander im Gleichgewichte wie zwei gegenseitig gesättigte Flüssigkeiten (S. 566), und sie müssen daher genau aus demselben Grunde, aus dem zwei gegenseitig gesättigte Flüssigkeiten mit Dampf gleicher Zusammensetzung im Gleichgewichte sind, mit der gleichen gesättigten Lösung im Gleichgewichte sein. Dies konnte Roozeboom<sup>2)</sup> in der Tat bei gemeinschaftlichen Lösungen von Kalium- und Thalliumchlorat experimentell nachweisen. Bringt man mit immer steigenden Mengen von Kaliumchlorat versetzte Lösungen von Thalliumchlorat zur Kristallisation, so erscheinen anfänglich Mischkristalle, die Thalliumchlorat im Ueberschusse enthalten. Je größer die Menge des hinzugesetzten Kaliumsalzes wird, desto größer ist auch der Gehalt der Mischkristalle an dieser Substanz, aber sobald letzterer auf 36,3 % gestiegen ist, erscheinen gleichzeitig Mischkristalle, die vom Kaliumsalz 98,0 % enthalten, d. h. die gleiche Lösung ist mit diesen beiden inneren Gliedern der Mischungsreihe im Gleichgewichte. Steigert man den Gehalt der Lösung an Kaliumsalz noch weiter, so fallen nur Mischkristalle aus, die mehr als 98 % des Kaliumsalzes enthalten. Die Erscheinungen, die man beim Eindampfen von Lösungen jener beiden Salze beobachtet, stehen also in vollkommener Analogie zu denen, die man bei der Verflüssigung eines Gemisches von z. B. Aether- und Wasserdampf beobachten würde.

3. Befindet sich in der Lücke der Mischungsreihe ein Doppelsalz, so werden aus Lösungen des einen Salzes bei wachsendem Zusatz des zweiten Salzes zunächst Mischkristalle der einen Seite der Mischungsreihe, sodann bei einem bestimmten Konzentrationspunkte Mischkristalle des inneren Endgliedes und Kristalle des Doppelsalzes gleichzeitig, hierauf wieder während eines gewissen Konzentrationsintervalles das Doppelsalz allein und hierauf wiederum bei einem bestimmten Punkte Doppelsalz und das innere Endglied der zweiten Mischungsreihe gleichzeitig und schließlich Mischkristalle dieser Reihe allein ausfallen. Ein Beispiel für diesen Fall bietet die Untersuchung Roozeboom's<sup>3)</sup> über die Kristallisation der Lösungen von Eisenchlorid und Salmiak.

<sup>1)</sup> Natürlich ist das oben von den Salzen Gesagte ohne weiteres auf andere Stoffe zu übertragen.

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 8. 504 u. 530 (1891).

<sup>3)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 10. 145 (1892).

Es lassen sich also sehr mannigfaltige stabile gesättigte Lösungen realisieren, und man darf daher von Sättigung einer Lösung immer nur bezüglich ganz bestimmter fester Stoffe sprechen, die zugegen sind.

Auf den Fall, daß eine verdünnte feste Lösung am Gleichgewicht teilnimmt, sind wohl im wesentlichen die Sätze zu übertragen, welche wir in den vorstehenden Abschnitten über das Gleichgewicht zwischen Phasen variabler Zusammensetzung kennen gelernt haben, die gasförmig sind oder von verdünnten flüssigen Lösungen gebildet werden, und insbesondere dürften die Sätze über die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln auch für diesen Fall gelten<sup>1)</sup>.

Einer interessanten Anwendung scheinen diese Sätze für die Theorie des Färbeprozesses fähig zu sein: nach O. N. Witt<sup>2)</sup> beruht nämlich die Aufnahme des Farbstoffs seitens der Faser in einer Auflösung des Farbstoffs in der Faser, d. h. in der Bildung einer festen Lösung. Von den mehrfachen Gründen, welche Witt für die Zulässigkeit dieser Annahme anführt, sind hervorzuheben, daß die gefärbte Faser nicht die Farbe des festen, sondern des gelösten Farbstoffes aufweist; mit Fuchsin gefärbte Fasern sind z. B. rot und nicht metallglänzend grün. Rhodamin fluoresziert nicht in festem Zustande, wohl aber in Lösung; mit Rhodamin gefärbte Seide zeigt nun aber deutliche Fluoreszenz, was entschieden dafür spricht, daß der Farbstoff sich in gelöstem Zustande befindet. Im Sinne dieser Anschauungen ist der Färbeprozess vollkommen vergleichbar dem Ausschütteln wässriger Lösungen irgendwelcher Stoffe durch ein zweites Lösungsmittel (Aether, Schwefelkohlenstoff). Der Tatsache ferner, daß in verschiedene Fasern der gleiche Farbstoff sich mit verschiedener Farbe einlagert, läßt sich die bekannte Erscheinung als vollständiges Analogon an die Seite stellen, wonach z. B. Jod in verschiedenen Lösungsmitteln mit verschiedener Farbe in Lösung geht. Das Wesen der sogenannten „adjektiven Färbungen“ würde nach Witt darin bestehen, daß die mitwirkende Beize zunächst von der Faser gelöst wird und dann ihrerseits infolge chemischer Einwirkung den in die Faser hineindiffundierenden Farbstoff in Lösung erhält, indem sie so eine Steigerung der Löslichkeit des Farbstoffs in der Faser herbeiführt.

Wahrscheinlich spielen jedoch bei der Aufnahme des Farbstoffes seitens der Faser Adsorptionserscheinungen und vielleicht auch chemische Prozesse eine Rolle, so daß es sich nicht allein um eine Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln handelt; hierfür sprechen besonders die abnormen Zahlenwerte, auf die man bei Versuchen, das Molekulargewicht der von der Faser absorbierten Stoffe aus der Verteilung zu erhalten, stieß (vgl. hierzu Zacharias, Zeitschr. physik. Chem. **39**. 468 [1902] und Kaufler, *ibid.* **43**. 686 [1903]). Ferner haben Freundlich und Bosco (Zeitschr. physik. Chem. **59**. 284 [1907]) nachgewiesen, daß

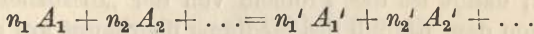
<sup>1)</sup> Vgl. jedoch die S. 320 angegebene Literatur und die Beobachtungen von Muthmann und Kuntze, Zeitschr. f. Kristallographie **23**. 368 (1896); Thiel, Zeitschr. physik. Chem. **43**. 641 (1903).

<sup>2)</sup> Färberzeitung 1 (1890/91); referiert Zeitschr. physik. Chem. **7**. 93 (1891); ferner Jahrbuch der Chemie I S. 18 (1891) und ausführlicher Chem. Zentralbl. **1891**, II 1039.

das von Freundlich (S. 570) aufgestellte Adsorptionsgesetz auch für die Aufnahme des Farbstoffs seitens der Faser gilt. Wegen der eingehenden Untersuchungen von v. Georgievics und sonstige Literatur vgl. C. Schwalbe, Neuere Färbungstheorien. Stuttgart 1907, bei Enke.

Auch über das für die analytische Chemie wichtige „Mitreißen gelöster Salze“ beim Ausfällen von Oxyden, Sulfiden u. dgl. läßt sich noch kaum Sicheres sagen; es tritt diese Erscheinung ausschließlich bei kolloidalen (amorphen) Niederschlägen auf. Die Beobachtungen von van Bemmelen (Zeitschr. anorg. Chem. 23. 321 [1900]), Linder und Picton (Chem. Soc. Journ. 67. 63 [1895]) und Whitney und Ober (Zeitschr. physik. Chem. 39. 630 [1902]) deuten darauf hin, daß es sich dabei um eine chemische Bindung des mitgerissenen Salzes seitens des kolloidalen Niederschlages handelt.

**Allgemeinster Fall.** Es sei schließlich noch folgender ganz allgemeine Fall behandelt; es finde zwischen einer Anzahl von vergasten und gleichzeitig in einem beliebigen Lösungsmittel gelösten Stoffen eine Reaktion nach dem Schema



statt, d. h. es treten  $n_1$  Moleküle vom Körper  $A_1$ ,  $n_2$  Moleküle vom Körper  $A_2$  usw. zusammen, um  $n_1'$  Moleküle vom Körper  $A_1'$ ,  $n_2'$  Moleküle vom Körper  $A_2'$  usw. zu bilden; Gleichgewicht sei eingetreten, wenn die Partialdrucke der einzelnen Molekülgruppen  $p_1, p_2 \dots, p_1', p_2' \dots$  und ihre Konzentrationen in der Lösung  $c_1, c_2 \dots, c_1', c_2' \dots$  betragen. Dann liefert die Anwendung des Guldberg-Waageschen Gesetzes der chemischen Massenwirkung die beiden Gleichungen

$$\frac{p_1^{n_1} p_2^{n_2} \dots}{p_1'^{n_1'} p_2'^{n_2'} \dots} = K' \dots \dots \dots (1)$$

$$\frac{c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots}{c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \dots} = K \dots \dots \dots (2)$$

worin  $K'$  und  $K$ , die Gleichgewichtskoeffizienten, nur von der Temperatur abhängen. Der Verteilungssatz liefert uns eine Anzahl Gleichungen

$$c_1 = p_1 k_1, c_2 = p_2 k_2 \dots, c_1' = p_1' k_1', c_2' = p_2' k_2' \dots \dots (3)$$

worin  $k_1, k_2 \dots, k_1', k_2' \dots$  die Löslichkeitskoeffizienten der einzelnen Molekülgruppen bedeuten, die wiederum nur von der Temperatur abhängen.

Aus (1) bis (3) erhalten wir

$$K' = K \frac{k_1'^{n_1'} k_2'^{n_2'} \dots}{k_1^{n_1} k_2^{n_2} \dots} \dots \dots \dots (4)$$

In den meisten Fällen lassen sich nun die Löslichkeitskoeffizienten einer Molekülgruppe gegenüber einem beliebigen Lösungsmittel direkt bestimmen, und es wird bei Kenntnis dieser ermöglicht, vorherzusagen, wie eine Anzahl Stoffe in einem beliebigen Lösungsmittel aufeinander einwirken, wenn ihre Reaktionsfähigkeit im Gaszustande bekannt ist, und umgekehrt. Natürlich läßt sich die gleiche Relation für die Verteilungs-

koeffizienten aufstellen; beteiligen sich feste Stoffe am Gleichgewicht, so ist deren aktive Masse konstant<sup>1)</sup> und dasselbe gilt von reagierenden Molekülen, die gleichzeitig die Rolle eines Lösungsmittels spielen (S. 540). Somit können wir folgendes allgemeine Theorem aufstellen:

Kennen wir den Gleichgewichtskoeffizienten einer bei einer bestimmten Temperatur in einer beliebigen Phase sich abspielenden Reaktion und die Teilungskoeffizienten sämtlicher Molekül-gattungen gegenüber einer zweiten Phase, so kennen wir auch den Gleichgewichtszustand in der zweiten Phase bei der gleichen Temperatur.

Dieses Theorem dürfte aus dem Grunde hohe praktische Bedeutung gewinnen, weil es uns in den Stand setzt, aus den Teilungskoeffizienten die Reaktionsfähigkeit in den verschiedensten Lösungsmitteln (oder im Gaszustande) vorherzusehen, nachdem wir sie in einer einzigen Phase studiert haben; damit ist das Problem von der „dissoziierenden Kraft“ (S. 539) oder von dem Einfluß des Mediums überhaupt auf das einfachere Problem zurückgeführt, die Teilungskoeffizienten zu studieren und womöglich die Beziehungen jener zur Natur der betreffenden Substanzen und der betreffenden Phasen, auf die sie sich beziehen, klarzulegen.

**Anwendungen.** Der Dampf, den ein im chemischen Gleichgewicht befindliches Gemisch von Essigsäure, Alkohol, Wasser, Ester (S. 529) entsendet, muß ebenfalls im chemischen Gleichgewicht sein; es muß also auch für den Dampf die Beziehung bestehen

$$\frac{\text{Ester} \times \text{Wasser}}{\text{Alkohol} \times \text{Säure}} = \text{konst.};$$

der Wert der Konstanten wird jedoch in der gasförmigen Phase im allgemeinen ein anderer sein als in der flüssigen.

Von Kuriloff (Zeitschr. physik. Chem. 25. 419 [1898]) ist das oben aufgestellte allgemeine Theorem zum Gegenstande einer sehr gründlichen Untersuchung gemacht worden, deren Resultate wir jedoch etwas anders berechnen wollen, als vom Autor geschehen. Der erwähnte Forscher bestimmte das Gleichgewicht von festem  $\beta$ -Naphtholpikrat in Berührung einmal mit Wasser und sodann mit Benzol, und außerdem die Teilungskoeffizienten der reagierenden Molekül-gattungen, so daß alle Daten zur Prüfung der Theorie vorhanden sind.

Die Bestimmung des Gleichgewichts in Wasser erfolgte durch Löslichkeitsbestimmungen, wie wir es bereits S. 558 am Beispiel des Anthracenpikrats gesehen haben. Es enthielt die Lösung 6,09 freies  $\beta$ -Naphthol und 0,80 freie Pikrinsäure, außerdem noch 1,20 Pikrat, wenn letztere Substanz als Bodenkörper fungierte. Die Zahlen sind Tausendstel-mole pro Liter. Die Pikrinsäure ist bei diesen Versuchsbedingungen zu 94,6 % elektrolytisch gespalten; das Produkt von freiem Naphthol und freier (nichtdissoziierter) Pikrinsäure beträgt also

$$\mu_1 \mu_2 = 6,09 \cdot 8,80 (1 - 0,946) = 2,89.$$

Ferner sind die Koeffizienten der Verteilung der letzterwähnten beiden Molekül-gattungen zwischen Benzol und Wasser 67 für Naphthol und 39 für das nichtelektrolytisch gespalte Molekül der Pikrinsäure. Somit muß für Benzol der Wert von

<sup>1)</sup> Vorausgesetzt, daß dieselben keine Mischkristalle, Doppelsalze oder dergleichen bilden (S. 575).

$$\mu_1' \mu_2' = \mu_1 \mu_2 \cdot 67 \cdot 39 = 7550$$

betragen, und wenn beide Molekulgattungen in äquivalenter Menge vorhanden sind, so beträgt ihre Konzentration

$$c_0 = \sqrt{\mu_1' \cdot \mu_2'} = 86,9.$$

Nun ergab sich aber die Löslichkeit des Pikrats in Benzol zu 104,5; die gesättigte Lösung dieser Substanz muß also zum Bruchteile

$$\frac{c_0}{104,5} = 0,83$$

gespalten sein, während die Untersuchung des Gleichgewichts mit Hilfe von Löslichkeitsbestimmungen bei Ueberschuß der einen oder anderen Komponente für den Dissoziationsgrad der gesättigten Lösung 0,64 bis 0,85 ergab.

Wir haben also aus der Dissoziation der am Pikrat gesättigten wässerigen Lösung und aus den Teilungskoeffizienten der Komponenten berechnen können, wie viel an dissoziierter Substanz eine an Pikrat gesättigte Lösung in Benzol enthält.

#### IV. Kapitel.

### Chemisches Gleichgewicht in Salzlösungen.

**Reaktionsfähigkeit der Ionen.** In den vorhergehenden Kapiteln haben wir die allgemeine Theorie kennen gelernt, die uns über das chemische Gleichgewicht in beliebigen Systemen bezüglich seiner Abhängigkeit vom Mengenverhältnis der reagierenden Bestandteile unterrichtet. Wir haben uns jedoch bisher noch nicht mit dem Falle beschäftigt, daß die freien Ionen an der Reaktion teilnehmen, d. h. noch nicht mit den wässerigen Lösungen der Elektrolyte oder, kurz gesagt, den Salzlösungen. Teils der Uebersichtlichkeit willen, teils um den Nachweis zu führen, daß die Hypothese der elektrolytischen Dissoziation unabweisbar hinzugezogen werden muß, wenn man das Gesetz der Massenwirkung auch auf die Salzlösungen übertragen will, habe ich der Behandlung der letzteren ein besonderes Kapitel gewidmet.

Vom Standpunkte der Hypothese der elektrolytischen Dissoziation erledigt sich die ganze Frage durch den einfachen Schluß, daß die freien Ionen genau wie jede andere Molekulgattung proportional ihrer Konzentration (aktiven Masse) an einer Reaktion sich beteiligen müssen. Ohne irgend eine neue Hypothese einzuführen, sind wir nunmehr in den Stand gesetzt, das chemische Gleichgewicht zwischen elektrolytisch leitenden Stoffen in genau derselben einfachen Weise zu behandeln wie die Reaktionen zwischen lauter elektrisch neutralen Molekulgattungen. Und so enthalten denn die nachfolgenden Abschnitte eigentlich nichts prinzipiell Neues; aber sie werden uns weitere überraschende Anwendungen des Guldberg-Waageschen Gesetzes bringen. Das Verdienst, diesen Gesichtspunkt in gewissen speziellen Fällen zuerst zur Geltung gebracht zu haben, gebührt Arrhenius.

**Elektrolytische Dissoziation.** Wenn eine elektrisch neutrale Molekulgattung  $A$  in Ionen zerfällt,

$$A = n_1 A_1 + n_2 A_2 + \dots,$$

so verlangt das Gesetz der Massenwirkung

$$K c = c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots,$$

worin  $c$  die Konzentration des nichtdissoziierten Anteils,  $c_1, c_2 \dots$  diejenigen der entstandenen Dissoziationsprodukte (Ionen) und  $K$  wie immer die Dissoziationskonstante bedeutet; natürlich entstehen die Ionen immer in elektrisch äquivalenter Menge. Für einen binären Elektrolyten wird

$$K c = c_1^2;$$

oder da

$$c = \frac{1 - \alpha}{V}, \quad c_1 = \frac{\alpha}{V}$$

ist, wenn  $\alpha$  den Dissoziationsgrad und  $V$  das Volumen bedeutet, das ein Mol des Elektrolyten enthält, so erhalten wir

$$K V (1 - \alpha) = \alpha^2,$$

woraus sich

$$\alpha = \frac{K V}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{4}{K V}} - 1 \right)$$

berechnet.

Zur Bestimmung von  $\alpha$  kennen wir bereits zwei Methoden (S. 418), nämlich die Messung des osmotischen Druckes (bzw. Gefrierpunktes usw.) oder die des elektrischen Leitungsvermögens; letztere beruht auf der Formel

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}.$$

Die obige von Ostwald<sup>1)</sup> zuerst auf die elektrolytische Dissoziation angewendete und experimentell geprüfte Formel hat sich an einer sehr großen Anzahl organischer Säuren auf das beste bestätigen lassen; zum Belege sei eine von van't Hoff und Reicher<sup>2)</sup> mitgeteilte Tabelle (S. 581) angeführt.

Die Uebereinstimmung zwischen den aus dem Leitungsvermögen bestimmten und nach der theoretischen Formel mittels  $K = 0,0000178$  berechneten Dissoziationsgraden ist vorzüglich.

Da für die binäre gewöhnliche und elektrolytische Dissoziation die gleiche Form der Dissoziationsisotherme gültig ist, so treffen die S. 537 abgeleiteten Sätze auch für letztere zu, insbesondere ist die Konzentration der Ionen (und demgemäß auch das Leitungsvermögen) eines binären Elektrolyten der Quadratwurzel aus der Gesamtkonzentration proportional, wenn derselbe nur sehr wenig gespalten ist.

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 2. 36 u. 270 (1888). Vgl. auch Planck, Wied. Ann. 34. 139 (1888).

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 2. 779 (1888).

## Molekulares Leitungsvermögen der Essigsäure bei 14,1°.

$v$	Mol. Leitfähigkeit	100 $\alpha$ beob.	100 $\alpha$ ber.	
0,994	1,27	0,402	0,42	
2,02	1,94	0,614	0,60	
15,9	5,26	1,66	1,67	
18,1	5,63	1,78	1,78	
1500	46,6	14,7	15,0	log $K = 5,25 - 10$
3010	64,8	20,5	20,2	
7480	95,1	30,1	30,5	
15000	129	40,8	40,1	
[ $\infty$ ]	316	100	100]	

Bei den stark dissoziierten Säuren und Salzen schließt sich die Formel den beobachteten Werten nicht an; es ist dies zum Teil vielleicht darauf zurückzuführen, daß die Bestimmung von

$$1 - \alpha = \frac{\Lambda_{\infty} - \Lambda}{\Lambda_{\infty}}$$

wegen der geringen Verschiedenheit von  $\Lambda_{\infty}$  und  $\Lambda$  großer Unsicherheit ausgesetzt ist; höchst wahrscheinlich aber ist hier aus noch unbekanntem Gründen weder das elektrische Leitungsvermögen noch der osmotische Druck<sup>1)</sup> (Gefrierpunktserniedrigung) ein genaues Maß für den Dissoziationsgrad. Die Aufklärung dieses Punktes beansprucht hervorragende Wichtigkeit, hat sich jedoch noch nicht erbringen lassen (vgl. jedoch S. 613); die praktische Benutzung des Gesetzes der Massenwirkung wird durch die erwähnten immerhin nur geringfügigen Abweichungen wenig berührt.

**Elektrolytische Dissoziation und chemische Natur.** Es entsteht nunmehr die Frage, wie die Größe der elektrolytischen Dissoziation von der Natur des betreffenden Elektrolyten abhängt, eine Frage, die um so wichtiger ist, als die Reaktionsfähigkeit in ausgesprochenster Weise von jener Größe abhängt. Im folgenden seien daher einige der wichtigsten bisher erkannten Regeln auf diesem Gebiete zusammengestellt, deren Kenntnis uns den Ueberblick über das chemische Gleichgewicht in Salzlösungen außerordentlich erleichtern wird.

1. Die Salze der Alkalien, des Ammoniums, des Thalliums und Silbers mit einbasischen Säuren sind in verdünnten Lösungen bei äquivalenten Konzentrationen gleich stark und zwar, wie die S. 417 mitgeteilten, auf Chlorkalium bezüglichen Zahlen beweisen, sehr weitgehend dissoziiert.

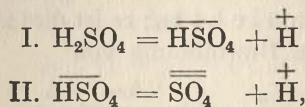
2. Hingegen findet man bei den einbasischen Säuren und einsäurigen Basen die allergrößten Unterschiede; Stoffe wie Essigsäure, Ammoniak usw. sind in ein Zehntel normaler Lösung nur

<sup>1)</sup> Vgl. darüber die S. 301 erwähnte Arbeit von Flügel.

zu wenigen Prozenten, andere wie Salzsäure, Kali usw. ebenso stark dissoziiert wie die oben aufgezählten Salze.

3. Elektrolyte, wie Zinksulfat, Kupfersulfat usw., die ebenfalls durch Dissoziation sich in zwei Ionen, jedoch von doppelter elektrischer Ladung, spalten, sind bedeutend weniger (Zink- und Kupfersulfat bei der Konzentration 1 Mol pro Liter z. B. nur zu ca. 25 %) dissoziiert.

4. Komplizierter liegen die Verhältnisse bei denjenigen Elektrolyten, die in mehr als zwei Ionen sich spalten; nach dem, was man bisher darüber weiß, findet hier im allgemeinen eine stufenweise Dissoziation statt; so zerfällt Schwefelsäure nicht direkt in die  $\text{SO}_4$ -Gruppe mit doppelter negativer elektrischer Ladung und die beiden Wasserstoffionen mit je einer einfachen positiven Ladung, sondern der Zerfall verläuft nach den beiden Reaktionsgleichungen



und ähnlich dürfte es bei Stoffen wie  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  usw. der Fall sein. Im allgemeinen gilt aber auch hier der Satz: Analog zusammengesetzte Salze sind in äquivalenten Lösungen gleich stark elektrolytisch dissoziiert. Allein dieser Satz ist keine Regel von ausnahmsloser Gültigkeit; so sind zwar die Chloride des Calciums, Strontiums, Baryums, Magnesiums, Kupfers nahe gleich, die analog konstituierten Chloride des Kadmiums und des Quecksilbers jedoch viel weniger stark (wahrscheinlich übrigens infolge sekundärer Komplexsalzbildung) in die Ionen gespalten.

Von der Dissoziation z. B.  $\text{PbCl}^+ | \text{Cl}^- | \text{K}^+ | \text{KSO}_4^-$  usw. kann man von vornherein mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß sie der bisher für alle aus zwei einwertigen Ionen kombinierten Neutralsalze als gültig befundenen Regel gehorchen, also der z. B. des Chlorkaliums (vgl. oben unter 1) gleich sein wird. Für Bleichlorid hat v. Ende (Dissertation, Göttingen 1900) diesen Satz experimentell bestätigt gefunden.

5. Viele mehrbasische Säuren leiten in einem weiten Konzentrationsintervall ebenso wie einbasische, d. h. es ist auf sie die S. 580 für binäre Elektrolyte abgeleitete Gleichung der Dissoziationsisotherme anwendbar; erst bei großen Verdünnungen beginnen sie auch das zweite, dritte usw. Wasserstoffion abzuspalten. Der Umstand, daß es zur Abspaltung weiterer Wasserstoffionen immer größerer Verdünnungen bedarf, deutet darauf hin, daß der Säurerest die weiteren Quanta negativer Elektrizität immer schwieriger aufnimmt.

6. Mit der Temperatur ändert sich die elektrolytische Dissoziation verhältnismäßig sehr wenig, und zwar nimmt sie mit steigender Temperatur langsam bald ab, bald zu (im Gegensatz zur gewöhnlichen, die mit der Temperatur fast stets rapide anwächst). —

Man kann die obigen Regeln, wie Ostwald<sup>1)</sup> gezeigt hat, sehr

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 1. 74 (1887); 2. 901 (1888).



gut zur Ermittlung der Basizität der Säuren verwenden; da mit jener Größe der Dissoziationszustand, z. B. des Natriumsalzes der betreffenden Säure, in ausgesprochener Weise sich ändert, so verschafft die einfache Untersuchung des Leitungsvermögens in seiner Abhängigkeit von der Konzentration Aufklärung über jenen Punkt. Natürlich kann die gleiche Frage durch Messung der Getrierpunktserniedrigung entschieden werden.

**Affinitätsgrößen organischer Säuren.** Von Ostwald<sup>1)</sup>, dessen ausgedehnten Forschungen man in erster Linie die Kenntnis der hier obwaltenden Verhältnisse verdankt, ist im Verein mit seinen Schülern besonders dem Probleme Aufmerksamkeit geschenkt worden, wie die elektrolytische Dissoziationsfähigkeit organischer Säuren und Basen mit dem Bau ihres Radikals zusammenhängt. Es ist hier leider nicht der Raum, auf die vielen interessanten Einzelheiten einzugehen, welche die Forschung auf diesem Gebiete erbracht hat, und es sei nur erwähnt, daß die Dissoziationskonstanten oder, wie man sie aus weiter unten darzulegenden Gründen auch bezeichnet, „Affinitätsgrößen“, die, wie S. 580 gezeigt, sich mit großer Genauigkeit ermitteln lassen, in ausgesprochenster Weise mit der Konstitution des Radikals variieren. Es ist noch nicht gelungen, die Beziehung zur Konstitution etwa in der Weise klarzustellen, daß man den Wert der Dissoziationskonstanten aus jener zahlenmäßig ableiten könnte, vielmehr beschränken sich die bisher erkannten Gesetzmäßigkeiten auf den oft auch zahlenmäßig angebbaren Einfluß, den gewisse Radikale bei ihrer Substitution ausüben.

Danach lassen sich die Radikale scharf in negativierende und positivierende scheiden, je nachdem sie die Aufnahme einer negativen (An-)Ionenladung begünstigen (Säuren), also einer positiven (Kat-)Ionenladung erschweren, oder umgekehrt.

Negativierend wirkt die Substitution von: aromatischen Radikalen (z. B.  $C_6H_5$ ), Hydroxyl, Schwefel, Halogenen, Carboxyl, Nitril, Cyan; positivierend: Fettradikale (z. B.  $CH_3$ ), Wasserstoffaddition, und insbesondere die Amidogruppe.

Dies zeigt z. B. folgende Reihe von Säuren mit ihren Affinitätskonstanten  $K$

	100 $K$
Essigsäure $CH_3COOH$ . . . . .	0,00180
$\alpha$ -Toluylsäure $CH_2(C_6H_5)COOH$ . . . . .	0,00556
Glykolsäure $CH_2(OH)COOH$ . . . . .	0,0152
Thiaccetsäure $CH_3COSH$ . . . . .	0,0469
Chloressigsäure $CH_2ClCOOH$ . . . . .	0,155
Trichloressigsäure $CCl_3COOH$ . . . . .	121
Malonsäure $CH_2(COOH)COOH$ . . . . .	0,158

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. 31. 433 (1885); Zeitschr. physik. Chem. 3. 170 u. 418 (1889); Walker, ibid. 4. 319 (1889); Bethmann, ibid. 5. 385; Bader, ibid. 6. 289 (1890); Walden, ibid. 8. 433 (1891); Bredig, ibid. 13. 289 (1894).

	100 K
Cyanessigsäure $\text{CH}_2(\text{CN})\text{COOH}$ . . . . .	0,370
Propionsäure $\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{COOH}$ . . . . .	0,00134
Glykokol $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$ . . . . .	sehr klein

und von Basen:

Ammoniak $\text{NH}_4\text{OH}$ . . . . .	0,0023
Methylamin $\text{NH}_3(\text{CH}_3)\text{OH}$ . . . . .	0,050
Benzylamin $\text{NH}_3(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{OH}$ . . . . .	0,0024
Anilin $\text{NH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OH}$ . . . . .	0,00000011

Von erheblichem Einfluß auf die Wirkung des Substituenten ist seine räumliche Entfernung von der Stelle der Molekel, an welcher die Dissoziation, also die Aufnahme der Ionenladung, erfolgt; je näher an dieser die Substitution, um so wirksamer ist sie; so ist 100 K bei

*o*-Nitrobenzoesäure 0,616 > *m*-Nitrobenzoesäure 0,0345

$$\frac{\text{Trichloressigsäure}}{\text{Essigsäure}} = \frac{\text{CCl}_3 - \text{COOH}}{\text{CH}_3 - \text{COOH}} \frac{121}{0,00180} > \frac{\text{Trichlormilchsäure}}{\text{Milchsäure}} = \frac{\text{CCl}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}}{\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}} \frac{0,465}{0,0138}$$

Benzylamin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2\text{OH}$  0,0024 > Toluidin  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{OH}$  ca.  $10^{-12}$

Oxalsäure  $\text{COOH} - \text{COOH}$  10 > Malonsäure  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  0,158  
> Bernsteinsäure  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  0,00665.

Bereits S. 395 stießen wir auf ähnliche Verhältnisse, als wir den Einfluß eingeführter Radikale auf die Lichtabsorption des Chromophors betrachteten. Die hohe Bedeutung, welche die Affinitätsgrößen gerade für stereochemische Betrachtungen besitzen, springt in die Augen; tatsächlich sind sie denn auch bereits mit Erfolg wiederholt nach dieser Seite hin verwertet worden.

Besonders interessant sind die Verhältnisse bei den Dikarbonsäuren: analog wie bei obigem Vergleich von Oxalsäure-Malonsäure-Bernsteinsäure ist für die Affinitätskonstanten der isomeren Malein- und Fumarsäure die gegenseitige Nähe der beiden Karboxyle maßgebend; so ist zwar

$$\text{Maleinsäure} \frac{\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{COOH}}{\text{H} \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{COOH}} 1,17 > \text{Fumarsäure} \frac{\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{COOH}}{\text{COOH} \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{H}} 0,093;$$

dagegen findet die Dissoziation des H-Ions der zweiten Karboxylgruppe bei der Fumarsäure viel früher statt als bei der Maleinsäure, welche bis über 80 % nur als einbasische Säure sich dissoziiert. Die Erklärung dafür ist nach Ostwald (Zeitschrift physik. Chem. 9. 553 [1892]) in der elektrostatischen Abstößung zwischen einer negativen Ladung und einer anderen gleichnamigen zu finden, so daß die Ladung infolge der Dissoziation des ersten H-Ions die des zweiten um so wirksamer hindert, je näher sich die beiden Karboxyle stehen, die bei Dissoziation die gleichnamige Ladung aufzunehmen haben.

Schließlich seien außer den oben bereits angeführten für einige der wichtigsten Säuren die Affinitätskonstanten mitgeteilt:

Säure	100 K
Aepfelsäure $C_2H_3(OH)(CO_2H)_2$ . . . . .	0,0395
Ameisensäure $HCOOH$ . . . . .	0,0214
Benzoessäure $C_6H_5 \cdot COOH$ . . . . .	0,0060
Buttersäure $C_3H_7 \cdot COOH$ . . . . .	0,00149
Salizylsäure $C_6H_4(OH) \cdot COOH$ . . . . .	0,102
Zimtsäure $CH(C_6H_5) \cdot CH \cdot CO_2H$ . . . . .	0,00355

Einige sehr schwache Säuren hat Walker<sup>1)</sup> unter Anwendung sehr reinen Wassers direkt aus der Leitfähigkeit — indirekte Methoden zur Bestimmung der Dissoziation äußerst schwacher Säuren werden wir weiter unten kennen lernen — ermitteln können; zum Vergleich ist Essigsäure vorangestellt:

	K 10 <sup>10</sup>
Essigsäure $C_2H_3O_2-H$ . . . . .	180000
Kohlensäure $HCO_3-H$ . . . . .	3040
Schwefelwasserstoff $HS-H$ . . . . .	570
Borsäure $H_2BO_3-H$ . . . . .	17
Blausäure $CN-H$ . . . . .	13
Phenol $C_6H_5O-H$ . . . . .	1,3

**Gemisch zweier gleichioniger Elektrolyte.** Wir untersuchen zunächst als einfachsten Fall des Gleichgewichts zwischen mehreren Elektrolyten die Reaktion, die beim Zusammenbringen zweier Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion sich vollzieht, z. B. zweier Säuren, denen das Wasserstoffion ja das gemeinsame ist. Ohne Rechnung läßt sich ihr Verlauf übersehen. Wenn zu einer Säurelösung bei konstant gehaltenem Volum eine zweite Säure gefügt, also etwa die zweite in reiner Form zu einer verdünnten wässrigen Lösung der ersten hinzugesetzt wird, so vergrößern wir die Konzentration der Wasserstoffionen; die unmittelbare Folge davon ist, daß der undissoziierte Anteil der ersten Säure nicht mehr der hierdurch bedingten Vergrößerung des Produktes der aktiven Massen ihres negativen Bestandteils und des Wasserstoffions das Gleichgewicht zu halten vermag, d. h. die Dissoziation der Säure geht zurück. Wir haben hier also dieselbe Erscheinung wie bei Zusatz freien Chlors zu Phosphorpentachlorid, nämlich die Zurückdrängung der Dissoziation durch Hinzufügung eines der Dissoziationsprodukte (S. 527).

Um die Verhältnisse quantitativ zu übersehen, brauchen wir nur das Massenwirkungsgesetz anzuwenden. Bedeutet  $c$  die Konzentration der elektrisch neutralen Moleküle,  $c_1$  die der beiden Ionen, wo also  $c + c_1 = C$  der Gesamtkonzentration entspricht, so wird

$$Kc = c_1^2.$$

Fügt man jetzt von einem zweiten Elektrolyten hinzu, welcher ein Ion mit dem ersten gemeinschaftlich besitzt, und betrage die Konzentration

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 32. 137 (1900).

der zugesetzten Menge dieses Ions  $c_0$ , so muß der nunmehr sich herstellende Gleichgewichtszustand der Bedingung

$$K c' = c_1' (c_1' + c_0)$$

genügen, wo  $c' + c_1'$  natürlich wieder gleich  $C$  sein muß.  $c'$  wird offenbar größer als  $c$ , und umgekehrt  $c_1$  größer als  $c_1'$  sein, d. h. die Dissoziation des Elektrolyten geht zurück, wenn man einen zweiten gleichionigen hinzufügt, und zwar in genau berechenbarer Weise.

Qualitativ kann man diese Erscheinung sehr schön an einer Lösung von Paranitrophenol demonstrieren; das negative Ion dieser Säure ist intensiv gelb gefärbt, während das elektrisch neutrale Molekül farblos ist. Fügt man daher zu der wässerigen Lösung dieser Substanz irgend eine Säure, so verschwindet die gelbliche Färbung so gut wie völlig, weil die an sich geringfügige Dissoziation der erwähnten schwachen Säure bereits durch einen geringen Zusatz von Wasserstoffionen fast auf Null herabgedrückt wird. (Vgl. hierzu den Abschnitt w. u. „Theorie der Indikatoren“.)

Die quantitative Prüfung obiger Sätze geschah durch Arrhenius<sup>1)</sup> in der Weise, daß z. B. zu Essigsäure essigsäures Natrium hinzugefügt und die Inversionsgeschwindigkeit von in der Lösung befindlichem Rohrzucker bestimmt wurde, welche, wie in der chemischen Kinetik ausführlicher auseinandergesetzt werden wird, ein Maß für die Anzahl freier, in der Lösung befindlicher Wasserstoffionen bildet. So betrug dieselbe, als in einem Liter  $\frac{1}{4}$  Molekül Essigsäure sich befand, 0,74, und als die äquivalente Menge von Natriumacetat hinzugefügt wurde, sank sie auf 0,0105, während sich 0,0100 berechnet.

Mischt man beliebige Volumina zweier gleichioniger Elektrolyte, z. B. zweier Säuren, so wird sich im allgemeinen der Dissoziationszustand jeder derselben infolge der Vermischung ändern und demgemäß das elektrische Leitungsvermögen der Mischung ein anderes werden, als dem Mittel der Leitungsvermögen der ungemischten Bestandteile entspricht. Wählt man aber die Konzentration der beiden Säuren so, daß sie im Liter die gleiche Anzahl freier Wasserstoffionen enthalten (sogenannte „isohydrische Lösungen“), so ändert beim Vermischen keine ihren Dissoziationszustand; bedeuten nämlich für die eine Lösung  $c$  und  $c_1$  die Konzentrationen der elektrisch neutralen Moleküle und der Ionen,  $k$  die Dissoziationskonstante, so daß die Beziehung besteht

$$k c = c_1^2 \dots \dots \dots (1)$$

und gilt für die zweite Lösung entsprechend

$$K C = C_1^2, \dots \dots \dots (2)$$

so werden, wenn man von der ersten Lösung das Volum  $v$  mit dem Volum  $V$  der zweiten Lösung versetzt, die Konzentrationen der elektrisch neutralen Moleküle und des nicht gemeinsamen Ions

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 5. 1 (1890); vgl. auch 2. 284 (1888) und Wied. Ann. 30. 51 (1887).

übergehen in  $c, c_1, C, C_1$

$$\frac{c v}{V+v}, \frac{c_1 v}{V+v}, \frac{C V}{V+v}, \frac{C_1 V}{V+v},$$

während die Konzentration des beiden Lösungen gemeinsamen Ions den Wert  $\frac{C_1 V + c_1 v}{V+v}$  annimmt. Die Gleichgewichtsbedingungen erhalten wir für die gemeinschaftliche Lösung durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf beide Elektrolyte

$$k c = c_1 \frac{C_1 V + c_1 v}{V+v}, \dots \dots \dots (3)$$

$$K C = C_1 \cdot \frac{C_1 V + c_1 v}{V+v}; \dots \dots \dots (4)$$

die Gleichungen (1) bis (4) sind aber nur erfüllt, wenn

$$C_1 = c_1,$$

d. h. es findet beim Vermischen isohydrischer Lösungen in der Tat keine Verschiebung des Dissoziationszustandes statt, und es muß daher das Leitungsvermögen der Mischung dem Mittel aus denjenigen der beiden Lösungen gleich sein, was die Erfahrung gut bestätigt.

Mischt man zwei Lösungen gleichioniger Elektrolyte von gleicher Dissoziationskonstante (z. B. zwei Chloride einwertiger Basen), so enthalten sie das gemeinschaftliche Ion nur dann in gleicher Konzentration, wenn sie äquivalent sind; daraus folgt, daß in einem Gemische solcher Elektrolyte jeder gleich stark und zwar ebenso stark dissoziiert ist, als wenn er allein eine Lösung von einem der Gesamtkonzentration entsprechenden Gehalte bildete.

Der Fall, daß wir ein Gemisch zweier Säuren in Lösung haben, ist nach den obigen Entwicklungen leicht zu behandeln, insbesondere auch die Frage, wie sich die Leitfähigkeit eines Gemisches zweier Säuren mit fortschreitender Verdünnung ändert; Näheres darüber vgl. A. Wakemann, Zeitschr. physik. Chem. 15. 159 (1894). Besonders interessant ist das Ergebnis, daß die nach S. 538 aus der Leitfähigkeit berechnete „Dissoziationskonstante“ eines Gemisches zweier Säuren keineswegs konstant bleibt, sondern stark mit der Verdünnung variiert, so daß man darauf, wie schon Ostwald früher zeigte, ein Kriterium der Reinheit einer untersuchten Säure gründen kann.

**Gleichgewicht zwischen beliebigen Elektrolyten.** Bedeutend komplizierter wird der Gleichgewichtszustand, wenn zwei binäre Elektrolyte, die kein gemeinsames Ion besitzen, in Lösung sich befinden; dann sind acht verschiedene Molekülgattungen in der Lösung zu unterscheiden, nämlich die vier freien Ionen und die vier elektrisch neutralen Moleküle, welche durch Kombination der ersteren entstehen können. Bei einer Verschiebung des Gleichgewichtszustandes können vier Reaktionen nebeneinander verlaufen, nämlich die Dissoziationen der elek-

trisch neutralen Moleküle in die Ionen, welchen je eine Gleichgewichtsbedingung von der Form

$$K c = c_1 c_2$$

entspricht, worin  $K$  die betreffende Dissoziationskonstante,  $c$  die Konzentration der elektrisch neutralen Molekülgattung und  $c_1$  und  $c_2$  diejenigen der beiden Ionen bedeuten. Man überzeugt sich leicht, daß bei Kenntnis der Dissoziationskonstanten und der Gesamtkonzentrationen, zu welcher letzteren die chemische Analyse führt, das Gleichgewicht eindeutig bestimmt ist und seine Ermittlung also nur mehr (allerdings meistens nicht unbedeutliche) Schwierigkeiten rein rechnerischer Art bietet. Allein auf Grund der Tatsache insbesondere, daß die binären, aus einwertigen Radikalen kombinierten Salze im gleichen und zwar sehr vorgeschrittenen Dissoziationszustande sich befinden, ergeben sich wesentliche Vereinfachungen, die sich nach Arrhenius<sup>1)</sup> in folgende Sätze zusammenfassen lassen:

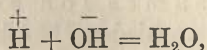
1. Der Dissoziationsgrad einer schwachen Säure ist bei Anwesenheit von Salzen dieser Säure der Salzmenge umgekehrt proportional.

2. Wenn in der gleichen Lösung eine schwache Säure und mehrere stark dissoziierte Elektrolyte sich befinden, so berechnet man ihren Dissoziationsgrad in derselben Weise, wie wenn die dissoziierten Teile jener Elektrolyte dissoziierte Teile eines Salzes (z. B. des Na-Salzes) dieser Säure wären.

Es bedarf wohl kaum noch eines besonderen Hinweises, daß auch der Fall, daß beliebig viel Elektrolyte in Lösung sich befinden, durch Anwendung der obenstehenden Gleichung sich erledigt; ehe wir hierauf weiter eingehen, wollen wir jedoch den bisher noch nicht behandelten Fall betrachten, daß das Wasser am Gleichgewichte sich beteiligt, d. h. daß Wasserstoff- und Hydroxylionen miteinander reagieren.

**Neutralisationsvorgang.** Bereits aus der Tatsache, daß Wasser um so schlechter leitet, je sorgfältiger es gereinigt wird, und daß demgemäß die Spuren von Leitfähigkeit, welche man an dem sorgfältigst gereinigten Wasser antrifft, zum großen Teile auf Verunreinigungen mit leitenden Salzen zu schieben sind, kann man schließen, daß Wasser äußerst wenig in seine Ionen gespalten ist.

Hieraus folgt nun unmittelbar, daß die Ionen des Wassers nur in ganz minimaler Menge nebeneinander existenzfähig sind; bringen wir also zwei Elektrolyte, von denen einer beim Zerfall ein Wasserstoffion, der andere ein Hydroxylon liefert, in wässriger Lösung zusammen, mischen wir mit anderen Worten eine Säure mit einer Basis, so wird in allen Fällen die gleiche Reaktion



und zwar so gut wie absolut vollständig, d. h. bis zum Verbrauch einer der reagierenden Komponenten, vor sich gehen. Diese Reaktion, deren

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 5. 1 (1890).

Notwendigkeit wir soeben theoretisch abgeleitet haben, ist nun in der Tat wohlbekannt und von höchster Wichtigkeit; man nennt sie den Neutralisationsvorgang.

Sind Säure und Basis beide fast vollständig dissoziiert, so wird obige Reaktion die einzige sein, die sich abspielt, woraus sich sofort eine sehr bemerkenswerte Folgerung ergibt, auf die Arrhenius hinwies: der gleichen Reaktion muß eine gleiche Wärmetönung entsprechen, und es muß daher beim Mischen einer beliebigen starken Basis mit einer beliebigen starken Säure in einer genügend großen Wassermenge stets dieselbe Wärmeentwicklung erfolgen, was die Erfahrung bestätigt (vgl. das Kapitel „Thermochemie“ I). Sind Säure oder Basis hingegen nicht völlig dissoziiert, so finden neben obiger Reaktion noch andere statt, nämlich der Zerfall in Ionen, und da dieser ebenfalls mit einer, wenn auch häufig sehr geringfügigen Wärmetönung verknüpft ist, so beobachtet man unter diesen Umständen eine etwas veränderte Neutralisationswärme.

Das Gesetz der chemischen Massenwirkung, angewandt auf die Dissoziation des Wassers, liefert, da die aktive Masse des Lösungsmittels konstant sein muß (S. 541), einfach die Beziehung, daß in verdünnten wässrigen Lösungen das Produkt der Konzentrationen der Wasserstoffionen  $[H^+]$  und der Hydroxylionen  $[OH^-]$  konstant sein muß; beträgt die in reinem Wasser für beide Ionen gleiche Konzentration  $c_0$ , so haben wir also

$$[H^+][OH^-] = c_0^2.$$

**Elektrolytische Dissoziation des reinen Wassers.** Obwohl es zunächst sehr schwierig erschien, die überaus kleine Dissoziation des reinen Wassers zu bestimmen, so wurde dieses Problem von verschiedenen Forschern nach sehr mannigfachen Methoden und in sehr guter Uebereinstimmung gelöst.

1. Die elektromotorische Kraft der Säure-Alkali-Kette läßt mit Hilfe der osmotischen Theorie der Stromerzeugung (Buch IV, Kap. 7) die Konzentration der Wasserstoffionen in einer Alkalilösung berechnen; man findet so z. B., daß sie bei 19° in einer normalen Lösung einer stark (zu 80 %) dissoziierten Basis  $0,8 \cdot 10^{-14}$  beträgt. Es folgt so für diese Lösung

$$[H^+] = 0,8 \cdot 10^{-14}, [OH^-] = 0,8; \text{ somit } c_0 = 0,8 \cdot 10^{-7} \text{ bei } 19^\circ.$$

Für eine höhere Temperatur ergab sich auf gleichem Wege<sup>1)</sup>

$$c_0 = 1,19 \cdot 10^{-7} \text{ bei } 25\text{—}26^\circ.$$

Gleichzeitig suchten Ostwald (Zeitschr. physik. Chem. 11. 521 [1893]) und Arrhenius (ibid. 11. 805 [1893]) auf diesem Wege  $c_0$  zu berechnen; ich zeigte bald darauf, daß die Rechnung etwas anders zu führen ist, als von diesen Forschern geschehen (ibid. 14. 155 [1894]), wobei sich der oben angeführte Wert ergab.

2. Einen zweiten Weg liefert die Bestimmung der hydrolyti-

<sup>1)</sup> Löwenherz, Zeitschr. physik. Chem. 20. 283 (1896).

schen Spaltung der Salze, deren Theorie wir weiter unten entwickeln werden. Arrhenius<sup>1)</sup> fand so

$$c_0 = 1,1 \times 10^{-7} \text{ bei } 25^\circ.$$

Neuerdings fand K a n o l t<sup>2)</sup> nach der gleichen Methode — es wurde die Hydrolyse des Ammoniumsalzes des Diketotetrahydrothiazols untersucht — folgende etwas kleinere Werte:

$$\begin{array}{ccc} t = 0^\circ & 18^\circ & 25^\circ \\ c_0 = 0,30 & 0,68 & 0,91 \cdot 10^{-7}. \end{array}$$

3. Auf die Verseifung von in Wasser gelösten Estern wirken sowohl Wasserstoffionen wie Hydroxylionen beschleunigend; indem Wijs<sup>3)</sup> auf Vorschlag v a n't Hoff's die Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat in reinem Wasser bestimmte, berechnete er nach einer von v a n't Hoff gegebenen Theorie (vgl. das nachfolgende Kapitel)

$$c_0 = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ bei } 25^\circ.$$

4. Schließlich gelang es K o h l r a u s c h und H e y d w e i l l e r<sup>4)</sup>, Wasser so weit zu reinigen, daß sich seine eigene, d. h. die von den Verunreinigungen befreite Leitfähigkeit ermitteln ließ.

Aus früheren Arbeiten von K o h l r a u s c h war nämlich bekannt, daß Wasser um so schlechter leitend wird, je sorgfältiger man es reinigt; aus der erwähnten Untersuchung aber geht hervor, daß schließlich ein Grenzwert erreicht wird, der anscheinend nicht überschritten werden kann, d. h. daß das Wasser eine merkbare eigene Leitfähigkeit besitzt. Die Reinigungsmethode bestand in der Destillation im Vakuum. Ein U-förmiges Rohr, dessen einer Schenkel in ein größeres Reservoir, dessen anderer Schenkel in ein kleineres Widerstandsgefäß endigte, wurde mit bereits möglichst gut gereinigtem Wasser beschickt und mit der Quecksilberpumpe hierauf längere Zeit ausgekocht. Durch gelindes Erwärmen des größeren Gefäßes wurde ein Bruchteil des Wassers in das Widerstandsgefäß hinüber destilliert und auf Leitfähigkeit untersucht.

Bei 18° beträgt die Leitfähigkeit des reinsten Wassers  $0,0384 \cdot 10^{-6}$  (diejenige gewöhnlichen guten Wassers beträgt ca.  $2 \times 10^{-6}$ ); der Temperaturkoeffizient bei 18° beträgt 5,8 %, ist also bedeutend größer als derjenige von Salzlösungen (2 bis 2,5 %) und derjenige des gewöhnlichen destillierten Wassers (etwa 2 %).

Aus der von K o h l r a u s c h und H e y d w e i l l e r gefundenen Leitfähigkeit läßt sich der Grad der elektrolytischen Dissoziation des Wassers berechnen; es ist die Leitfähigkeit nach S. 421

$$\kappa = \eta_0 (u + v) = 0,0384 \times 10^{-6},$$

worin  $u$ , die Beweglichkeit des Wasserstoffions, 318 und diejenige  $v$  des Hydroxylions 174 beträgt; daraus berechnet sich die Ionenkonzentration  $c_0$  des reinen Wassers in g-Ionen pro Liter (= 1000  $\eta_0$ )

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 11. 805 (1893).

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. soc. 29. 1402 (1907).

<sup>3)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 12. 514 (1893).

<sup>4)</sup> Wied. Ann. 53. 209 (1894).

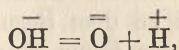


$$c_0 = \frac{1000 \kappa}{u + v} = 0,78 \times 10^{-7} \text{ bei } 18^\circ;$$

bei  $25^\circ$  findet sie sich zu  $1,05 \times 10^{-7}$ ; d. h. in befriedigender Uebereinstimmung mit den oben besprochenen, auf ganz anderen Wegen gefundenen Werten.

Auch der überraschend große Temperaturkoeffizient des reinen Wassers wurde bereits von Arrhenius vorhergesagt und sogar quantitativ richtig berechnet (Näheres vgl. Buch IV, Kap. 3).

Offenbar ist bei Wasser noch eine zweite elektrolytische Dissoziation möglich, nämlich



d. h. das Wasser ist als eine zweibasische Säure aufzufassen. Da nun die Abspaltung des zweiten Wasserstoffatoms bei zweibasischen Säuren immer sehr viel schwieriger erfolgt als die des ersten, so haben wir auch hier zu erwarten, daß die zweite Stufe der elektrolytischen Dissoziation des Wassers äußerst geringfügig ist, daß also Wasser die doppelt negativ geladenen Sauerstoffionen nur in ganz ungeheuer geringer Menge enthält. Näheres über den Grad dieser zweiten Dissoziation ist noch nicht bekannt.

**Allgemeinster Fall des homogenen Gleichgewichts.** Die Erwägungen des vorstehenden Abschnitts gestatten uns nun schließlich, auch die letzte Beschränkung, daß nämlich die Ionen des Wassers nicht unter den reagierenden Molekül-gattungen sich befinden, fallen zu lassen und somit das Gleichgewicht in einer Lösung, die beliebige Elektrolyte enthält, allgemein zu entwickeln. Dies wird durch folgende Sätze ermöglicht:

1. Die Gesamtmenge von jedem Radikal, das in der Lösung teils als freies Ion, teils gebunden an andere Ionen vorhanden ist, kennt man entweder durch die Versuchsbedingungen, oder sie kann durch Analyse ermittelt werden.

2. Für jede Ionenkombination haben wir eine Gleichung, wonach die nichtdissoziierte Menge pro Volumeinheit dem Produkt der Konzentrationen der in der Kombination enthaltenen Ionen proportional ist; der Proportionalitätsfaktor ist die Dissoziationskonstante, die nach S. 581 für die meisten Molekül-gattungen bekannt ist und nötigenfalls durch Untersuchung derselben für sich allein (durch Leitungsvermögen, Gefrierpunkt u. dgl.) bestimmt werden kann.

3. Wasserstoff- und Hydroxylionen sind nebeneinander nur in äußerst geringer Menge existenzfähig; ihr Produkt ist eine (nahe) konstante und zwar äußerst kleine Größe ( $0,64$  bzw.  $1,14 \times 10^{-14}$  bei  $18$  bzw.  $25^\circ$ ).

Durch die Formeln, die die unmittelbare Anwendung dieser Sätze liefert, ist der Gleichgewichtszustand eindeutig bestimmt, d. h. man vermag in jedem Falle anzugeben, welcher Bestandteil jedes Radikals als freies Ion und welcher Be-

standteil gebunden an andere Ionen in der Lösung vorhanden ist, wenn man die Gesamtmengen jedes Radikals und die Dissoziationskonstanten sämtlicher Ionenkombinationen kennt.

Es ist dies ein Resultat von großer Wichtigkeit; es bedeutet nämlich eine teilweise Lösung der Aufgabe, welche als das Endziel der Verwandtschaftslehre anzusehen ist, nämlich die gegenseitige Reaktionsfähigkeit der Stoffe durch gewisse, ihnen eigentümliche Zahlenkoeffizienten auszudrücken. Derartige Koeffizienten sind eben die Dissoziationskoeffizienten der Elektrolyte, deren Kenntnis es ermöglicht, die Art der Einwirkung vorherzusehen, welche zwischen ihnen in verdünnter Lösung statthat. Wir werden später zu dem Resultate gelangen, daß man bei Kenntnis der Löslichkeiten der festen Salze auch den Gleichgewichtszustand eindeutig bestimmen kann, welcher sich in verdünnter Lösung bei Gegenwart fester (schwerlöslicher) Salze herstellt.

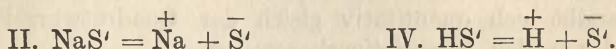
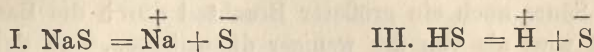
In den folgenden Abschnitten mögen einige Anwendungen die Bedeutung obigen Resultats dem Verständnisse näher bringen.

**Verteilung einer Basis zwischen zwei Säuren.** Die früher vielfach, aber ohne die Anschauungen der Dissoziationstheorie unzulänglich diskutierte Frage, wie sich eine Basis zwischen zwei Säuren, die in größerer als zur Sättigung jener hinreichenden Menge, oder eine Säure zwischen zwei Basen verteilt, die ebenfalls in größerer als zur Sättigung der Säure ausreichenden Menge vorhanden sind, läßt sich nun ganz allgemein beantworten. Durch die absoluten Mengen jedes der vier Radikale in der Lösung (zwei Säureradikale, das basische Radikal und das Wasserstoffion bzw. zwei basische Radikale, ein Säureradikal und das Hydroxylion) und die Dissoziationskonstanten der vier elektrisch neutralen Molekülgattungen, die man aus ihnen kombinieren kann, ist der Gleichgewichtszustand eindeutig bestimmt, und seine Berechnung bietet nur noch Schwierigkeiten rein rechnerischer Art, die allerdings häufig nicht ganz unbedeutend, aber nie unüberwindlich sind.

Als Beispiel einer derartigen Rechnung wollen wir folgenden einfachen Fall durchführen. Es mögen zwei schwache (wenig dissoziierte) einbasische Säuren SH und S'H um eine Basis, z. B. NaOH, konkurrieren, und zwar seien in dem Volumen  $V$  je ein Mol der drei Elektrolyte zugegen. Die Menge des nichtdissoziierten Teiles von SH sei  $x$  und die von S'H demgemäß  $1 - x$ ; von der ersten Säure ist also die Menge  $1 - x$  von der Basis mit Beschlag belegt worden und zwar in zweierlei Weise, indem teils das negative Radikal als freies Ion die äquivalente Menge des positiven Radikals der Basis elektrisch neutralisiert, teils auch beide Radikale zum elektrisch neutralen Moleküle SNa zusammengetreten sind. Der erste Bruchteil betrage  $\alpha_1 (1 - x)$  und der zweite demgemäß  $(1 - \alpha_1) (1 - x)$ , worin  $\alpha_1$  den Dissoziationsgrad des Salzes SNa bedeutet. Von der zweiten Säure hat dann die Basis die Menge  $x$  mit Beschlag belegt und zwar die Menge  $\alpha_2 x$  in Gestalt negativer Ionen S', während die Menge  $(1 - \alpha_2) x$  zur Bildung elektrisch

neutraler Moleküle von der Zusammensetzung  $S'Na$  verwendet wurde, wo  $\alpha_2$  den Dissoziationsgrad des Salzes  $S'Na$  bedeutet. Außerdem wird noch ein Bruchteil der beiden Säuren elektrolytisch dissoziiert sein, und zwar betrage die Menge der freien  $H$ -Ionen  $\gamma$ ; da aber nach Voraussetzung beide Säuren schwach sind und außerdem noch die Dissoziation durch Gegenwart von Neutralsalz sehr stark zurückgedrängt ist, so wird  $\gamma$  eine im Vergleich zu  $x$  und  $1-x$  verschwindend kleine Größe vorstellen.

Wir haben nun die Gleichung der Dissoziationsisotherme auf folgende vier Dissoziationen anzuwenden:



Für die beiden ersten haben wir nach dem Satze, daß binäre aus einwertigen Ionen gebildete Salze gleich stark dissoziiert sind, die Dissoziationskonstanten  $K$  als gleich anzusetzen, und wir erhalten so:

$$\text{I. } K(1-x)(1-\alpha_1) = \frac{([1-x]\alpha_1 + x\alpha_2)(1-x)\alpha_1}{V},$$

$$\text{II. } Kx(1-\alpha_2) = \frac{([1-x]\alpha_1 + x\alpha_2)x\alpha_2}{V},$$

$(1-x)(1-\alpha_1)$  und  $x(1-\alpha_2)$  sind die Mengen der nichtdissoziierten Moleküle  $\text{NaS}$  und  $\text{NaS}'$ ,  $(1-x)\alpha_1$  und  $x\alpha_2$  die Mengen der  $\overset{-}{\text{S}}$ - und  $\overset{-}{\text{S}}'$ -Ionen und  $(1-x)\alpha_1 + x\alpha_2$  schließlich die Menge der  $\text{Na}$ -Ionen. Die Division der Gleichungen gibt

$$\frac{1-\alpha_1}{1-\alpha_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \quad \text{oder} \quad \alpha_1 = \alpha_2,$$

d. h. die beiden Salze sind bis zum gleichen Grade dissoziiert.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Reaktionen III und IV liefert, wenn  $K_1$  und  $K_2$  die Dissoziationskonstanten der Säuren bedeuten:

$$\text{III. } K_1 x = \frac{\gamma \alpha_1 (1-x)}{V}$$

$$\text{IV. } K_2 (1-x) = \frac{\gamma \alpha_2 x}{V},$$

woraus durch Division wegen Gleichheit von  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{(1-x)^2}{x^2}$$

sich ergibt.  $\frac{1-x}{x}$  nennt man das Teilungsverhältnis der beiden Säuren, und wir erkennen zunächst, daß es von der Natur der (einsäurigen) Base unabhängig ist. Wenn  $(1-x) > x$ , so bedeutet dies, daß von der Säure  $\text{SH}$  ein größerer Bruchteil durch die Basis in An-

spruch genommen ist als von der Säure S'H, und wir können dies zwar so ausdrücken, daß die erste zur Basis eine größere „Affinität“ hat, oder daß die erstere Säure die „stärkere“ ist, müssen uns aber hüten, mit diesen Ausdrücken mehr bezeichnen zu wollen, als es die vorhergehenden Betrachtungen zulassen. Die größere „Affinität“ oder „Stärke“ der ersteren Säure beruht nämlich darauf und nur darauf, daß bei entsprechenden Konzentrationen die erstere in höherem Grade elektrolytisch dissoziiert ist als die zweite; hierdurch allein ist bei gleichzeitiger Benutzung des Satzes, wonach die analog konstituierten Salze gleich weit dissoziiert sind, der Gleichgewichtszustand dahin bestimmt, daß von der stärker dissoziierten Säure auch ein größerer Bruchteil durch die Basis mit Beschlag belegt wird als von der weniger dissoziierten, und das Teilungsverhältnis ergibt sich quantitativ gleich der Quadratwurzel aus dem Verhältnis der beiden Dissoziationskonstanten.

Dieses Resultat können wir auch so formulieren: bezeichnen wir den Dissoziationsgrad der beiden Säuren mit  $a_1$  und  $a_2$ , wenn dieselben für sich allein im Volum  $V$  gelöst sind, so ist

$$K_1 V = \frac{a_1^2}{1 - a_1} \quad \text{und} \quad K_2 V = \frac{a_2^2}{1 - a_2}$$

oder, da  $a_1$  und  $a_2$  wegen der geringen Dissoziation der Säuren gegen 1 vernachlässigt werden können, so folgt

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{(1 - x)^2}{x^2} = \frac{a_1^2}{a_2^2}$$

und hieraus

$$\frac{1 - x}{x} = \frac{a_1}{a_2} \quad \text{und} \quad 1 - x = \frac{a_1}{a_1 + a_2}$$

Das Teilungsverhältnis ist somit gleich dem Verhältnis der Dissoziationsgrade bei der entsprechenden Verdünnung.

Ein Weg, das Teilungsverhältnis einer Basis zwischen zwei Säuren experimentell zu bestimmen, ist von Thomsen bereits 1854 angegeben worden, also viel früher, als die Auffassung des Neutralisationsvorganges bis zu der Klarheit gediehen war, zu der sie infolge der Anschauungen der Dissoziationstheorie gelangt ist. Wenn man ein Aequivalent der Basis mit je einem Aequivalent der beiden Säuren mischt, so wird eine gewisse Wärmeentwicklung entstehen, die in den beiden Fällen  $a$  bzw.  $b$  betragen möge. Mischen wir nun aber ein Aequivalent der Basis gleichzeitig mit je einem Aequivalent der beiden Säuren, so werden wir eine andere Wärmeentwicklung erhalten, die gleich  $c$  sein mag. Würde die erste Säure allein sich der Basis bemächtigen und die zweite ganz außer Spiel bleiben, so würde  $c = a$ , und wenn umgekehrt die zweite Säure allein sich der Basis bemächtigte, so würde  $c = b$  werden. In Wirklichkeit beteiligen sich nun beide Säuren an der Neutralisation, und es muß demgemäß (wenn keine störenden Nebenwirkungen, wie Bildung saurer Salze u. dgl., stattfinden)  $c$  zwischen  $a$  und  $b$  liegen. Die Menge, die

von der ersten Säure „mit Beschlag belegt“ wird, muß dann  $\frac{c-b}{a-b}$  betragen; je näher  $c$  an  $a$ , um so größer, je näher  $c$  an  $b$  liegt, um so kleiner muß dieser Bruchteil werden. Mit der obigen Bezeichnungswiese wird also

$$1-x = \frac{c-b}{a-b}; \quad x = \frac{a-c}{a-b}; \quad \frac{1-x}{x} = \frac{c-b}{a-c}.$$

Diese Schlußweise ist sowohl vom alten wie vom neuen Standpunkte aus einwandfrei; geändert haben sich nur die Anschauungen darüber, in welcher Weise die Säure von der Basis „mit Beschlag belegt“ wird. Es besteht dieser Vorgang nicht einfach in der Bildung des Salzes aus Säure und Basis, sondern gleichzeitig findet eine je nach Umständen verschiedene und meistens vorherrschende Bildung der freien Ionen statt, die das Salz konstituieren.

Anstatt der Wärmetönungen kann man, wie Ostwald (1878) zeigte, sich auch der Aenderungen des Volums oder des spezifischen Brechungsvermögens der Lösungen bei der Neutralisation behufs Bestimmung des Teilungsverhältnisses bedienen, und man gelangt durch die entsprechende Betrachtungsweise auch hier zu genau den gleichen Formeln. Besonders die Bestimmung der Volumänderungen vereinigt mit der Leichtigkeit eine große Sicherheit der Ausführung.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate einer Anzahl nach letzterer Methode ausgeführter Bestimmungen<sup>1)</sup> mitgeteilt:

	1 - x beob.	1 - x ber.
Salpetersäure: Dichloressigsäure . . . . .	0,76	0,69
Chlorwasserstoffsäure: „ . . . . .	0,74	0,69
Trichloressigsäure: „ . . . . .	0,71	0,69
Dichloressigsäure: Milchsäure . . . . .	0,91	0,95
Trichloressigsäure: Monochloressigsäure . . . . .	0,92	0,91
„ Ameisensäure . . . . .	0,97	0,97
Ameisensäure: Milchsäure . . . . .	0,54	0,56
„ Essigsäure . . . . .	0,76	0,75
„ Buttersäure . . . . .	0,80	0,79
„ Isobuttersäure . . . . .	0,79	0,79
„ Propionsäure . . . . .	0,81	0,80
„ Glykolsäure . . . . .	0,44 (?)	0,53
Essigsäure: Buttersäure . . . . .	0,53	0,54
„ Isobuttersäure . . . . .	0,53	0,54

Die Bedeutung der beobachteten Werte von  $1-x$  kann man sich am einfachsten in folgender Weise veranschaulichen: mischt man vier äquivalente Lösungen von  $SNa$ ,  $S'Na$ ,  $SH$  und  $S'H$ , und zwar  $1-x$  Volum  $SNa$ ,  $x$  Volum  $S'Na$ ,  $x$  Volum  $SH$  und  $1-x$  Volum  $S'H$ , so findet weder Kontraktion noch Dilatation statt; dabei ist gleichgültig, ob man anstatt des Natrons mit einer anderen einsäurigen Base operiert

<sup>1)</sup> Ostwald, Journ. prakt. Chem. [2] 18. 328 (1878).

(wie es ja auch die Theorie oben verlangte). Wir schließen daraus, daß die Säuren und Salze in solchen Mengenverhältnissen sich befinden, wie es dem Gleichgewichte im Gemisch entspricht; denn wäre dies nicht der Fall, so würde eine Reaktion vor sich gehen, bestehend in einer Aenderung des Dissoziationszustandes der vier Elektrolyte, und dies würde sich durch Volumänderungen verraten. Es muß also der so experimentell gefundene Wert von  $1 - x$  mit dem nach obigen Formeln abgeleiteten übereinstimmen.

Dies trifft tatsächlich ein, wie Arrhenius zeigte<sup>1)</sup>; in der zweiten Kolumne obiger Tabelle sind die aus dem Verhältnis der Dissoziationsgrade der beiden Säuren bei der angewandten Verdünnung (welche, da die untersuchten Lösungen durch Vermischen von drei Normallösungen der Basis und der beiden Säuren entstanden waren, 3 Liter betrug) nach der oben abgeleiteten Formel

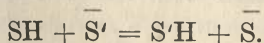
$$1 - x = \frac{a_1}{a_1 + a_2}$$

berechneten Werte von  $1 - x$  verzeichnet. Man konstatiert mit Ausnahme der beiden ersten Zahlen, bei denen es sich um die Konkurrenz sehr starker Säuren handelt und demgemäß die Voraussetzungen der theoretischen Formel nicht erfüllt sind, und mit Ausnahme eines vermutlich durch einen Fehler entstellten Wertes im übrigen eine sehr gute Uebereinstimmung zwischen den aus der Volumänderung bei der Neutralisation und den aus dem Leitungsvermögen der reinen Säuren berechneten Werten von  $1 - x$ . Da  $1 - x$  immer größer als 0,5 ist, so ist in allen Fällen die voranstehende Säure die stärkere<sup>2)</sup>.

Bei Konkurrenz zweier schwacher Säuren und bei Verdünnungen, bei denen man die Salze der Säuren als vollständig dissoziiert ansehen kann, verläuft die Reaktion nach dem Schema



oder einfach



Dann verlangt das Gesetz der Massenwirkung

$$\frac{\text{Säure I} \times \text{Säureion II}}{\text{Säure II} \times \text{Säureion I}} = \text{konst.}$$

Diese Gleichung fanden Lellmann und Schliemann<sup>3)</sup> bestätigt; ihre Methode war im Prinzip die von Jellet (S. 534) benutzte, nur daß anstatt der Drehung die Absorption des Lichtes zur Analyse des Gleichgewichts benutzt wurde.

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 5. 1 (1890).

<sup>2)</sup> Eine Entwicklung ohne die oben gemachten vereinfachenden Annahmen und eine exakte experimentelle Prüfung der betreffenden Formeln findet sich bei Thiel, Zeitschr. physik. Chem. 61. 114 (1907).

<sup>3)</sup> Lieb. Ann. 270. 208 (1892); vgl. auch Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. 10. 671 (1892).

Die Verhältnisse bei der Verteilung einer Säure zwischen zwei Basen müssen natürlich ganz analog sein; kommen mehrbasische Säuren, wie z. B. die Schwefelsäure, zur Anwendung, so wird die theoretische Behandlung des Gleichgewichtszustandes durch die Bildung saurer Salze erschwert<sup>1)</sup>.

**Stärke der Säuren und Basen.** Daß die verschiedenen Säuren und Basen an denjenigen Reaktionen, wo ihre saure und basische Natur als solche zur Geltung kommt, sich mit sehr verschiedener „Intensität“ oder „Stärke“ beteiligen, ist eine schon früh und häufig gemachte Erfahrung. Allein es hat trotz vieler hierauf abzielender Bemühungen lange nicht gelingen wollen, ihre Stärke zahlenmäßig auszudrücken, d. h. für jede Säure und Basis einen Zahlenkoeffizienten ausfindig zu machen, welcher den Grad ihrer Beteiligung an den für Säuren bzw. Basen spezifisch eigentümlichen Reaktionen quantitativ berechnen ließe. Wohl gelang *Ostwald* (1878—1887), welcher nächst *J. Thomsen* (1868) zuerst das Problem in zielbewußter und umfassender Weise in Angriff genommen hat, der unzweifelhafte Nachweis, daß die Eigenschaft der Säuren und Basen, ihre Wirkungen nach Maßgabe bestimmter Koeffizienten auszuüben, nicht nur bei der Salzbildung, sondern auch bei einer großen Anzahl anderer und zwar sehr verschiedenartiger Reaktionen zum Ausdruck gelangt. Als *Ostwald* die Reihenfolge, welche sich für die Stärke der Säuren aus ihrer Konkurrenz um die gleiche Base nach *Thomsons* thermochemischer oder seiner eigenen volumchemischen Methode ergab, mit derjenigen verglich, in welche sich die Säuren einordnen nach ihrer Fähigkeit, Calciumoxalat in Lösung zu bringen, oder nach der Geschwindigkeit, mit welcher sie Acetamid in essigsäures Ammoniak überführen, oder Methylacetat katalytisch in Alkohol und Essigsäure spalten, oder Rohrzucker invertieren, oder beschleunigend auf die Wechselwirkung zwischen Jodwasserstoff und Bromsäure einwirken, da zeigte sich in allen diesen untersuchten und unter sich so verschiedenartigen Fällen, daß man stets zu der gleichen Stufenleiter für die Stärke der Säuren gelangt, welchen der obigen chemischen Prozesse man auch als Maßstab für ihre Stärke zugrunde legt. Zu beachten ist aber, daß alle soeben aufgezählten chemischen Umsetzungen in verdünnter wässriger Lösung vor sich gehen, und daß demgemäß obige Skala sich nur auf die Reaktionsfähigkeit unter diesen Umständen bezieht. Von der Temperatur erwies sich die Reihenfolge der Säuren ziemlich unabhängig.

Während also über die Reihenfolge der Stärke der einzelnen Säuren *Ostwalds* Untersuchungen unzweifelhaften Aufschluß lieferten, bot die Ermittlung der quantitativen Verhältnisse große Schwierigkeiten, und die Zahlenkoeffizienten, welche sich aus den einzelnen Reaktionen berechneten, wiesen häufig große Schwankungen auf, wenn auch zu

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu *A. A. Noyes*, Ueber die Wasserstoffionenspaltung bei sauren Salzen. *Zeitschr. physik. Chem.* **11**. 495 (1893).

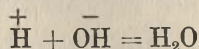
weilen überraschende Uebereinstimmungen sich ergaben. Insbesondere variierten die Koeffizienten außerordentlich stark mit der Konzentration, und in den Fällen, wo die Konzentration der Säure sich im Verlaufe der Reaktion bedeutend änderte, wurde die Berechnung natürlich ganz unsicher. Aehnliche Verhältnisse ergaben sich bei der Untersuchung der Basen, die jedoch nur in beschränkterem Umfange durchgeführt wurde.

Diese scheinbar ziemlich komplizierten Verhältnisse wurden nun mit einem Schlage durch die Anwendung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung geklärt, wie sie im Sinne des von van't Hoff zuerst (1885) erkannten und hierauf von Arrhenius (1887) auf elektrolytische Dissoziation zurückgeführten exzeptionellen Verhaltens der in wässriger Lösung befindlichen Stoffe zu erfolgen hat. Die Formeln, welche hier bei Berechnung der Gleichgewichtsverhältnisse hinzuzuziehen sind, ergeben sich natürlich aus dem Gesetz der Massenwirkung; die Eigentümlichkeiten, welche gerade das Verhalten der Säuren und Basen darbietet und im Sinne der Anschauungen von Arrhenius darbieht, muß, Eigentümlichkeiten, die ihren Ausdruck in der altgewohnten Unterscheidung zwischen neutralen Lösungen einerseits und sauren oder basischen Lösungen andererseits, sowie in der Statuierung eines polaren Gegensatzes zwischen beiden letzteren gefunden haben, sind im Lichte der Theorie von der elektrolytischen Dissoziation folgendermaßen aufzufassen.

Die für die in Lösung befindlichen Säuren charakteristischen Reaktionen, welche allen Säuren gemeinsam sind und nur von den Säuren ausgeübt werden können, beruhen darauf, daß diese Körperklasse bei der Dissoziation eine gleiche Molekülgattung, nämlich die positiv geladenen Wasserstoffionen ( $\text{H}^+$ ) liefert; die den Säuren spezifisch eigentümlichen chemischen Wirkungen sind also auf die der Wasserstoffionen zurückzuführen; ebenso wie die z. B. allen Chloriden gemeinsamen chemischen Wirkungen aus denen der freien Chlorionen sich erklären.

Entsprechend beruhen die für die in Lösung befindlichen Basen charakteristischen Reaktionen darauf, daß diese Körperklasse bei ihrer Dissoziation zur Entstehung von negativ geladenen Hydroxyionen ( $\text{OH}^-$ ) Veranlassung gibt; die spezifischen Wirkungen der Basen sind also die der Hydroxyionen.

Eine Lösung reagiert sauer, wenn sie freie Wasserstoffionen, und basisch, wenn sie freie Hydroxyionen im Ueberschuß enthält. Bringen wir eine saure und eine alkalische Lösung zusammen, so muß, weil die positiven H-Ionen und die negativen OH-Ionen nicht nebeneinander existenzfähig sind, vielmehr wegen der äußerst schlechten Leitfähigkeit des reinen Wassers und der hieraus zu folgendernden geringen elektrolytischen Dissoziation desselben sofort im Sinne der Gleichung



sich zu elektrisch neutralen Molekülen vereinigen, gegenseitige



Neutralisation eintreten (S. 588). Hierin findet der polare Gegensatz zwischen sauren und basischen Lösungen seine einfache Erklärung; er beruht eben im wesentlichen darauf, daß das den Säuren und das den Basen eigentümliche Ion die beiden Bestandteile des Lösungsmittels bilden, in welchem wir die Reaktionsfähigkeit studieren.

Der Begriff der „Stärke“ einer Säure oder einer Basis ergibt sich nunmehr von selbst. Vergleichen wir äquivalente Lösungen verschiedener Säuren, so wird jede einzelne um so energischer die den Säuren eigentümlichen Wirkungen ausüben, je mehr freie Wasserstoffionen sie enthält; es ergibt sich dies als unmittelbare Folgerung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung. Der Grad der elektrolytischen Dissoziation bestimmt also die Stärke der Säuren. Die gleiche Ueberlegung führt zu dem Satze, daß auch die Stärke der Basen vom Grade der elektrolytischen Dissoziation abhängig ist.

Nun ändert sich der Grad der elektrolytischen Dissoziation mit der Konzentration in der S. 580 dargelegten gesetzmäßigen Weise. In sehr großer Verdünnung enthalten also äquivalente Lösungen der verschiedensten Säuren die gleiche Anzahl H-Ionen oder sind mit anderen Worten von gleicher Stärke, und dasselbe gilt für die Hydroxylionen der Basen. Mit zunehmender Konzentration nimmt die Dissoziation ab, aber für die verschiedenen Stoffe verschieden schnell; die relative Stärke der Säuren und Basen muß sich also mit der Konzentration ändern, wie es von Ostwald auch empirisch gefunden worden ist. Nun ist die Dissoziationskonstante das Maß für die Veränderlichkeit des Dissoziationsgrades mit der Konzentration, also werden wir diese Größe als das Maß der Stärke der Säuren und Basen ansehen müssen. Hiermit sind wir denn auch in dem betrachteten speziellen Falle wiederum zu dem Resultate gelangt, welches wir oben allgemein entwickelt haben, daß nämlich die Dissoziationskoeffizienten das Maß für die Reaktionsfähigkeit aller Stoffe, z. B. auch der Säuren und Basen, bilden.

Die von Ostwald auf Grund von Untersuchungen der verschiedenartigsten Reaktionen aufgestellte Reihenfolge der Säuren muß also der Reihenfolge ihrer Dissoziationskonstanten und, da mit dem Grade der elektrolytischen Dissoziation die Gefrierpunktserniedrigung zunimmt, gleichzeitig auch der Reihenfolge ihrer Gefrierpunktsdepressionen in äquivalenten Lösungen entsprechen. Die Erfahrung bestätigt diesen Schluß vollkommen.

Der Dissoziationsgrad einer Säure  $\alpha$  berechnet sich bei einer bestimmten Konzentration, bei welcher ihr molekulares Leitungsvermögen  $\Lambda$  betragen möge (S. 421), zu

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}.$$

$\Lambda_{\infty}$ , das Leitungsvermögen bei sehr großer Verdünnung, ergibt sich aus dem Gesetze von Kohlrausch (S. 418) zu

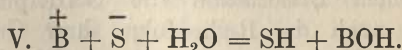
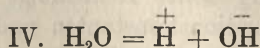
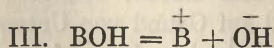
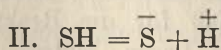
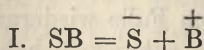
$$\Lambda_{\infty} = u + v.$$

Da nun  $u$ , die molekulare Beweglichkeit des Wasserstoffs, meistens mehr als zehnmal so groß ist als  $v$ , die Beweglichkeit des negativen Radikals der Säure, so hat  $\Lambda_\infty$  für die verschiedenen Säuren annähernd (meistens bis auf weniger als 10 %) die gleichen Werte und entspricht somit die Leitfähigkeit der Säuren in äquivalenten Konzentrationen wenigstens ungefähr dem Grade der elektrolytischen Dissoziation oder ihrer Stärke. Im großen und ganzen ist also auch die Reihenfolge der Leitfähigkeiten identisch mit der Reihenfolge, nach welcher die Säuren ihre spezifischen Reaktionen ausüben. Dieser merkwürdige, von Arrhenius und Ostwald (1885) erkannte Parallelismus war ein wichtiges Moment, das zur Entdeckung der elektrolytischen Dissoziation beitrug.

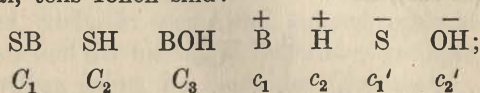
Wie man nun aus den Dissoziationskoeffizienten der Säuren und Basen im speziellen Falle die Beteiligung dieser Stoffe an den verschiedenen Reaktionen quantitativ berechnen kann, werden wir bei Besprechung dieser Reaktionen im einzelnen kennen lernen.

**Hydrolytische Dissoziation.** Ein sehr wichtiger Fall, in welchem das Wasser als Lösungsmittel an der Reaktion sich beteiligt, ist der der sogenannten hydrolytischen Dissoziation oder kürzer „Hydrolyse“, d. h. des Zerfalls eines Salzes in Basis und Säure unter Aufnahme der Bestandteile des Wassers.

Die Theorie derselben ergibt sich nach dem Früheren sehr einfach; es seien beliebige Mengen einer Säure SH und einer Basis BOH in einer großen Wassermenge gelöst; dann werden folgende fünf Reaktionen im allgemeinen bei Aenderung des Mengenverhältnisses im einen oder anderen Sinne sich abspielen:



I bis IV sind Fälle elektrolytischer, V ist die Gleichung der hydrolytischen Dissoziation. Es seien  $K_1$  bis  $K_5$  die Reaktionskoeffizienten, und folgende seien die Konzentrationen der reagierenden Molekülattungen, die teils elektrisch neutral, teils Ionen sind:



durch die Versuchsbedingungen ist die Gesamtmenge des Radikals S

$$c_1 + c_2 + c_1' = m$$

und die des Radikals  $B$

$$C_1 + C_3 + c_1 = n$$

gegeben; ferner muß

$$c_1 + c_2 = c_1' + c_2'$$

sein, d. h. die Lösung enthält positive und negative Ionen in gleicher Anzahl. Die aktive Masse des Lösungsmittels, d. h. der Moleküle  $H_2O$  (ob Wasser im flüssigen Zustande diese oder eine andere Molekulargröße besitzt, ist natürlich gleichgültig), ist sehr nahe konstant (S. 539).

Die Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung auf I bis V liefert:

$$\text{I. } K_1 C_1 = c_1 c_1'$$

$$\text{II. } K_2 C_2 = c_1' c_2$$

$$\text{III. } K_3 C_3 = c_1 c_2'$$

$$\text{IV. } K_4 = c_0^2 = c_2 c_2'$$

$$\text{V. } K_5 c_1 c_1' = C_2 C_3.$$

Darin ist  $K_1$  die Dissoziationskonstante des Salzes, die nach S. 582 für alle aus zwei einwertigen Ionen kombinierten Salze gleich groß ist (vgl. auch w. u.),  $K_2$  und  $K_3$  sind die Dissoziationskonstanten für die Säure und die Basis,  $K_4 = c_0^2$  ist nach S. 589 bekannt.

Multiplizieren wir II und III, so wird

$$C_2 C_3 = \frac{c_1' c_2 \cdot c_1 c_2'}{K_2 \cdot K_3}$$

und mit Berücksichtigung von IV wird

$$C_2 C_3 = c_1' c_1 \frac{K_4}{K_2 K_3}.$$

Vergleichen wir diese Formel mit V, so wird

$$K_5 = \frac{K_4}{K_2 K_3}.$$

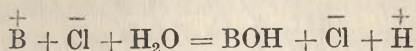
Die Gleichgewichtskonstante der hydrolytischen Spaltung ist also aus den Dissoziationskonstanten der reagierenden Molekülgruppen zu berechnen, d. h. der Grad der Hydrolyse ist vorherzusehen, wenn wir die Stärken der betreffenden Säure und Basis kennen.

Bei der praktischen Anwendung obiger Gleichung ist jedoch zu beachten, daß für fast völlig dissoziierte Elektrolyte, nämlich für alle Neutralsalze und für sehr starke Säuren oder Basen die  $K$ -Werte nicht konstant sind (S. 581). Hier verfährt man bei der Benutzung obiger Formeln am einfachsten so, daß man diese Substanzen zunächst als völlig dissoziiert behandelt und nachträglich die kleine Korrektur berechnet, die wegen der nicht ganz vollständigen Dissoziation anzubringen ist.

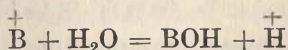
Die stärkste Hydrolyse haben wir natürlich dann zu erwarten, wenn sowohl die Säure als die Base sehr schwach sind. Es kann dann vorkommen, daß die Salze vollständig zerfallen, namentlich wenn die Säure oder Base unlöslich ist und dadurch die abgespaltene Menge zum größten Teil unwirksam gemacht wird. So zerfällt das weiße Silberborat in der Wärme unter Abscheidung von Silberoxyd, ebenso zersetzt sich Ferri-

acetat in verdünnter Lösung beim Kochen praktisch vollständig in Eisenhydroxyd und freie Säure. Ein Beispiel, in dem die Salze schon in der Kälte in jeder erreichbaren Verdünnung vollständig zerfallen, haben wir in dem Verhalten der Salze der dreiwertigen Metalle gegen Karbonate; es wird hier sofort das Hydroxyd gefällt, weil eben die Hydrolyse der Karbonate dieser Metalle so gut wie vollständig ist.

Quantitativ untersuchte Walker<sup>1)</sup> auf Vorschlag Ostwalds die Hydrolyse der Chloride einiger sehr schwacher Basen (wie z. B. Anilin) in der Weise, daß er die Menge freier Wasserstoffionen aus der Inversionsgeschwindigkeit von Methylacetat (vgl. nachfolgendes Kapitel) bestimmte. In diesem Falle geht die Hydrolyse vorwiegend im Sinne der Gleichung



oder vereinfacht



vor sich; da wir hier nun mit großer Annäherung wegen der starken Dissoziation der Salzsäure die Konzentration der Wasserstoffionen gleich derjenigen der freien Säure, wegen der starken Dissoziation des Salzes die

Konzentration der  $\overset{+}{B}$ -Ionen gleich derjenigen des nicht zersetzten Salzes und schließlich wegen der äußerst schwachen Dissoziation der Basis die Konzentration von BOH gleich derjenigen der freien Base setzen können, so erhalten wir die Gleichungen

$$\frac{[BOH][\overset{+}{H}]}{[\overset{+}{B}]} = \frac{\text{Basis} \times \text{Säure}}{\text{Salz}} = \text{konst.},$$

die Walker in der Tat bestätigt fand.

In den von Walker untersuchten Fällen war die Hydrolyse trotz der Stärke der Säure merklich, weil die Basis außerordentlich schwach war; umgekehrt hat Shields<sup>2)</sup> die Hydrolyse einer Anzahl Salze bestimmt, bei denen die Basis stark, die Säure hingegen sehr schwach war. Gemessen wurde die Verseifungsgeschwindigkeit von hinzugefügtem Methylacetat, die der Menge freier Hydroxylionen direkt proportional ist (vgl. nachfolgendes Kapitel), welche letztere wegen der Stärke der angewandten Basis mit der Gesamtkonzentration der freien Basis fast völlig zusammenfällt. Der Grad der hydrolytischen Dissoziation ergab sich so für die folgenden Salze in  $\frac{1}{10}$  normalen Lösungen bei 25°:

Kaliumcyanid . . . . .	1,12%
Natriumkarbonat . . . . .	3,17%
Kaliumphenolat . . . . .	3,05%
Borax . . . . .	0,5%
Natriumacetat . . . . .	0,008%.

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 4. 319 (1889).

<sup>2)</sup> Ibid. 12. 167 (1893).

Da in obigen Fällen die Basis sehr stark, die Säure sehr schwach ist, so geht die Reaktion wesentlich nach dem Schema, z. B.



vor sich, und da bei Anwendung reiner Salze, d. h. bei Vermeidung eines Ueberschusses an Säure oder Basis, die Mengen freier Säure und Basis einander gleich sind, so liefert das Gesetz der Massenwirkung:

$$\frac{\text{Säure} \times \text{Basis}}{\text{Salz}} = \text{konst. oder Basis proportional} \sqrt{\text{Salz}},$$

d. h. der Grad der Hydrolyse ist der Quadratwurzel aus der Konzentration des unzersetzten Salzes proportional, welche letztere Größe bei geringfügiger Hydrolyse von der Gesamtkonzentration des Salzes nur wenig verschieden ist.

Aus der Tatsache, daß 0,1 normales Natriumacetat zu 0,008 % hydrolysiert ist, wollen wir die Dissoziation des Wassers berechnen. Da die Essigsäure, zumal bei Gegenwart ihrer Salze, sehr wenig, die freie Basis (NaOH) aber so gut wie völlig dissoziiert ist, so betragen die Konzentrationen der Essigsäure und der Hydroxyionen

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\overline{\text{OH}}] = 0,000008 \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$$

Die Menge freier Wasserstoffionen  $[\text{H}^+]$  ergibt sich aus der Gleichung

$$K [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\overline{\text{CH}_3\text{COO}}][\text{H}^+],$$

worin  $K$ , die Dissoziationskonstante der Essigsäure, 0,0000178 beträgt (S. 580), und die Konzentration der negativen Ionen der Essigsäure sehr nahe gleich der des Salzes (0,1) zu setzen ist. Wir finden so

$$[\text{H}^+] = \frac{0,0000178 \cdot 0,000008}{0,1} = 1,42 \times 10^{-9}$$

und nach S. 590

$$c_0 = \sqrt{[\text{H}^+][\overline{\text{OH}}]} = \sqrt{1,42 \cdot 0,8 \cdot 10^{-14}} = 1,1 \cdot 10^{-7},$$

d. h. reines Wasser ist bei 25° sowohl bezüglich der Wasserstoffionen wie der Hydroxyionen 0,11 Millionstel normal. — Mittels der S. 585 mitgeteilten  $K$ -Werte berechnet in gleicher Weise Walker (l. c. S. 585) die Hydrolyse für Cyankalium, Kaliumphenolat und Borax zu 0,96, 3,0 und 0,3, also in befriedigender Uebereinstimmung mit den Zahlen von Shields. — Vgl. hierzu auch die S. 590 erwähnte Arbeit von Kanolt.

**Theorie der Indikatoren**<sup>1)</sup>. Aus einer Aenderung der elektrolytischen Dissoziation, sei es infolge von Verdünnung, sei es infolge fremden Zusatzes, erklären sich viele der sogenannten „Farbenreaktionen“.

<sup>1)</sup> Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. 1891, S. 799; Grundlagen der analytischen Chemie, Kap. 6, 4. Aufl. Leipzig 1904. — Wegen aller Einzelheiten vgl. die vortreffliche Monographie von A. Thiel, Stand der Indikatorenfrage (Stuttgart 1911, bei Enke).

Auf derartigen Erscheinungen beruhen auch die in der Maßanalyse so häufig verwandten Indikatoren, d. h. Substanzen, die in saurer und basischer Lösung verschiedene Farben besitzen. Hierzu eignet sich jedes schwache Säure oder Basis, deren Radikal als Ione eine andere Farbe besitzt als im elektrisch neutralen Moleküle; die Säure oder Basis muß schwach sein, damit bereits ein sehr geringer Ueberschuß an Wasserstoff- oder Hydroxylionen eine große Farbänderung erzeugt. So ist Paranitrophenol ein saurer Indikator; das nichtdissoziierte Molekül dieser Säure ist farblos, ihr negatives Ion ist intensiv gelb gefärbt. Ist Säure in der Lösung zugegen, so wird die ohnehin sehr geringfügige Dissoziation des Indikators gänzlich zurückgedrängt und die Lösung wird farblos. Wird hingegen eine Basis hinzugefügt, so bildet sich das stark dissoziierte Salz des Paranitrophenols und die Lösung wird intensiv gelb. Ebenfalls seiner chemischen Natur nach ein saurer Indikator ist Phenolphthalein, das im nichtdissoziierten Zustande, also bei Gegenwart einer Spur Wasserstoffionen, farblos ist. Sobald aber die Lösung alkalisch wird, bildet sich das weitgehend dissoziierte Salz des Phenolphthaleins, und es kommt die intensiv rote Farbe seines negativen Ions zum Vorschein. Methylorange ist ein Beispiel eines basisch funktionierenden Indikators; es ist in sauren Lösungen intensiv rot gefärbt, in alkalischen hingegen gelblich<sup>1)</sup>.

Die oben mitgeteilten Erwägungen lassen gleichzeitig erkennen, wann ein Indikator brauchbar ist, d. h. scharfe Farbumschläge gibt, und wann nicht. Ist er z. B. eine starke oder selbst nur mittelstarke Säure, so wird die Dissoziation erst durch einen großen Ueberschuß von Wasserstoffionen zurückgedrängt werden. Andererseits aber darf er auch keine gar zu schwache Säure sein, sonst würde sich ja bei Ueberschuß von Basis das aus der Basis und dem Indikator gebildete Salz weitgehend hydrolytisch spalten, d. h. der Farbübergang würde verwaschen werden. Letzterer Umstand wird nun um so mehr ins Gewicht fallen, je schwächer die hinzugesetzte Basis ist. Phenolphthalein ist z. B. eine so schwache Säure, daß ihr Ammoniumsalz sehr stark hydrolytisch gespalten ist, und wenn man daher Ammoniak mit Phenolphthalein als Indikator titrieren will, so verblaßt die rote Farbe der Ionen des Phenolphthaleins infolge Zusatzes von Säuren früher, ehe die zugesetzte Säure das vorhandene Ammoniak völlig neutralisiert hat. Eine erheblich stärkere Säure ist Paranitrophenol, ihr Ammoniumsalz ist wenig hydrolytisch gespalten und der Farbübergang bleibt hier scharf. Man kann also schwache Basen wohl mit Paranitrophenol, nicht aber mit Phenolphthalein als Indikator titrieren. Bei der Titration starker Basen gibt Phenolphthalein etwas genauere Resultate als Paranitrophenol, weil die gelbe Farbe der negativen Ionen des stärker dissoziierten Paranitrophenols schon auftritt, ehe durch das hinzugesetzte Alkali vollständige Neutralisation erzielt ist, während bei dem sehr viel schwächer dissoziierten Phenolphthalein die rote Farbe seiner negativen Ionen erst erscheint, wenn eine äußerst minimale Menge starker Basis im Ueberschuß hinzugesetzt ist. — Genau dieselben Betrachtungen gelten natürlich für basische Indikatoren wie Methylorange, so daß wir zu folgender Regel für die Verwendung von Indikatoren gelangen: Wegen der Hydrolyse ist das Zusammen treffen einer schwachen Basis mit einer schwachen Säure zu vermeiden; sehr schwache saure Indikatoren sind daher zur Titration schwacher Basen, sehr schwach basische Indikatoren zur Titration schwacher Säuren

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu F. W. Küster, Zeitschr. anorg. Chem. 13. 136 (1897), der überzeugend nachwies, daß die Säurefunktion des Methylorange (S. 409) für den Farbenumschlag unwesentlich ist.

unbrauchbar. Als Titrierflüssigkeiten verwende man stets starke Säuren oder starke Basen (Salzsäure, Baryumhydroxyd). — Ist der benutzte Indikator eine mäßig schwache Säure oder Basis, so bleibt der Farbenumschlag auch bei der Titration schwacher Basen oder schwacher Säuren, wenn auch mit einer kleinen Einbuße an Empfindlichkeit, brauchbar.

Bei mehrwertigen Säuren kann es vorkommen, daß entsprechend der verschiedenen Stärke ihrer Wertigkeiten je nach der Natur des benutzten Indikators nur einige Stufen der Dissoziation zur Geltung kommen. So kann man Kohlensäure mit Methylorange überhaupt nicht, mit Phenolphthalein als einwertige Säure titrieren; Phosphorsäure verhält sich bei der Titration mit Methylorange wie eine einwertige, bei der Titration mit Phenolphthalein wie eine zweiwertige Säure. — Ueber weitere Einzelheiten vgl. die Studie von Julius Wagner über Indikatoren (Zeitschr. anorg. Chem. 27. 138 [1901]) und N. Bjerrum, Theorie der alkalimetrischen und azidimetrischen Titrierungen. Stuttgart 1914, bei Enke.

Neuere Untersuchungen (vgl. J. Stieglitz, Journ. Americ. chem. soc. 25. 1112 [1903]; ferner besonders Hantzsch, Ber. deutsch. chem. Ges. 40. 3017 [1907]; 41. 1187 [1908]) haben gezeigt, daß mit dem Rückgang der Dissoziation des Indikators eine Umlagerung verbunden ist und daß letztere den Farbenumschlag hervorruft (vgl. hierzu auch S. 438 u. das folgende Kapitel, Abschn. Tautomerie). An den oben angestellten Betrachtungen wird dadurch nichts geändert; es kommt als weitere Bedingung dafür, daß ein Indikator brauchbar ist, nur noch hinzu, daß die den Umschlag der Farbe bedingende Umlagerung schnell genug sich abspielt, eine Forderung, die keineswegs immer erfüllt ist. Die Beobachtung aber, daß es Indikatoren gibt, bei denen der Farbenumschlag mit meßbarer Geschwindigkeit erfolgt, beweist zugleich, daß es sich hier sicherlich nicht nur um einen Rückgang der elektrolytischen Dissoziation handelt.

Im Anschluß an die obigen Betrachtungen über den Farbenumschlag in Lösungen sei die Tatsache noch kurz besprochen, wonach die Farbe des gelösten Jodes in einzelnen Lösungen violett, d. h. gleich der Farbe des Joddampfes, in anderen braun ist. Wie P. Waentig (Zeitschr. physik. Chem. 69. 523 [1909]) durch spektrale Untersuchung zeigte, ist im ersten Falle das Absorptionsspektrum dem des freien Jodes in Dampfform ähnlich, im zweiten von Lösungsmittel zu Lösungsmittel verschieden, so daß auf eine chemische Einwirkung des Lösungsmittels im zweiten Falle zu schließen ist; dementsprechend gelingt es unter Umständen sogar, durch Temperatursteigerung und damit verbundene Dissoziation die braune Lösung in die violette zu verwandeln. Das gleiche Ergebnis fanden unabhängig auf ganz anderem Wege J. B. Hildebrand und B. L. Glascock (Journ. Amer. chem. soc. 31. 26 [1909]), indem sie gleichzeitig Jod und im Sinne der obigen Auffassung reagierende Lösungsmittel in einem indifferenten Lösungsmittel auflösten und die Gefrierpunktserniedrigung ermittelten, wobei sich in der Tat eine chemische Einwirkung ergab.

**Empfindlichkeit der Indikatoren.** Nach dem vorstehenden Abschnitt wird außer der Natur des Farbenumschlags für die Empfindlichkeit des Indikators die Konzentration der Wasserstoffionen maßgebend sein, bei der die betreffende Farbänderung eintritt. Bei jedem Indikator, ob saurer oder basischer Natur, kann dieselbe bei einem Ueberschuß von Wasserstoffionen oder von Hydroxyionen liegen; ist der Indikator z. B. eine mittelstarke Säure, so wird es eines gewissen Ueberschusses von Wasserstoffionen bedürfen, ehe seine Dissoziation weitgehend zurückgedrängt sein wird; ist er hingegen eine äußerst schwache Säure, so wird umgekehrt ein Ueberschuß von Hydroxyionen erforderlich sein, um die Hydrolyse so weit zurückzudrängen, daß das Anion der Säure (d. h. das Salz des Indikators) in merklicher Menge entsteht. Prinzipiell muß

es natürlich erwünscht sein, wenn der Farbenumschlag möglichst nahe beim wahren Neutralitätspunkt, d. h. Gleichheit von Wasserstoff- und Hydroxylionenkonzentration, liegt.

Zur quantitativen Untersuchung dieser Verhältnisse wurden auf meine Anregung zwei Methoden in Anwendung gebracht; *Salecký*<sup>1)</sup> bestimmte mittels einer Wasserstoffelektrode (vgl. Buch IV, Kap. 8) die Konzentration der Wasserstoffionen beim Farbenumschlag; *Fels*<sup>2)</sup> stellte durch Hinzufügen von Essigsäure zu Natriumacetat oder von Ammoniak zu Chlorammonium Lösungen<sup>3)</sup> von bekanntem sehr kleinem Gehalt an Wasserstoffionen her (wegen Ausführung der Rechnung vgl. das Beispiel S. 603). Beide Methoden gaben hinreichend übereinstimmende Resultate. Folgende Tabelle enthält die wichtigsten Ergebnisse:

Indikator	Farbe		Konzentration der Wasserstoffionen, wenn die Lösung die danebenstehende Farbe hat
	in alkalischer Lösung	in saurer Lösung	
Tropäolin 000	rot	orange	10 <sup>-11,2</sup> mischfarbig orangerot
Phenolphthalein	rot	farblos	{ 10 <sup>-7,8</sup> rot 10 <sup>-7,5</sup> farblos
Lackmus	blau	rot	10 <sup>-6,97</sup> mischfarbig blaurot
p-Nitrophenol	gelb	farblos	{ 10 <sup>-6,7</sup> gelb 10 <sup>-6,1</sup> farblos
Methylorange	gelb	rot	{ 10 <sup>-5,2</sup> gelb 10 <sup>-4,1</sup> orange 10 <sup>-3,3</sup> rot
Kongorot	rot	blau	{ 10 <sup>-4,4</sup> rotmißfarben 10 <sup>-3,8</sup> blaumißfarben
Methylviolett	violett	blau	{ 10 <sup>-2,4</sup> violett 10 <sup>-2,05</sup> blau

Sehr genaue Messungen auf diesem Gebiet, speziell auch mit Rücksicht auf physiologische Anwendungen, verdankt man *Sørensen*<sup>4)</sup>. — Einen, wie es scheint, sehr empfindlichen alkalischen Indikator (Methylrot) haben *Rupp* und *Loose*<sup>5)</sup> aufgefunden (vgl. auch w. u. S. 607).

Der wahre Neutralitätspunkt befindet sich (S. 590) bei 10<sup>-6,9</sup>; bei Lackmus und auch bei Phenolphthalein liegt der Farbenumschlag sehr nahe daran. Die Konzentration der Hydroxylionen beträgt natürlich stets

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 1904, S. 205.

<sup>2)</sup> Ibid. S. 208.

<sup>3)</sup> Diese von mir zuerst angegebenen Gemische (vgl. auch die 1903 erschienene Göttinger Dissertation von *Salecký*) sind unter dem Namen von „Regulatoren“ oder „Puffergemischen“ später besonders auch bei physiologischen Arbeiten viel benutzt worden; sie ermöglichen es, beliebig kleine, dabei aber wohl definierte  $\overset{+}{\text{H}}$ -Konzentrationen herzustellen und konstant zu erhalten, während natürlich z. B. sehr verdünnte HCl-Lösung schon durch die Kohlensäure der Luft in ihrem  $\overset{+}{\text{H}}$ -Gehalt in unkontrollierbarer Weise beeinflußt wird.

<sup>4)</sup> Biochem. Zeitschr. 21. 131 (1909).

<sup>5)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 41. 3905 (1908).



$$\frac{[\text{OH}^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-13,8}}{+}$$

Durch folgende Versuchsanordnung läßt sich die verschiedene Empfindlichkeit der Indikatoren gut demonstrieren. Wenn man zu einem in Wasser gelösten Ester etwas Natronlauge hinzufügt, so wird mit fortschreitender Verseifung der Alkalität der Lösung immer schwächer, um nach Passierung des Neutralpunktes infolge der hydrolytischen Spaltung des Esters in Säure und Base in eine saure Reaktion umzuschlagen. Da letztere Reaktion in der Regel sehr langsam sich abspielt, so muß man einen geeigneten Ester, wie z. B. Methylformiat, auswählen. Fügt man daher zu einer Reihe Proben der gleichen Mischung von Wasser, Ester und ein wenig Natronlauge verschiedene Indikatoren, so zeigen sie alle zunächst die für alkalische Lösungen charakteristische Farbe; sehr rasch schlägt hierauf Phenolphthalein um, etwas später Lackmus, hierauf p-Nitrophenol und nach relativ langer Zeit erst Methylorange. Wie man sieht, ist dies die Reihenfolge der in vorstehender Tabelle aufgestellten Empfindlichkeitsskala; bezüglich der weiteren Einzelheiten des soeben beschriebenen Vorlesungsversuches vgl. N e r n s t, Ber. 42. 3178 (1909).

Die gleiche Versuchsanordnung, die sich übrigens auch als Demonstrationsversuch über chemische Reaktionsgeschwindigkeit (vgl. nachfolgendes Kapitel) eignet, kann auch zur quantitativen Bestimmung der Empfindlichkeit eines Indikatoren dienen, am einfachsten in der Weise, daß man für eine Anzahl Indikatoren mit bekannter Empfindlichkeit die Umschlagszeiten bestimmt und durch Interpolation aus der Umschlagszeit des zu untersuchenden Indikatoren seine Empfindlichkeit ableitet; so fand H a n d a (ibid. S. 3179) für Methylrot und Cyanin die Empfindlichkeiten  $10^{-6,6}$  und  $10^{-7,3}$ . Methylrot ist daher für die Titration schwacher Basen ebenso vortrefflich, wie Phenolphthalein für diejenige schwacher Säuren.

Im Anschluß an die Betrachtung dieses und des vorhergehenden Abschnitts sei noch auf die große Bedeutung hingewiesen, die nach zahlreichen neueren Forschungen die Bestimmung der meistens äußerst kleinen Wasserstoffionenkonzentrationen im Blut, in den Verdauungssäften usw. besitzt; insbesondere wird die Wirksamkeit der Fermente stark durch diese Konzentrationen beeinflusst. Zur Bestimmung derselben dient in der Regel die Wasserstoffelektrode, doch können auch durch die oben beschriebenen Puffergemische geeichte Indikatoren benutzt werden. Wegen aller weiteren Einzelheiten vgl. die vortrefflichen Monographien „Messung und Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration bei biologischen Prozessen“ von S. P. L. S ö r e n s e n (Ergebnisse der Physiologie 12. 398 [1912], Wiesbaden) und „Die Wasserstoffionenkonzentration“ von L. M i c h a e l i s (Berlin 1914, bei Springer).

**Gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen.** Während wir uns bisher mit dem Gleichgewicht in Salzlösungen, also homogenen Systemen, beschäftigten, wollen wir nunmehr den Fall behandeln, daß feste Salze am Gleichgewicht teilnehmen. Der Satz, daß ein fester, bei der Auflösung sich dissoziierender Stoff bei bestimmter Temperatur eine bestimmte Löslichkeit besitzt, wie überhaupt jede feste Substanz (S. 557), gilt natürlich auch für den Fall, daß die Dissoziation elektrolytischer Natur ist, und die Sätze, die wir früher abgeleitet haben, sind ohne weiteres auf den jetzigen Fall zu übertragen. Diese Bemerkung setzt uns in den Stand, auch den Fall, daß feste Salze am Gleichgewicht teilnehmen, vollständig zu behandeln, wie es die folgenden Beispiele klar werden erkennen lassen.

Betrachten wir zunächst der Einfachheit willen einen binären Elektrolyten und untersuchen wir, wie seine Löslichkeit durch Gegenwart eines zweiten binären Elektrolyten mit einem gemeinschaft-

lichen Ion geändert wird. Der Vorgang läßt sich qualitativ sofort übersehen. Die gesättigte Lösung des ersten Elektrolyten ist natürlich nie ganz vollständig dissoziiert, sondern es werden auch elektrisch neutrale Moleküle in der Lösung vorhanden sein. Auf die Konzentration dieser ist unmittelbar der Satz (S. 558) anwendbar, daß sie bei Gegenwart noch anderer Stoffe in Lösung ungeändert bleibt; setzen wir nun zur gesättigten wässerigen Lösung des Elektrolyten einen zweiten mit einem gemeinschaftlichen Ion, so wird in genau derselben Weise, wie wir es S. 585 fanden, die Dissoziation des ersten zurückgedrängt werden, und es nimmt somit die Menge elektrisch neutraler Moleküle zu; dieser vermehrten Menge vermag aber die Lösungstension des festen Salzes nicht mehr das Gleichgewicht zu halten, und es wird ein bestimmter Bruchteil des gelösten Salzes aus der Lösung ausfallen müssen, bis das Gleichgewicht wieder hergestellt ist. Die Löslichkeit eines Salzes sinkt also bei Gegenwart eines zweiten mit einem gemeinschaftlichen Ion.

Der Satz läßt sich qualitativ leicht experimentell bestätigen; setzt man zu einer gesättigten Lösung von Kaliumchlorat entweder ein anderes Kaliumsalz, z. B. Chlorkalium, oder ein anderes Chlorat, z. B. Natriumchlorat, am einfachsten in Gestalt einiger Tropfen von konzentrierter Lösung dieser Stoffe, so beobachtet man nach einigen Augenblicken eine reichliche Ausscheidung von festem Kaliumchlorat, während Zusatz von Chlornatrium keine Fällung giebt. Eine gesättigte Lösung von Bleichlorid gibt auf Zusatz einiger Tropfen eines Chlorids sofort einen weißen Niederschlag usw.

Die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit ist leicht theoretisch auch quantitativ zu behandeln. Sei  $m_0$  die Löslichkeit des festen Elektrolyten in reinem Wasser und  $\alpha_0$  der dieser Konzentration (ausgedrückt wie immer in g-Aequivalenten pro Liter) entsprechende Dissoziationsgrad, so ist  $m_0(1 - \alpha_0)$  die nichtdissoziierte und  $m_0\alpha_0$  die dissoziierte Menge des Elektrolyten. Es betrage  $m$  die Löslichkeit bei Gegenwart eines zweiten Elektrolyten, dessen freie Ionen die Konzentration  $x$  besitzen mögen;  $\alpha$  sei der dazu gehörige Dissoziationsgrad. Dann liefert der Satz von der konstanten Löslichkeit des nichtdissoziierten Anteils

$$m_0(1 - \alpha_0) = m(1 - \alpha)$$

und die Anwendung der Dissoziationsisotherme in beiden Fällen

$$\begin{aligned} K m_0(1 - \alpha_0) &= (m_0\alpha_0)^2 \\ K m(1 - \alpha) &= m\alpha(m\alpha + x); \end{aligned}$$

es muß also die Beziehung bestehen

$$(m_0\alpha_0)^2 = m\alpha(m\alpha + x),$$

woraus sich  $m$  zu

$$m = -\frac{x}{2\alpha} + \sqrt{m_0^2 \left(\frac{\alpha_0}{\alpha}\right)^2 + \frac{x^2}{4\alpha^2}}$$

ergibt; diese Gleichung gestattet die Löslichkeit nach dem Zusatze aus der Löslichkeit des Salzes in reinem Wasser und aus der Menge des Zusatzes zu berechnen.

Das obige Löslichkeitsgesetz, welches ich 1889 abgeleitet und experimentell verifiziert habe (S. 558), ist später von A. A. Noyes<sup>1)</sup> einer eingehenderen Prüfung unterzogen worden, die seine Forderungen ebenfalls gut bestätigte. So untersuchte Noyes u. a. die Beeinflussung, welche die Löslichkeit von Silberbromat durch Gegenwart von Silbernitrat und von Kaliumbromat erfuhr.

Löslichkeit von  $\text{AgBrO}_3$  in Molen pro Liter:

Zugesetzte Menge	Löslichkeit		
	I	II	ber.
0	0,00810	0,00810	0,00810
0,00850	0,00510	0,00519	0,00504
0,0346	0,00216	0,00227	0,00206

Die unter I verzeichneten Zahlen sind die Löslichkeiten bei Zusatz von  $\text{AgNO}_3$ , die unter II verzeichneten Zahlen diejenigen bei Zusatz von  $\text{KBrO}_3$ ; man ersieht aus der Tabelle, daß äquivalente Mengen von  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{KBrO}_3$  die Löslichkeit des Silberbromats gleich stark herunterdrücken, und zwar nahe so viel, als sich aus dem Massenwirkungsgesetz berechnet. Man sieht ferner, wie bereits ein verhältnismäßig kleiner Zusatz genügt, um die Löslichkeit bis auf den vierten Teil zu reduzieren. — Ferner fand Noyes, daß äquivalente Mengen von Chloriden einwertiger Basen die Löslichkeit des Thalliumchlorürs gleich stark herunterdrücken, ein weiterer Beweis für den Satz, daß diese Stoffe in äquivalenten Lösungen gleich stark dissoziiert sind (S. 581). Ebenso wirkte Zusatz der Chloride der z w e i w e r t i g e n Metalle Magnesium, Calcium, Baryum, Mangan, Zink, Kupfer gleich stark erniedrigend, woraus zu schließen, daß auch diese Stoffe in äquivalenten Lösungen nahe gleich dissoziiert sind.  $\text{CdCl}_2$  ist im Vergleich zu obigen Salzen (wohl infolge von Komplexbildung nur scheinbar) viel weniger dissoziiert. In der Untersuchung der Löslichkeitsbeeinflussung besitzt man also bei geeigneter Wahl der schwerlöslichen Substanz ein für jede Ionenart anwendbares Mittel zur Bestimmung der Menge, mit der sie in einer Lösung enthalten ist.

Als ein Beispiel der gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussung ternärer Elektrolyte untersuchte Noyes die Abnahme der Löslichkeit von Bleichlorid durch die Chloride von Magnesium, Calcium, Zink und Mangan. Wie vorherzusehen, wirkten diese Zusätze gleich stark; die Größe der Beeinflussung ergibt sich aus dem Satze, daß das Produkt aus den Bleiionen und dem Quadrat der Chlorionen konstant sein muß. Bedeutet wie oben  $m_0$  die Löslichkeit von  $\text{PbCl}_2$  in reinem Wasser und  $m$  diejenige nach Zusatz von  $x$  Chlorionen,  $\alpha_0$  die ursprüng-

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 6. 241 (1890); 9. 603 (1892); 26. 152 (1898).

lichen Ion geändert wird. Der Vorgang läßt sich qualitativ sofort übersehen. Die gesättigte Lösung des ersten Elektrolyten ist natürlich nie ganz vollständig dissoziiert, sondern es werden auch elektrisch neutrale Moleküle in der Lösung vorhanden sein. Auf die Konzentration dieser ist unmittelbar der Satz (S. 558) anwendbar, daß sie bei Gegenwart noch anderer Stoffe in Lösung ungeändert bleibt; setzen wir nun zur gesättigten wässrigen Lösung des Elektrolyten einen zweiten mit einem gemeinschaftlichen Ion, so wird in genau derselben Weise, wie wir es S. 585 fanden, die Dissoziation des ersten zurückgedrängt werden, und es nimmt somit die Menge elektrisch neutraler Moleküle zu; dieser vermehrten Menge vermag aber die Lösungstension des festen Salzes nicht mehr das Gleichgewicht zu halten, und es wird ein bestimmter Bruchteil des gelösten Salzes aus der Lösung ausfallen müssen, bis das Gleichgewicht wieder hergestellt ist. Die Löslichkeit eines Salzes sinkt also bei Gegenwart eines zweiten mit einem gemeinschaftlichen Ion.

Der Satz läßt sich qualitativ leicht experimentell bestätigen; setzt man zu einer gesättigten Lösung von Kaliumchlorat entweder ein anderes Kaliumsalz, z. B. Chlorkalium, oder ein anderes Chlorat, z. B. Natriumchlorat, am einfachsten in Gestalt einiger Tropfen von konzentrierter Lösung dieser Stoffe, so beobachtet man nach einigen Augenblicken eine reichliche Ausscheidung von festem Kaliumchlorat, während Zusatz von Chlornatrium keine Fällung giebt. Eine gesättigte Lösung von Bleichlorid gibt auf Zusatz einiger Tropfen eines Chlorids sofort einen weißen Niederschlag usw.

Die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit ist leicht theoretisch auch quantitativ zu behandeln. Sei  $m_0$  die Löslichkeit des festen Elektrolyten in reinem Wasser und  $\alpha_0$  der dieser Konzentration (ausgedrückt wie immer in g-Aequivalenten pro Liter) entsprechende Dissoziationsgrad, so ist  $m_0(1 - \alpha_0)$  die nichtdissoziierte und  $m_0\alpha_0$  die dissoziierte Menge des Elektrolyten. Es betrage  $m$  die Löslichkeit bei Gegenwart eines zweiten Elektrolyten, dessen freie Ionen die Konzentration  $x$  besitzen mögen;  $\alpha$  sei der dazu gehörige Dissoziationsgrad. Dann liefert der Satz von der konstanten Löslichkeit des nichtdissoziierten Anteils

$$m_0(1 - \alpha_0) = m(1 - \alpha)$$

und die Anwendung der Dissoziationsisotherme in beiden Fällen

$$K m_0(1 - \alpha_0) = (m_0\alpha_0)^2$$

$$K m(1 - \alpha) = m\alpha(m\alpha + x);$$

es muß also die Beziehung bestehen

$$(m_0\alpha_0)^2 = m\alpha(m\alpha + x),$$

woraus sich  $m$  zu

$$m = -\frac{x}{2\alpha} + \sqrt{m_0^2 \left(\frac{\alpha_0}{\alpha}\right)^2 + \frac{x^2}{4\alpha^2}}$$

ergibt; diese Gleichung gestattet die Löslichkeit nach dem Zusatze aus der Löslichkeit des Salzes in reinem Wasser und aus der Menge des Zusatzes zu berechnen.

Das obige Löslichkeitsgesetz, welches ich 1889 abgeleitet und experimentell verifiziert habe (S. 558), ist später von A. A. Noyes<sup>1)</sup> einer eingehenderen Prüfung unterzogen worden, die seine Forderungen ebenfalls gut bestätigte. So untersuchte Noyes u. a. die Beeinflussung, welche die Löslichkeit von Silberbromat durch Gegenwart von Silbernitrat und von Kaliumbromat erfuhr.

#### Löslichkeit von $\text{AgBrO}_3$ in Molen pro Liter:

Zugesetzte Menge	Löslichkeit		
	I	II	ber.
0	0,00810	0,00810	0,00810
0,00850	0,00510	0,00519	0,00504
0,0346	0,00216	0,00227	0,00206

Die unter I verzeichneten Zahlen sind die Löslichkeiten bei Zusatz von  $\text{AgNO}_3$ , die unter II verzeichneten Zahlen diejenigen bei Zusatz von  $\text{KBrO}_3$ ; man ersieht aus der Tabelle, daß äquivalente Mengen von  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{KBrO}_3$  die Löslichkeit des Silberbromats gleich stark herunterdrücken, und zwar nahe so viel, als sich aus dem Massenwirkungsgesetz berechnet. Man sieht ferner, wie bereits ein verhältnismäßig kleiner Zusatz genügt, um die Löslichkeit bis auf den vierten Teil zu reduzieren. — Ferner fand Noyes, daß äquivalente Mengen von Chloriden einwertiger Basen die Löslichkeit des Thalliumchlorürs gleich stark herunterdrücken, ein weiterer Beweis für den Satz, daß diese Stoffe in äquivalenten Lösungen gleich stark dissoziiert sind (S. 581). Ebenso wirkte Zusatz der Chloride der zweiwertigen Metalle Magnesium, Calcium, Baryum, Mangan, Zink, Kupfer gleich stark erniedrigend, woraus zu schließen, daß auch diese Stoffe in äquivalenten Lösungen nahe gleich dissoziiert sind.  $\text{CdCl}_2$  ist im Vergleich zu obigen Salzen (wohl infolge von Komplexbildung nur scheinbar) viel weniger dissoziiert. In der Untersuchung der Löslichkeitsbeeinflussung besitzt man also bei geeigneter Wahl der schwerlöslichen Substanz ein für jede Ionenart anwendbares Mittel zur Bestimmung der Menge, mit der sie in einer Lösung enthalten ist.

Als ein Beispiel der gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussung ternärer Elektrolyte untersuchte Noyes die Abnahme der Löslichkeit von Bleichlorid durch die Chloride von Magnesium, Calcium, Zink und Mangan. Wie vorherzusehen, wirkten diese Zusätze gleich stark; die Größe der Beeinflussung ergibt sich aus dem Satze, daß das Produkt aus den Bleiionen und dem Quadrat der Chlorionen konstant sein muß. Bedeutet wie oben  $m_0$  die Löslichkeit von  $\text{PbCl}_2$  in reinem Wasser und  $m$  diejenige nach Zusatz von  $x$  Chlorionen,  $\alpha_0$  die ursprüng-

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 6. 241 (1890); 9. 603 (1892); 26. 152 (1898).

liche Dissoziation und  $\alpha$  diejenige nach dem Zusatz, so verlangt das Gesetz der Massenwirkung

$$m_0 (1 - \alpha_0) = m (1 - \alpha)$$

$$(m_0 \alpha_0)^3 = m \alpha (m \alpha + x)^2.$$

Da Bleichlorid ebenso stark dissoziiert ist wie die hinzugefügten Chloride, so ist  $x$  gleich der mit  $\alpha$  multiplizierten hinzugefügten Menge des Chlorids. So fand N o y e s:

Zugesetzte Menge	$\alpha$	$m$	
		gef.	ber.
0,05	0,697	0,0502	0,0522
0,10	0,661	0,0351	0,0351
0,20	0,605	0,0218	0,0176

$$m_0 = 0,0777; \alpha_0 = 0,733.$$

Um ein schwerlösliches Salz möglichst weitgehend auszufällen, wird man also zweckmäßig einen Ueberschuß des Fällungsmittels hinzusetzen, um so die Löslichkeit des ausgefällten Stoffes herabzudrücken. Es genügt jedoch, zumal bei sehr schwerlöslichen Stoffen, ein sehr geringer Ueberschuß. Beispielsweise ist die Konzentration einer an Chlorsilber gesättigten Lösung bei Zimmertemperatur etwa  $\frac{1}{100000}$  normal; fügen wir Chlorionen, um Silber auszufällen, auch nur bis zur Konzentration  $\frac{1}{1000}$  normal im Ueberschuß hinzu, so sinkt die Konzentration der Silberionen, wie aus den oben abgeleiteten Formeln sofort ersichtlich, bereits auf den Normalgehalt von  $\frac{1}{100000000}$ <sup>1)</sup>. — Merkwürdig löslich ist Bleisulfat, daher die Vorschrift der analytischen Chemie, diese Substanz nicht mit reinem, sondern mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser auszuwaschen, wodurch ihre Löslichkeit auf einen analytisch kleinen Betrag herabgedrückt wird.

Wie N o y e s ferner experimentell und theoretisch nachwies, muß umgekehrt die Löslichkeit eines Salzes z u n e h m e n, wenn man einen zweiten Elektrolyten hinzufügt, der mit dem ersten kein Ion gemeinsam besitzt. Fügen wir, um beim oben besprochenen Falle zu bleiben, zum Silberbromat etwa Kaliumnitrat, so werden sich in der Lösung eine Anzahl Silbernitrat- und Kaliumbromatmoleküle bilden; die Folge davon wird eine Abnahme von Silberbromatmolekülen sein, welche vom festen Salze ersetzt werden muß. In diesen sowie analogen Fällen ist die Zunahme der Löslichkeit übrigens nur klein; sie muß aber sehr groß werden, wenn man z. B. Salpetersäure zu einer gesättigten Lösung von Silberacetat hinzufügt, weil hier wegen der Kleinheit der Dissoziationskonstanten der Essigsäure eine sehr erhebliche Menge nichtdissoziierter Essigsäuremoleküle infolge des Zusatzes gebildet wird und daher, damit

<sup>1)</sup> Vgl. hierüber die interessante Studie von C. H o i t s e m a (Zeitschr. physik. Chem. 20. 272 [1896]).

das Produkt von Silberionen und Acetationen wieder seinen früheren Wert erreicht, eine erhebliche Menge festen Silberacetats in Lösung gehen muß<sup>1)</sup>. Ebenso erklärt sich auch die bekannte Tatsache, daß Calciumoxalat sich in starken Säuren löst; das Produkt der Konzentrationen der Calciumionen und Oxalsäureionen (passend kurz „Ionenprodukt“ genannt) wird sehr verkleinert, wenn eine starke Säure zugegen ist, deren Wasserstoffionen mit den Ionen der Oxalsäure zusammentreten und so ihre Konzentration herabsetzen; damit das Gleichgewicht sich herstellt, müssen weitere, unter Umständen sehr erhebliche Mengen von Calciumoxalat in Lösung gehen. Um noch ein weiteres, analoges Beispiel zu erwähnen, so löst sich Zinksulfid reichlich in starken Säuren, deren Wasserstoffionen die doppelt negativ geladenen Schwefelionen des Zinksulfids weitgehend addieren; schwache Säuren lösen es nicht, weil hier die Konzentration der Wasserstoffionen zu gering ist. Fügt man daher zu einer sauren Lösung eines Zinksalzes Natriumacetat, so wird infolge Bildung der wenig dissoziierten Essigsäure die Konzentration der Wasserstoffionen auf einen hinreichend kleinen Betrag gebracht, um eine genügende Ausfällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff zu erzielen.

**Anomalien durch Bildung komplexer Ionen.** Man kennt jedoch auch Fälle, in denen die Löslichkeit eines Salzes durch Zusatz eines gleichionigen Salzes nicht erniedrigt, sondern gesteigert wird; so erhöhen Kaliumnitrat und Bleinitrat gegenseitig die Löslichkeit, Quecksilberchlorid wird von salzsäurehaltigem Wasser reichlicher gelöst als von reinem usw. Allein die nähere Untersuchung dieser Fälle hat gelehrt, daß es sich hier nur um scheinbare Ausnahmen des allgemeinen Gesetzes handelt; wie nämlich *Le Blanc* und *Noyes*<sup>2)</sup> in den erwähnten und einer Reihe anderer Fälle nachwiesen, findet hier die Bildung neuer komplexer Moleküle statt, d. h. das Ionenprodukt wird durch den Zusatz des gleichionigen Salzes nicht vergrößert, wie es sonst der Fall ist, sondern vermindert, indem die Addition einer Ionengattung seitens des Zusatzes stattfindet (vgl. auch w. u. S. 619).

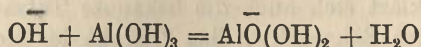
Derartige anomale Löslichkeitserscheinungen sind von Bedeutung für das Studium der in Lösung befindlichen komplexen Salze. Als ein Beispiel, wie hier häufig durch relativ einfache Versuche schnell Aufklärung gewonnen werden kann, sei eine Arbeit von *A. A. Noyes* und *W. R. Whitney*<sup>3)</sup> erwähnt. Kalilauge sowohl wie Natronlauge erniedrigen nicht nur die Löslichkeit des Aluminiumhydroxyds, sondern vermögen sogar erhebliche Mengen dieser schwerlöslichen Substanz aufzunehmen. Es ergab sich nun, daß der Gefrierpunkt der Lösungen sich durch Zusatz des

<sup>1)</sup> Ein derartiger Fall ist sehr exakt untersucht worden von *Noyes* und *D. Schwartz* (*Zeitschr. physik. Chem.* **27**, 279 [1898]). — Es sei außerdem noch auf die Arbeiten von *A. A. Noyes* und seinen Schülern über die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen hingewiesen, die sich im *Journ. Amer. chem. soc.* **33**, 1643 (1911) finden.

<sup>2)</sup> *Zeitschr. physik. Chem.* **6**, 385 (1890).

<sup>3)</sup> *Ibid.* **15**, 694 (1894).

Aluminiumhydroxyds nicht änderte. Daraus ist zu schließen, daß bei der Auflösung die Reaktion



vor sich geht, d. h. es wird in der Tat durch die Aufnahme des Aluminiumhydroxyds die Molekülzahl in der Lösung nicht geändert. Dem Kaliumaluminat kommt also in Lösung die Formel  $\text{KAlO}(\text{OH})_2$  oder  $\text{KAlO}_2$  zu (zwischen letzteren beiden Annahmen kann nach den heutigen Methoden ebensowenig entschieden werden, wie es auch ungewiß ist, ob Ammoniak in wässriger Lösung als  $\text{NH}_3$  oder  $\text{NH}_4\text{OH}$  vorhanden ist; vgl. auch w. u. den Abschnitt „Normale und anomale Reaktionen“).

**Erscheinungen des Aussalzens.** Von der vorstehend besprochenen Löslichkeitsverminderung durch einen gleichionigen Zusatz ist vollkommen verschieden das in der Laboratoriumspraxis wohlbekannte Phänomen des sogenannten „Aussalzens“, welches darin besteht, daß durch sehr großen Salzzusatz ein gelöster Stoff aus Wasser ausgefällt werden kann<sup>1)</sup>. So ist seit langem bekannt, daß z. B. Alkohol aus seiner wäßrigen Lösung durch Hinzufügen größerer Mengen von Kaliumkarbonat ausgeschieden wird. Diese Erscheinungen sind ihrem Hauptbetrage nach wohl so zu deuten, daß Salze, besonders solche mit mehrwertigen Ionen, viel Wasser, sei es koordinativ, sei es durch dielektrische Kräfte, zu binden vermögen, so daß nicht genügend viel Wasser mehr zur Verfügung bleibt, um den anderen Stoff in Lösung zu erhalten; auch die S. 449 besprochene Dichtezunahme des Wassers durch Auflösung von Elektrolyten hängt wohl eng damit zusammen. Der Hauptsache nach und besonders bei nicht zu starkem Salzzusatz hängt die aussalzende Wirkung von der Natur des Salzes, nicht von der des indifferenten auszusalzenden Stoffes ab. Wie ferner H. v. Euler und Svanberg<sup>2)</sup> zeigten, ist die aussalzende Wirkung eine additive Eigenschaft der Ionen und ihrer Konzentration annähernd proportional (vgl. hierzu auch S. 557).

In verdünnten Lösungen spielt die soeben besprochene Wirkung keine Rolle mehr, während die in den beiden vorstehenden Abschnitten besprochenen Löslichkeitsbeeinflussungen auch hier noch sehr erheblich sein können.

**Verhalten der stark dissoziierten Elektrolyte.** Es wurde bereits S. 581 betont, daß die Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung bei stark dissoziierten Elektrolyten nicht zu befriedigenden Resultaten führt, indem hier, zwar der Natur der Sache nach, kleine, aber sicher nachweisbare Abweichungen zwischen Rechnung und Versuch vorhanden sind. Ähnliche Abweichungen treten unter anderen auch bei der experimentellen Prüfung der S. 607 entwickelten Theorie der Löslichkeitsbeein-

<sup>1)</sup> Vgl. darüber die S. 557 erwähnte Monographie von Rothmund.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 23. 192 (1917); vgl. daselbst auch die sonstige Literatur.



flussung auf, und zwar liegen dieselben in dem Sinne, daß die Löslichkeit durch einen gleichionigen Zusatz weniger stark erniedrigt wird, als die Theorie verlangt<sup>1)</sup>. Eine eingehende sachgemäße Diskussion nebst vollständiger Literaturübersicht der vielen Beobachtungen, die übereinstimmend gegen die Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung auf stark dissoziierte Elektrolyte sprechen, findet man bei K. D r u c k e r<sup>2)</sup>. Es ist jedoch daran festzuhalten, daß diese Abweichungen nur das Gleichgewicht zwischen dem (kleinen) nichtdissoziierten Anteile und den freien Ionen betreffen und daß bei großen Verdünnungen, in denen jener Anteil äußerst klein werden muß, auch jene Abweichungen verschwinden.

Der Umstand, daß analog konstituierte Salze, z. B. die aus zwei einwertigen Ionen gebildeten, in äquivalenten Konzentrationen nahe gleich stark dissoziiert sind (vgl. S. 581), war stets schwer verständlich, weil in allen sonst beobachteten Fällen das chemische Gleichgewicht sich mit der Natur der reagierenden Substanzen ändert, und so ist bereits wiederholt die Vermutung entstanden, daß alle starken Elektrolyte völlig dissoziiert seien und daß ein Rückgang der Dissoziation, sei es daß er durch Abnahme der molekularen Leitfähigkeit, sei es durch Gefrierpunktbestimmungen ermittelt wird, nur scheinbar sei, zumal diese beiden Methoden, wenn auch in annähernder Uebereinstimmung miteinander (S. 418), bei genauen Messungen weder untereinander genügend stimmten, noch mit dem Gesetz der Massenwirkung im Einklang waren.

Nun wies M i l n e r<sup>3)</sup> darauf hin, daß infolge der elektrischen Ladungen der Ionen der osmotische Druck eines vollständig dissoziierten Elektrolyten langsamer ansteigen muß, als der Konzentration proportional, und zwar konnte er auch quantitativ das beobachtete Zurückbleiben des osmotischen Druckes berechnen; auf der anderen Seite erbrachte P. H e r t z<sup>4)</sup> wenigstens den qualitativen rechnerischen Nachweis, daß auch die Leitfähigkeit völlig dissoziierter Elektrolyte langsamer als der Konzentration proportional ansteigen muß. Darauf gestützt wies dann besonders N. B j e r r u m<sup>5)</sup> darauf hin, daß der von Arrhenius aufgestellte Dissoziationsgrad bei starken Elektrolyten nicht mehr aufrecht zu erhalten sei.

In ein ganz anderes Stadium ist die ganze Frage durch eine Reihe von Arbeiten gekommen, in denen J. C h a n d r a G h o s h<sup>6)</sup> sowohl das Zurückbleiben des osmotischen Druckes wie das der Leitfähigkeit theoretisch berechnet und durch sorgfältige Diskussion des vorhandenen Beobachtungsmaterials die sehr genaue Bestätigung seiner Theorie nachweist; trotz gewisser Bedenken im einzelnen scheint im wesentlichen ein Problem gelöst, mit dem zahlreiche Forscher während der letzten drei

1) Vgl. darüber besonders H. K a r p l u s, Löslichkeitsbeeinflussung. Dissertation. Berlin 1907.

2) Anomalie der starken Elektrolyte. Stuttgart 1905, bei Enke.

3) Phil. Mag. [6] 23. 551 (1912); 25. 743 (1913).

4) Ann. d. Physik [4] 37. 1 (1912).

5) Zeitschr. f. Elektrochem. 1918, S. 321.

6) Transactions Chem. Soc. London 118. 450, 627, 707, 790 (1918).

Dezennien sich eingehend beschäftigt haben. Die hauptsächlichsten Resultate sind folgende:

Wenn  $A$  das Selbstpotential der elektrostatischen Wechselwirkung pro Mol eines  $n$ -ionigen Elektrolyts bezeichnet, so nimmt der Autor an, daß nur der Bruchteil  $n e^{-\frac{A}{nRT}}$  des Mols genügende Bewegungsfreiheit besitzt, um sich an der Leitung beteiligen zu können; somit wird

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} = e^{-\frac{A}{nRT}} \dots \dots \dots (1)$$

oder

$$A = n R T \ln \alpha \dots \dots \dots (2)$$

Andererseits ergibt sich, unter der allerdings nicht einwandfreien Annahme, daß immer paarweise zwei entgegengesetzt geladene Ionen bei der Verdünnung unter Leistung elektrischer Arbeit vom Betrage  $\frac{e^2}{D r}$  ( $e$  Ladung des einzelnen Ions,  $r$  wirksamer Abstand,  $D$  Dielektrizitätskonstante) voneinander entfernt werden müssen,

$$r = \sqrt[3]{\frac{V}{2N_0}}, \quad A = \frac{N_0 e^2 \sqrt[3]{2N_0}}{D \sqrt[3]{V}} \dots \dots \dots (3)$$

( $N_0$  Zahl der Moleküle pro Mol,  $V$  Volumen der Lösung). Aus der nunmehr folgenden Gleichung

$$\frac{N_0 e^2 \sqrt[3]{2N_0}}{D \sqrt[3]{V}} = 2 R T \ln \alpha, \dots \dots \dots (4)$$

läßt sich für binäre Elektrolyte, wie  $KCl$  ist,  $\alpha$  und somit die Abnahme der molekularen Leitfähigkeit mit zunehmender Konzentration berechnen. Analoge Formeln, nur mit anderen Zahlenkoeffizienten, findet der Autor für Elektrolyte, die nach dem Typus des  $BaCl_2$  oder  $MgSO_4$  konstituiert sind. In allen drei Fällen ist die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch im höchsten Maße befriedigend.

Anstatt des Gasdrucks gemäß der Gleichung

$$p v = n R T$$

liefert ein bekannter Satz der kinetischen Theorie fernerhin

$$p v = n R T - \frac{A}{3},$$

oder mit Berücksichtigung von (3) und (4) unter Anwendung auf den osmotischen Druck

$$\frac{P}{P_0} = n \left( 1 \mp \frac{1}{3} \ln \frac{1}{\alpha} \right), \dots \dots \dots (5)$$

während aus der alten Auffassung (vgl. S. 416)

$$\frac{P}{P_0} = 1 + (n-1) \alpha \dots \dots \dots (6)$$

sich ergab. Nur die Gleichung (5) erweist sich mit den Versuchsergebnissen im vollen Einklang, ein weiterer, in der Tat höchst bedeutsamer Erfolg der neuen Theorie der verdünnten Lösungen.

Die starken Säuren und Basen sind ganz ähnlich zu behandeln wie die Salze; bei einer schwachen Säure ist anzunehmen, daß der größte Teil von ihr als „Pseudosäure“ (vgl. S. 439) gelöst ist, und da einerseits nach dem Gesetze der Massenwirkung die beiden (undissoziierten) Formen in einem konstanten Konzentrationsverhältnis stehen müssen und da andererseits der dissoziierte Anteil der wahren Säure in kleiner Konzentration vorhanden ist, so folgt hier in der Tat die S. 580 abgeleitete und mit der Erfahrung stimmende Formel. Bei mittelstarken Säuren hingegen ergibt sich

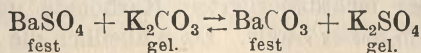
$$K = \frac{(\alpha x)^2}{(1-x)V} \dots \dots \dots (7)$$

(anstatt  $\frac{x^2}{(1-x)V}$ ), wenn  $x$  den in die wahre Säure umgelagerten (praktisch völlig dissoziierten) Anteil und  $\alpha$  den nach Gleichung (1) zu berechnenden Aktivitätskoeffizienten bedeutet. Auch Formel (7) stimmt vortrefflich mit der Erfahrung. Ebenso sind natürlich die schwachen und mittelstarken Basen zu behandeln.

Wenn also die Fundamentalgleichung (3) auch, was den darin auftretenden Zahlenfaktor betrifft, Bedenken unterworfen ist, so sind doch bereits die oben mitgeteilten und eine Anzahl weiterer, hier nicht näher zu besprechender Erfolge so überaus überzeugend, daß die weitere Verfolgung der Theorie von G h o s h äußerst lohnend erscheint. — Wenn ich in dem vorliegenden Werke diese neue Auffassung nicht überall durchgeführt habe, vielmehr bei der älteren Auffassung eines Rückganges der elektrolytischen Dissoziation stehen geblieben bin, so sei dies zunächst damit motiviert, daß in hinreichend verdünnten Lösungen die alte und neue Theorie praktisch zusammenfallen und daß selbst bei höheren Konzentrationen die Unterschiede der Forderungen beider Theorien meistens innerhalb mäßiger Grenzen bleiben; vor allem aber muß eine derartig neuartige Auffassung, die in die verschiedensten Gebiete stark eingreift, noch eingehender und vielseitiger geprüft werden, als es ihrem Urheber bisher möglich war, bevor sie als Grundlage einer Darstellung der elektrolytischen Dissoziationstheorie dienen kann.

**Reaktion zwischen beliebig vielen festen Salzen und ihrer Lösung.** Auch dieser allgemeine Fall erledigt sich einfach durch den Satz, daß die aktive Masse der festen Stoffe konstant ist.

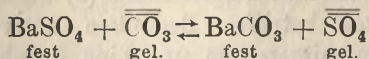
Ein hierher gehöriges Beispiel ist bereits von G u l d b e r g und W a a g e (1867) untersucht worden, nämlich der Gleichgewichtszustand zwischen dem schwerlöslichen Baryumsulfat und -karbonat und dem in Lösung befindlichen Sulfat und Karbonat des Kaliums. Im Sinne der älteren Auffassung würde es sich hier um die Reaktion



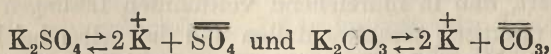
handeln, und demgemäß würde sich die Beziehung ergeben, daß das Verhältnis des in Lösung befindlichen Karbonats zu dem des Sulfats konstant ist. *Guldberg* und *Waage*, die *a* Äquivalente Kaliumkarbonat und *b* Äquivalente Kaliumsulfat in wässriger Lösung auf überschüssiges festes Baryumsulfat einwirken ließen und die Menge *x* des nach hinreichend langer Zeit gebildeten festen Baryumkarbonats bestimmten, fanden in der Tat obiges Verhältnis, nämlich  $\frac{a-x}{b+x}$  annähernd konstant, wie folgende Tabelle zeigt:

<i>b</i>	<i>a</i>	<i>x</i>	$\frac{a-x}{b+x}$
0	3,5	0,719	3,9
0	1	0,176	4,7
0,25	2	0,200	4,0
0,50	2	0,000	4,0

Allein obige Auffassung führt häufig zu mit der Erfahrung schlecht stimmenden Resultaten, weil eben die elektrolytische Dissoziation berücksichtigt werden muß. Danach verläuft die Reaktion nach der Gleichung



und die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes führt zu dem Schlusse, daß im Gleichgewicht das Verhältnis der in Lösung befindlichen  $\text{SO}_4$ -Ionen zu den  $\text{CO}_3$ -Ionen konstant sein muß. Außerdem verlaufen in der Lösung bei einer Verschiebung des Gleichgewichts im Sinne obiger Reaktion gleichzeitig die Nebenreaktionen



denen mittels der Gleichung der Dissoziationsisotherme Rechnung zu tragen ist. Beachtet man aber, daß diese beiden Elektrolyte als analog konstituiert bei gleicher Konzentration gleiche Dissoziation besitzen und demgemäß in gemeinschaftlicher Lösung im gleichen Dissoziationszustande sich befinden (S. 587), so ergibt sich daraus, daß auch die Gesamtmenge von in der Lösung befindlichem Sulfat in einem konstanten Verhältnis zum Karbonat stehen muß.

Allein die neueren Anschauungen führen uns noch einen Schritt weiter. Aus den Löslichkeitsgesetzen S. 607 folgt, daß bei Gegenwart festen Baryumkarbonats und Baryumsulfats das Produkt von Ba-Ionen und  $\text{CO}_3$ -Ionen und dasjenige von Ba-Ionen und  $\text{SO}_4$ -Ionen konstant sein muß; nun ist nach den oben mitgeteilten Messungen das Verhältnis dieser Produkte rund 4,0. Da ferner das Karbonat und Sulfat des Baryums gleich stark dissoziiert sind, so ist 4,0 gleichzeitig das Verhältnis der Mengen nichtdissoziierten Karbonats und Sulfats in den gesättigten Lösungen dieser Stoffe. Da schließlich die für sich gesättigten

Lösungen dieser beiden Stoffe wegen ihrer Schwerlöslichkeit weitgehend dissoziiert sind, so ist 4,0 nach den S. 537 mitgeteilten Regeln gleichzeitig das Verhältnis der Quadrate der Gesamtkonzentrationen der beiden gesättigten Lösungen<sup>1)</sup>.

Uebergießt man festes Chlorsilber mit einer Lösung von Jodkalium, so muß, wie sich in ganz analoger Weise zeigen läßt, das in Lösung befindliche Jod größtenteils durch Chlor ersetzt werden, indem sich die äquivalente Menge Chlorsilber in Jodsilber verwandelt, weil Jodsilber erheblich schwerer löslich ist als Chlorsilber; die Erfahrung bestätigt dies. Aus den Löslichkeiten des Chlor- und Jodsilbers läßt sich bei gegebener Konzentration des Jodkaliums der Gleichgewichtszustand angeben, dem das System zustrebt. — Das analoge Gleichgewicht zwischen Silberoxyd und Silberchlorid neben Lösungen von Hydroxyden und Chloriden haben A. A. Noyes und Kohr (Zeitschr. physik. Chem. 42. 336 [1902]) eingehend untersucht.

Wenn ein gelöstes Salz so merklich hydrolysiert wird, daß die Löslichkeitsgrenze eines Bestandteils (der Basen oder der Säuren) überschritten wird, so entsteht eine Trübung; Eisensalze z. B. scheiden Eisenhydroxyd, Silikate Kieselsäure ab. Um solche Lösungen klar zu erhalten, muß man die Hydrolyse durch einen Uberschuß von Säure (bzw. Basis im zweiten Falle) zurückdrängen.

Fügt man zu einer klaren, d. h. stark sauren Lösung von Eisenchlorid Natriumacetat, so wird die Konzentration der Wasserstoffionen stark verringert, die Hydrolyse entsprechend vergrößert und man beobachtet Abscheidung von (kolloidalem) Eisenhydroxyd. — Analog scheidet sich Kieselsäure ab, wenn man zu der stets sehr alkalischen Wasserglaslösung Chlorammonium hinzufügt, das die freien Hydroxylionen durch Bildung von Ammoniak weitgehend beseitigt.

Zusammenfassend sei schließlich folgende Bemerkung über die theoretische Behandlung des Gleichgewichts zwischen einer Salzlösung und beliebig vielen festen Salzen gemacht. Für jede Molekülgattung, die man aus den Ionen kombinieren kann, existiert eine Dissoziationskonstante, die das Verhältnis angibt zwischen der Konzentration dieser Molekülgattung und dem Produkt derjenigen der Ionen, aus denen sie kombiniert ist; jede solche Molekülgattung besitzt ferner eine bestimmte Löslichkeit, d. h. es existiert ein bestimmter Wert der Konzentration, über den hinaus sie (Uebersättigung ausgeschlossen) nicht zu wachsen vermag, ohne daß sie in fester Form ausfällt, und der, solange diese Molekülgattung als festes Salz mit der Lösung in Berührung ist, unter allen Umständen un geändert bleibt. Kennt man die Werte der Dissoziationskonstanten und der Löslichkeiten sämtlicher Molekülgattungen, so ist das Gleichgewicht in der Lösung vollständig bestimmt und man vermag, wenn die Gesamt mengen jedes Radikals bekannt sind, anzugeben, wieviel von jedem Radikal als freies Ion und wieviel an andere Ionen gebunden, teils als elektrisch neutrales Molekül in Lösung, teils in Gestalt festen Salzes außerhalb der Lösung sich befindet.

Die Dissoziationskoeffizienten bestimmen also die Anzahl elektrisch neutraler Moleküle in der Lösung, die Löslichkeitskoeffizienten die An-

<sup>1)</sup> Bei der Prüfung dieser Folgerung der Theorie ist zu beachten, daß eine gesättigte Lösung von Baryumkarbonat in reinem Wasser merklich hydrolysiert ist; vgl. dazu die Studie von Gardner und Gerassimoff (Zeitschr. physik. Chem. 48. 359 [1904]).

zahl derer, die auskristallisieren. Während wir über die Größe jener eine Anzahl allgemeiner empirischer Regeln aufstellen konnten, fehlen solche fast gänzlich bei den Löslichkeiten; so besitzen zwar alle binären Salze einwertiger Ionen gleiche Dissoziation (S. 581), aber nicht entfernt gleiche Löslichkeit<sup>1)</sup>. Letztere ist übrigens auch für polymorphe Modifikationen desselben Salzes verschieden.

Bisweilen kristallisieren (S. 572) die Salze nicht in reinem Zustande, sondern als isomorphes Gemisch aus der Lösung aus; hierfür gilt die Regel, daß die Löslichkeit jeder Molekülgattung im Gemische immer kleiner ist als für sich allein.

**Normale und anomale Reaktionen<sup>2)</sup>.** Die vorstehenden Entwicklungen liefern uns gleichzeitig den Grund der seit lange bekannten Tatsache, daß die Reaktionen der anorganischen Chemie, d. h. der Salzlösungen, durch große Uebersichtlichkeit ausgezeichnet sind. Man ist bekanntlich für die meisten Radikale im Besitze sogenannter typischer Reaktionen; alle Säuren färben Lackmus rot, alle Basen färben Lackmus blau, alle Chloride werden durch Silbersalze gefällt usw. Diese Tatsache ist eine notwendige Folgerung der Dissoziationshypothese der Elektrolyte; alle Säuren enthalten das gleiche Wasserstoffion, alle Basen das gleiche Hydroxylion, alle Chloride das gleiche Chlorion usw., und jene typischen Reaktionen gewisser Körperklassen sind die spezifischen Reaktionen des Ions, das ihnen gemeinsam ist. Wie in allen Punkten, so ist auch das Verhalten der Elektrolyte bezüglich ihrer Reaktionsfähigkeit deutlich additiv.

Natürlich brauchen nicht alle Elektrolyte, die ein Radikal enthalten, notwendig auch die typischen Reaktionen dieses Radikals zu zeigen; sie müssen es nur dann, wenn sie dieses Radikal eben auch in hinreichender Konzentration (s. w. u.) als freies Ion enthalten. So zeigt essigsaures Natron nicht die Reaktion des Wasserstoffions, weil der in ihm enthaltene Wasserstoff sich nicht als freies Ion, sondern gebunden an den negativen Komplex des Salzes in der Lösung befindet. Kaliumplatinchlorid und monochloressigsaures Natron zeigen nicht die typischen Reaktionen des Chlors, weil sie dies Element nicht als freies Ion, sondern gebunden an den Komplex  $\text{PtCl}_6$  bzw.  $\text{CH}_2\text{ClCOO}$  enthalten. Auf diese Weise erklärt sich der Gegensatz zwischen den sogenannten normalen und anomalen Reaktionen gewisser Radikale; die anomalen Reaktionen sind eben die des neugebildeten Ionenkomplexes.

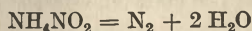
Schon früher (S. 570) erwähnten wir, daß Bromkalium Brom zu addieren vermag, indem sich das Salz  $\text{KBr}_3$  bildet; ebenso erklärt sich die Vermehrung der Löslichkeit von Jod in jodkaliumhaltigen Lösungen

<sup>1)</sup> Man verdankt F. Kohlrausch eine Statistik der nach obigem so überaus wichtigen Löslichkeiten vieler Salze in Zeitschr. physik. Chem. 44. 197 (1903).

<sup>2)</sup> Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. 3. 596 (1889); vgl. auch das S. 603 zitierte, in mehr populärer Form geschriebene und daher dem Anfänger besonders zu empfehlende Werkchen des gleichen Autors.

meinen jede Molekülgattung, sowohl Ion wie elektrisch neutrales Molekül, ihre eigentümliche und deshalb typische Reaktion aufweisen. Ein schönes hierher gehöriges Beispiel haben *Angeli* und *Boeris* (*Acad. Linc.* [1892] [5] 1. II 70) erbracht. Bekanntlich zerfällt eine wässrige Lösung von Ammoniumnitrit beim Erwärmen in Wasser und Stickstoff, und zwar um so leichter, je konzentrierter die Lösung ist;

in sehr verdünnten Lösungen, wo nur die Ionen  $\overset{+}{\text{NH}}_4$  und  $\overset{-}{\text{NO}}_2$  vorhanden sind, bleibt die Reaktion sogar ganz aus. Man muß also schließen, daß hier wesentlich die nicht-dissoziierten Moleküle  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  der Reaktion



fähig sind; die genannten Forscher konnten in der Tat nachweisen, daß durch Hinzufügen eines anderen gleichionigen Salzes (z. B. Chlorammonium oder Natriumnitrit), wodurch die elektrolytische Dissoziation des Ammoniumnitrits zurückgedrängt wird, die Stickstoffentwicklung entsprechend vermehrt wird, während Salze, die kein Ion mit dem Ammoniumnitrit gemeinsam haben, unwirksam sind. — Aehnlich scheint es, als ob die oxydierende Wirkung der Salpetersäure ausschließlich oder vorwiegend von der Molekülgattung  $\text{HNO}_3$ , weniger oder gar nicht von den Ionen  $\overset{+}{\text{H}} + \overset{-}{\text{NO}}_3$ , herrührt usw.

**Ausfällung und Auflösung von Niederschlägen.** In der analytischen Chemie sind bekanntlich die Fällungsreaktionen von ganz besonderer Wichtigkeit; die Theorie der Bildung und Auflösung von Niederschlägen ist zwar in den vorhergehenden Abschnitten bereits völlig entwickelt, doch seien hier die wichtigsten Momente noch einmal zusammengestellt und an Beispielen erläutert.

Ein Niederschlag entsteht (wenn keine Uebersättigungserscheinungen störend dazwischentreten), sobald für eine elektrisch neutrale Molekülgattung der Wert des Ionenprodukts (S. 611) überschritten ist; er geht wiederum in Lösung, sobald umgekehrt das betreffende Produkt unter den Wert des Ionenprodukts gebracht wird.

Letzteres ist nun nur dadurch zu erzielen, daß eine oder mehrere der betreffenden Ionengattungen von anderen, sei es elektrisch neutralen, sei es ebenfalls im Ionenzustande befindlichen Molekülgattungen addiert werden. Hier sind folgende Fälle hervorzuheben:

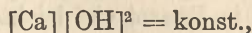
1. Der zu lösende Niederschlag ist eine Säure; dann kann das eine Ion, das Wasserstoffion, sehr weitgehend durch Zusatz einer Basis entfernt werden, deren Hydroxylionen ja mit dem Wasserstoffion Wasser bilden. Ist die zu lösende Substanz eine Basis, so kann sie entsprechend durch Säuren gelöst werden (Beispiele: Benzoesäure löst sich reichlich in Natronlauge; Kalk in Salzsäure usw.).

Sind in obigen Fällen die Säure oder die Basis oder beide sehr schwach, so wird die lösende Wirkung durch Hydrolyse verkleinert; man kann, wie *Löwenherz* (*Zeitschr. physik. Chem.* 25. 385 [1899]) gezeigt hat, auf diesem Wege die Dissoziation äußerst schwacher Säuren und Basen bestimmen.

Unter Umständen muß, wie sich vorhersehen läßt, auch das Wasser selber vermöge seiner Ionenspaltung die Löslichkeit verändern, nämlich dann, wenn die zu lösende Substanz vom Wasser hydrolytisch gespalten wird. Bringen wir z. B. das schwerlösliche Baryumkarbonat mit Wasser in Berührung, so werden die Wasserstoffionen des Wassers  $\text{CO}_3$ -Ionen addieren, um die äußerst wenig dissoziierte Verbindung  $\overset{-}{\text{HCO}}_3$  zu bilden, während gleichzeitig die Konzentration der

Hydroxylionen ebenso stark ansteigt, wie Wasserstoffionen addiert werden (vgl. auch S. 617).

2. Wasserstoffionen bzw. Hydroxylionen können in den obigen beiden Fällen aber auch durch Salze sehr schwacher Säuren (z. B. Essigsäure) bzw. sehr schwacher Basen (z. B. des Ammoniaks) addiert werden. Beispiele: Für das Lösungsgleichgewicht des Calciumhydroxyds gilt die Gleichung



bei Gegenwart von Ammoniumionen findet nun aber eine reichliche Addition von Hydroxylionen statt, indem sich das äußerst schwach elektrolitisch dissoziierte Ammoniumhydroxyd bildet<sup>1)</sup>. — Ebenso erklärt sich die relativ große Löslichkeit des Magnesiumhydroxyds in Lösungen von Ammoniumsalzen, wie auch die Erscheinung, daß Magnesiumsalze durch Ammoniak gar nicht oder nur unvollkommen gefällt werden<sup>2)</sup>.

3. Ist der zu lösende Niederschlag das Salz einer schwachen Säure, so werden die Anionen desselben weitgehend von Wasserstoffionen addiert; Beispiel: Silberacetat löst sich in Säuren. — Analog werden Salze schwacher Basen von starken Basen gelöst.

4. Sehr häufig löst sich ein Niederschlag infolge Bildung komplexer Ionen. Beispiel: Chlorsilber löst sich in Cyankalium (S. 618) usw. —

Es ist selbstverständlich, daß die gleichen Reagenzien, die einen Niederschlag lösen, seine Fällung verhindern, wenn sie vor Bildung desselben zugesetzt worden sind.

**Verteilung von Elektrolyten zwischen Wasser und einer zweiten Phase.** Auf diesen Fall ist der allgemeine Verteilungssatz (S. 563) anzuwenden, doch ist zu beachten, daß die Ionen bei der Verteilung sich ebensowenig wie bei der Diffusion in wägbarer Menge trennen können.

Am einfachsten verfährt man bei der Anwendung des Verteilungssatzes daher in der Weise, daß man die Konzentrationen der elektrisch neutralen Molekülgattungen in beiden Phasen einander proportional setzt. Da außerdem die Konzentrationen der freien Ionen im Gasraume oder in mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln einen ganz verschwindenden Betrag besitzen, so folgt daraus für die Verteilung der Ionen, daß letztere so gut wie quantitativ in das Wasser übergehen.

Einige Beispiele (vgl. auch die S. 569 mitgeteilte Tabelle) mögen das Gesagte erläutern. Der Partialdruck der Salzsäure über ihrer wässrigen Lösung ist nach vorstehendem einfach proportional der Anzahl nichtdissoziierter Moleküle in der Lösung; verteilt sich ein Elektrolyt zwischen Wasser und Aether, so muß Proportionalität bestehen zwischen den elektrisch neutralen Molekülen im Wasser und der Konzentration im Aether. Nun nimmt mit zunehmender Verdünnung die Zahl der elektrisch neutralen Moleküle im Wasser viel schneller ab, als der Konzen-

<sup>1)</sup> Untersucht von Noyes und Chapin, Zeitschr. physik. Chem. 28. 518 (1899).

<sup>2)</sup> Vgl. darüber die eingehende Untersuchung von J. M. Lovén, Zeitschr. anorg. Chem. 11. 404 (1896).



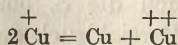
tration proportional, und bei sehr geringen Konzentrationen muß demgemäß die Dampfspannung von Elektrolyten sowohl wie auch ihre Löslichkeit in einem zweiten Lösungsmittel, das mit der wässrigen Lösung in Berührung ist, außerordentlich klein werden. Man kann daher z. B. aus verdünnter Salzsäurelösung reines Wasser abdestillieren; schüttelt man die hinreichend verdünnte wässrige Lösung einer organischen Säure mit Benzol, so werden nur äußerst minimale Spuren der Säure in letzteres übergehen, selbst wenn sie in Benzol viel leichter löslich sein sollte als in Wasser. Erheblich flüchtiger ist die nur sehr wenig dissoziierte Blausäure; schon verdünnte Lösungen zeigen ihren charakteristischen Geruch, wie es auch die Lösungen der Salze dieser Säure tun, die nach S. 602 merklich hydrolysiert sind, d. h. freie Blausäure enthalten.

Die nachfolgende Tabelle enthält nach Kuriloff (S. 578) die Verteilung der in Wasser sehr stark dissoziierten Pikrinsäure zwischen Benzol und Wasser;  $c_1$  und  $c_2$  sind die Konzentrationen (Normalgehalt) in beiden Lösungsmitteln,  $\alpha$  der Grad der elektrolytischen Dissoziation.

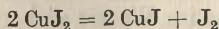
$c_1$	$c_2$	$\frac{c_1}{c_2}$	$\alpha$	$\frac{c_1}{c_2(1-\alpha)}$
0,09401	0,02609	3,6	0,9027	38
0,0779	0,02080	3,7	0,9104	41
0,06339	0,01963	3,2	0,9138	37
0,06184	0,01882	3,3	0,9164	39
0,0359	0,01320	2,7	0,9353	42
0,01977	0,00973	2,0	0,9463	38
			Mittel	39

Obwohl also die nichtdissoziierten Moleküle der Pikrinsäure in Benzol 39mal löslicher sind als in Wasser, würde sie bei sehr großen Verdünnungen fast völlig ins Wasser gehen, eine Erscheinung, deren Verallgemeinerung auf der Hand liegt.

Der Fall, daß sich Ionen zwischen einer flüssigen und einer metallischen Phase verteilen, tritt z. B. beim Schütteln von Quecksilber mit einer verdünnten Silbernitratlösung ein; Quecksilberionen gehen teilweise unter gleichzeitiger Ausfällung von Silber in Lösung. Es läßt sich dies Gleichgewicht mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes behandeln; vgl. darüber die Studie von Ogg, Dissertation, Göttingen 1898 (Zeitschr. physik. Chem. 27. 285 [1898]). — Für die Stabilität der Cuproionen ist das Gleichgewicht

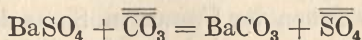


maßgebend; selbst bei nur kleinen Konzentrationen der Cuproionen scheidet sich metallisches Kupfer unter gleichzeitiger Bildung von Cupriionen aus (vgl. E. Abel, Zeitschr. anorg. Chem. 26. 361 [1901]). Entsprechend verschiebt sich, wie Elbs (Zeitschr. f. Elektrochem. 23. 147 [1917]) durch eine Anzahl instruktiver Vorlesungsversuche gezeigt hat, das Gleichgewicht der Reaktion



nach links oder nach rechts, wenn man durch geeignete Reagentien entweder die  $\overset{++}{\text{Cu}}$ - oder die  $\overset{+}{\text{Cu}}$ -Ionen infolge Komplexsalzbildung auf sehr kleine Konzentrationen bringt.

**Basenaustausch der Permutite.** Ein von R. Gans durch Zusammenschmelzen von Quarz, Kaolin und Alkalikarbonaten hergestelltes glasartiges Aluminiumsilikat vermag mit relativ großer Geschwindigkeit beim Bespülen mit Metallsalzlösungen sein Alkalimetall gegen ein anderes Metall in chemisch äquivalenter Menge auszutauschen und dieser Austausch ist praktisch vollständig, wenn das Auswaschen des festen zerkleinerten Permutits mit der betreffenden Lösung genügend lange fortgesetzt wird. Was die S. 616 besprochene Reaktion



für Anionen leistet, findet also im Permutit für Kationen statt.

Die Analogie würde jedoch nur dann vollständig sein, wenn das Sulfat und Karbonat des Baryums einen homogenen Mischkristall bildeten, was bekanntlich nicht der Fall ist. Der entsprechende Satz, daß das Konzentrationsverhältnis der beiden (gleichwertigen) Kationen, die sich gegenseitig austauschen, konstant ist, gilt demgemäß nur für eine gegebene Zusammensetzung des Permutits. Ist eines der Kationen  $n$ -wertig, so erscheint nach dem Gesetz der Massenwirkung die  $n$ -te Wurzel aus der Konzentration anstatt der Konzentration selber.

Die Gleichgewichte zwischen Permutit und Salzlösungen sind eingehend von V. Rothmund und G. Kornfeld<sup>1)</sup> untersucht worden, wobei sich die obigen Folgerungen des Gesetzes der Massenwirkung durchaus bewährten. Für den Einfluß, den die Zusammensetzung des Permutits (d. h. der Grad des bereits erzielten Ersatzes eines Kations durch ein zweites) auf das Gleichgewicht ausübt, lassen sich allgemeine Gesetze jedoch nicht aufstellen.

Sehr überraschend ist die große Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt; dieser Umstand hat dem Permutit in erster Linie seine große technische Bedeutung verschafft. Die hohe Austauschgeschwindigkeit erklärt sich natürlich aus der hohen Diffusionsgeschwindigkeit der Kationen im festen Permutit, und letztere läßt sich wiederum, wie G. Schulze<sup>2)</sup> zeigte, auf ihre hohe Leitfähigkeit im festen Permutit zurückführen; die Arbeiten dieses Autors bringen zugleich viele neue Beiträge zur Kenntnis des Verhaltens der Ionen in amorphen festen Lösungen.

Auf die höchst bemerkenswerten Austauscherscheinungen, die durch die Arbeiten von R. Gans im künstlichen Permutit in so schöner Weise realisiert sind, ist man schon früh (T. H. W. a. y 1850) durch das Studium der Ackerböden aufmerksam geworden. Von mineralogischer Seite wurde beim Studium der kristallisierten Zeolithe besonders J. Lemberg (1876) darauf geführt. Die Frage, ein möglichst austauschfähiges Silikat ausfindig zu machen, löste, wie schon oben bemerkt, R. Gans auf Grund systematischer Untersuchungen (vgl. besonders seine Arbeiten Zentralbl. f. Mineralogie 1913 u. 1914). — Wegen der sehr ausgedehnten Literatur vgl. die oben erwähnte Arbeit von Rothmund und Kornfeld.

<sup>1)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 103. 129 (1918); 103. 215 (1919).

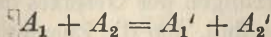
<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 89. 168 (1914); Zeitschr. f. Elektrochem. 26. 472 (1920).

## V. Kapitel.

## Chemische Kinetik.

**Allgemeines.** Die Hypothese von Guldberg und Waage, wonach der totale Fortschritt einer in einem homogenen System verlaufenden Reaktion gegeben ist durch die Differenz der beiden Geschwindigkeiten, mit welchen der Umsatz im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts und umgekehrt sich vollzieht, enthält, wie schon früher (S. 517) betont, das Grundgesetz der chemischen Kinetik. Es ist hiernach in jedem Augenblick die Geschwindigkeit einer Reaktion, d. h. die in einem Zeitmomente im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts umgesetzte Menge dividiert durch das Zeitmoment, gegeben durch die Geschwindigkeitskonstante des Umsatzes im Sinne der Gleichung von links nach rechts, multipliziert mit den aktiven Massen der auf der linken Seite der Gleichung stehenden Molekül-gattungen, vermindert um die Geschwindigkeitskonstante des Umsatzes im Sinne der Gleichung von rechts nach links, wiederum multipliziert mit den aktiven Massen der auf der rechten Seite der Gleichung stehenden Molekül-gattungen.

Findet also z. B. eine homogene Reaktion nach dem einfachen Schema



statt, und sind  $c_1$  und  $c_2$ ,  $c_1'$  und  $c_2'$  die Konzentrationen der vier reagierenden Molekül-gattungen  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_1'$ ,  $A_2'$ , bedeutet ferner  $-dc_1$  die Abnahme, welche  $c_1$  in dem Zeitmomente  $dt$  erfährt, wo dann natürlich diejenige von  $c_2$  ebenso groß ist, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblicke

$$-\frac{dc_1}{dt} = k c_1 c_2 - k' c_1' c_2',$$

worin  $k$  und  $k'$  die Geschwindigkeitskoeffizienten der beiden entgegengesetzten Reaktionen bedeuten; beteiligt sich ein Stoff mit  $n$  Molekülen anstatt mit einem, so tritt natürlich  $c^n$  anstatt  $c$  in die Gleichung ein. Die Geschwindigkeitskoeffizienten sind bei konstanter Temperatur konstant, nehmen aber ausnahmslos mit steigender Temperatur außerordentlich stark zu; die Anwendung obiger Grundgleichung ist demgemäß statthaft nur unter der Voraussetzung, daß die Reaktion isotherm verläuft, daß also nicht etwa die beim Fortschritt der Reaktion entwickelte oder absorbierte Wärme eine Temperaturänderung des Systems verursacht.

Es seien nun zur Zeit  $t = 0$  die Konzentrationen der vier Substanzen  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_1'$ ,  $a_2'$ , und es habe sich zur Zeit  $t$  die Menge  $x$  g-Molekel der Substanz  $A_1$  und demgemäß auch  $A_2$  umgesetzt; dann wird obige Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k (a_1 - x) (a_2 - x) - k' (a_1' + x) (a_2' + x);$$

bei Kenntnis von  $k$  und  $k'$  und bei Berücksichtigung der Anfangsbedingung,

daß zur Zeit  $t = 0$  auch  $x = 0$  ist, gelangt man durch Integration zu einer völligen Beschreibung des Reaktionsverlaufes, und ebenso hat man zu verfahren, wenn der Reaktionsverlauf durch eine Gleichung mit beliebig vielen reagierenden Molekül-gattungen gegeben ist. Die Ermittlung der Konzentrationsverhältnisse im Gleichgewichtszustande ( $\frac{dx}{dt} = 0$ ) ergibt, wie im zweiten Kapitel dieses Buches ausführlich dargelegt, das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten.

Eine wesentliche Vereinfachung bietet nun der Fall, den wir bei vielen der bisher auf ihren Verlauf untersuchten Reaktionen antreffen werden, daß nämlich die Reaktion fast vollständig in dem einen Sinne der Gleichung, z. B. von links nach rechts, verläuft; es bedeutet dies, daß von den beiden partiellen Reaktionsgeschwindigkeiten die eine sehr groß gegen die andere, oder daß  $k$  sehr groß gegen  $k'$  zu setzen ist. Dann reduziert sich die rechte Seite der Differentialgleichung auf das positive Glied und man erhält einfach die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblicke proportional dem Produkte der aktiven Massen der auf der linken Seite der Reaktionsgleichung stehenden Molekül-gattungen.

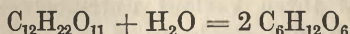
Die Integration der Differentialgleichung des chemischen Umsatzes ergibt in allen Fällen das Resultat, daß das Gleichgewicht strenggenommen erst nach unendlich langer Zeit erreicht wird; erst für  $t = \infty$  wird  $\frac{dx}{dt} = 0$ ; ein chemisches System strebt hiernach, ähnlich wie ein stark gedämpftes Pendel, der Gleichgewichtslage aperiodisch zu. Ein „Hinausschießen“ über das Ziel ist in der Tat mit unseren gesamten Anschauungen der chemischen Vorgänge unverträglich; dies würde bedeuten, daß unter Umständen der Sinn einer Reaktion von der Vorgeschichte des Systems abhinge, daß also z. B. in zwei absolut identischen Lösungen die Reaktion in entgegengesetzter Richtung sich abspielen könnte, indem die eine sich dem Gleichgewicht näherte, die andere darüber hinaus-schösse. Tatsächlich ist dergleichen noch nie beobachtet worden.

**Die Zuckerinversion.** Rohrzucker zerfällt in wässriger Lösung bei Gegenwart von Säuren so gut wie absolut vollständig in Dextrose und Lävulose; der Vorgang geht so langsam vor sich, daß man ihn bequem messend verfolgen kann, und zwar erkennt man den Fortschritt der Reaktion sehr einfach und äußerst scharf durch polaristrobometrische Analyse. Der nicht invertierte Teil dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts, während das Gemisch der Inversionsprodukte linksdrehend ist; bedeutet  $\alpha_0$  den (positiven) Drehungswinkel zur Zeit  $t = 0$ , welcher der anfänglichen Zuckermenge  $a$  entspricht,  $\alpha_0'$  den (negativen) Drehungswinkel nach vollständiger Inversion und  $\alpha$  den zur Zeit  $t$  wirklich beobachteten, so ergibt sich, da alle vorhandenen Substanzen der Konzentration proportional drehen:

$$x = a \frac{\alpha_0 - \alpha}{\alpha_0 + \alpha_0'}$$

Zur Zeit  $t = 0$  ist  $\alpha = \alpha_0$ , d. h. auch  $x = 0$ ; zur Zeit  $t = \infty$ , nach vollständiger Inversion wird  $\alpha = -\alpha_0'$ , d. h.  $x = a$ .

Die Zuckerinversion ist auf ihren Verlauf von einer großen Anzahl Forscher, Wilhelmy (1850), Löwenthal und Lenssen (1862), Fleury (1876), Ostwald (1884), Urech (1884), Spohr (1885, 1886 und 1888), Arrhenius (1889), Trevor (1892) u. a. untersucht worden und spielt in der Geschichte der Verwandtschaftslehre eine ganz hervorragende Rolle, welche eine etwas eingehendere Besprechung rechtfertigt. Der Gleichung



entsprechend lehrt das Massenwirkungsgesetz, daß die Inversionsgeschwindigkeit in jedem Augenblicke dem Produkte der Konzentrationen von Wasser und Rohrzucker oder, da ersteres in großem Ueberschuß vorhanden ist und in seiner Konzentration durch den Reaktionsverlauf nur äußerst minimale Aenderung erleidet, einfach der Konzentration der Zuckermenge selber proportional sein muß. Es ist also

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x); \text{ Anfangsbedingung: für } t = 0 \text{ auch } x = 0,$$

worin  $k$  den Inversionskoeffizienten bedeutet. Die Integration dieser Gleichung liefert

$$-\ln(a - x) = kt + \text{konst.}$$

und die Anfangsbedingung

$$-\ln a = \text{konst.},$$

woraus sich

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$$

ergibt. Diese Gleichung ist bereits vor Aufstellung des Gesetzes der Massenwirkung von Wilhelmy gefunden und experimentell geprüft worden; in der Tat liegt ja auch die zu obiger Gleichung unmittelbar hinführende Annahme sehr nahe, daß in jedem Zeitmoment ein konstanter Bruchteil des Zuckers invertiert wird. Die einfache Bedeutung des Inversionskoeffizienten ist die, daß sein reziproker Wert mit  $\ln 2$  multipliziert die Zeit angibt, deren es zur Inversion der Hälfte der Gesamtmenge bedarf, wie sofort ersichtlich, wenn wir  $x = \frac{a}{2}$  setzen.

Wie gut obige Gleichung durch die Erfahrung bestätigt wird, zeigt Tabelle S. 627, welche sich bei der Inversion von 20%iger Zuckerlösung bei Gegenwart von 0,5 normaler Milchsäure und einer Temperatur von 25° ergab (Ostwald).

Da es uns nur auf die Prüfung der Konstanz des in der dritten Kolonne verzeichneten Ausdrucks ankommt, so können wir anstatt des natürlichen auch den Briggschen Logarithmus einführen.

$t$ (in Minuten)	$\alpha$	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0	34,50°	—
1435	31,10	0,2348
4315	25,00	0,2359
7070	20,16	0,2343
11360	13,98	0,2310
14170	10,61	0,2301
16935	7,57	0,2316
19815	5,08	0,2291
29925	—1,65	0,2330
$\infty$	—10,77	—
	Mittel	0,2328

**Katalytische Wirkung der Wasserstoffionen.** Die Zuckerinversion erfolgt mit merklicher Geschwindigkeit nur bei Gegenwart einer Säure, deren Menge aber während der Reaktion unverändert bleibt; derartige Wirkungen nannten wir bereits S. 532 „katalytische“. Worauf dieselben im letzten Grunde beruhen, ist uns im vorliegenden Falle zwar noch unbekannt, doch sind über die hier herrschenden Gesetzmäßigkeiten sehr beachtenswerte Resultate erzielt worden, indem es Arrhenius<sup>1)</sup> gelungen ist, das reichhaltige diesbezügliche Beobachtungsmaterial unter einfache Gesichtspunkte zu ordnen. Da der hier eingeschlagene Weg typisch ist und in ähnlichen Fällen zu wichtigen Resultaten geführt hat und führen kann, so sei das Beobachtungsmaterial über die Abhängigkeit des Inversionskoeffizienten von der Natur der Säuren und Salze, welche zugegen sind, und seine theoretische Zusammenfassung in Kürze mitgeteilt.

Rein empirisch fand man bei Untersuchung der Frage, wie die Inversionsgeschwindigkeit mit der Konzentration und Natur der Säure und der Gegenwart von Neutralsalzen sich ändert, folgende Erscheinungen. Je konzentrierter die Säure, um so schneller wird der Zucker invertiert, ohne daß jedoch genaue Proportionalität stattfindet. Bei den starken Säuren wächst die invertierende Wirkung etwas schneller als dem Gehalte proportional, und das Umgekehrte findet bei den schwachen Säuren statt. Mit der Natur der Säure variiert die Inversionsgeschwindigkeit außerordentlich; die starken Mineralsäuren verhalten sich fast gleich und invertieren am schnellsten, während z. B. die Fettsäuren eine sehr viel schwächere invertierende Wirkung ausüben. In der folgenden Tabelle sind einige von Ostwald bei 25° und unter Aufwendung einer Säurekonzentration = 0,5 normal erhaltene Zahlen aufgeführt. Sie beziehen sich auf Salzsäure = 1,000 und sind geeignet, ein Bild von der großen Veränderlichkeit der Inversionskoeffizienten zu geben.

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 4. 226 (1889).

Salzsäure . . . . .	1,000	Trichloressigsäure . . . . .	0,754
Salpetersäure . . . . .	1,000	Dichloressigsäure . . . . .	0,271
Chlorsäure . . . . .	1,035	Monochloressigsäure . . . . .	0,0484
Schwefelsäure . . . . .	0,536	Ameisensäure . . . . .	0,0153
Benzolsulfonsäure . . . . .	1,044	Essigsäure . . . . .	0,0040

Sehr bemerkenswert ist der Einfluß von Neutralsalzen. Bei Gegenwart einer äquivalenten Menge des Kalisalzes der betreffenden Säure wurde die Inversionsgeschwindigkeit bei den stärksten Säuren um etwa 10 % erhöht, bei den schwächeren von der Trichloressigsäure an erniedrigt, und zwar um so mehr, je schwächer die Säure ist. Bei der Essigsäure ist diese erniedrigende Wirkung ganz enorm; es sank nämlich infolge der Gegenwart einer äquivalenten Menge des Neutralsalzes die Inversionsgeschwindigkeit auf  $\frac{1}{40}$  der ursprünglichen<sup>1)</sup>. Zusatz von Nicht-elektrolyten in nicht zu großer Menge übt keine merkliche Wirkung aus.

Um zu einer Uebersicht der obigen, auf den ersten Blick scheinbar nicht einfachen Verhältnisse zu gelangen, beachten wir zunächst, daß die allen Säuren und nur den Säuren eigentümliche Fähigkeit der Zuckerinversion darauf hinweist, daß wir es hier mit einer spezifischen Wirkung der freien Wasserstoffionen zu tun haben; denn in einer wässerigen Lösung von Säuren und nur in diesen sind freie Wasserstoffionen enthalten. Wenn diese nun wirklich das katalytisch Wirksame sind, so haben wir nach dem Massenwirkungsgesetze zu erwarten, daß die katalytische Wirkung der Säuren der Anzahl der H-Ionen proportional ist, d. h. daß eine Säure um so stärker invertiert, je mehr sie elektrolytisch dissoziiert ist. Diese Vermutung findet ihre volle Bestätigung in obiger Tabelle, in welcher wir die Säuren in derselben Reihenfolge antreffen, wie sie nach der Größe der elektrolytischen Dissoziation sich einordnen.

Allein eine zahlenmäßige Proportionalität zwischen Menge der H-Ionen und Inversionsgeschwindigkeit finden wir nur in erster Annäherung vor; es geht dies schon daraus hervor, daß letztere schneller als der Säurekonzentration proportional ansteigt, während doch mit den Wasserstoffionen nach den Dissoziationsgesetzen das Umgekehrte der Fall ist. So invertiert eine 0,5 normale Salzsäure 6,07mal so schnell wie eine 0,1 normale, während jene nur etwa 4,64mal so viel freie H-Ionen enthält wie diese. Es macht sich also ein zweiter Einfluß geltend, und dieser ist von Arrhenius so formuliert worden, daß durch Gegenwart anderer Ionen die katalytische Wirksamkeit der H-Ionen gesteigert wird. Aus dieser vom theoretischen Standpunkte freilich noch sehr rätselhaften Erscheinung erklärt sich einerseits der Umstand, daß bei den stärkeren Säuren die Inversionsgeschwindigkeit schneller als der Konzentration proportional zunimmt, weil eben die mit zunehmender Konzentration gleichfalls wachsende Menge der negativen freien Ionen der Säure die Wirksamkeit der H-Ionen erhöht; zweitens erklärt sich daraus die beobachtete Zunahme der invertierenden Wirkung einer starken Säure durch Gegenwart ihres Neutralsalzes.

<sup>1)</sup> Spohr, Journ. prakt. Chem. [2] 32. 32 (1885).

Immerhin besitzt diese, wenn auch an sich noch so interessante Wirkung des dissoziierten Teils der Neutralsalze mehr den Charakter einer Nebenwirkung von sekundärer Natur; viel entscheidender ist die Wirkung der Wasserstoffionen, und so bildet die invertierende Wirkung einer Lösung ein sehr empfindliches Reagens auf die Gegenwart von Wasserstoffionen<sup>1)</sup>. Wir haben nun bei schwachen Säuren ein einfaches Mittel, die Dissoziation beliebig weit zurückzudrängen und so die Menge der freien Wasserstoffionen beliebig zu vermindern; nach den Dissoziationsgesetzen nämlich geht, wie S. 585 ausführlich erörtert, die Dissoziation bei Zusatz eines der Dissoziationsprodukte in leicht berechenbarer Weise zurück. Tatsächlich haben die Versuche ja auch (s. o.) eine ganz enorme Abnahme der Inversionsgeschwindigkeit schwacher Säuren bei Gegenwart ihrer Neutralsalze ergeben, und Arrhenius (S. 586) hat bei der allerdings nicht ganz einfachen Berücksichtigung ihrer Nebenwirkung nachweisen können, daß in der Tat die von der Theorie geforderten *quantitativen* Verhältnisse vorhanden sind. Allerdings geht auch bei einer starken Säure, wie Salzsäure, infolge Zusatzes eines anderen Chlorids die Dissoziation, wenn auch nur wenig, zurück und es würde daraus eine kleine Abnahme folgen; daß man hier im Gegenteil eine nicht ganz unerhebliche Zunahme antrifft, erklärt sich eben wieder dadurch, daß die entgegengesetzte Wirkung des oben erwähnten Einflusses der Neutralsalze die Abnahme überwiegt.

Eine sehr exakte Untersuchung von W. P a l m a e r (Zeitschr. physik. Chem. 22. 492 [1894]) hat das wichtige Resultat erbracht, daß in sehr verdünnten Lösungen, in denen die oben erwähnte „Neutralsalzwirkung“ aufgehört hat, die Inversionsgeschwindigkeit der Konzentration der Wasserstoffionen genau proportional ist. — Wendet man konzentrierte Lösungen von Rohrzucker an, so wächst der Geschwindigkeitskoeffizient *k* erheblich mit der Konzentration des Zuckers, während er nach der Theorie davon unabhängig bleiben sollte. Wie E. C o h e n gezeigt hat, läßt sich diese Erscheinung so deuten, daß das Reaktionsvolum verkleinert, somit die Zahl der Zusammenstöße zwischen den Molekülen des Rohrzuckers und den Wasserstoffionen, somit auch die Reaktionsgeschwindigkeit vergrößert wird (vgl. darüber Zeitschr. physik. Chem. 23. 442 [1897]).

Auch die Abnahme der *Multirotation* der Zuckerarten mit der Zeit verläuft der für unimolekulare Reaktionen gültigen Formel entsprechend; Zusatz von Salzen beschleunigt in der Regel, stärker wirken Wasserstoffionen, ganz auffallend stark aber Hydroxylionen; vgl. darüber die Arbeiten von P. T h. M ü l l e r (1894), L e v y (1895), T r e y (1895), ferner die S. 385 erwähnte Monographie von L a n d o l t (S. 238 ff.) und besonders O s a k a, Zeitschr. physik. Chem. 35. 661 (1900). Betreffs der *Multirotation* des Milchzuckers s. w. u.

**Katalyse der Ester.** Ein der Zuckerinversion in vieler Hinsicht nahe verwandtes Phänomen ist die Katalyse der Ester, d. h. die beschleunigende Wirkung der Gegenwart von Säuren auf die Spaltung eines Esters in verdünnter wässriger Lösung in den betreffenden Alkohol und die betreffende Säure. Nach dem S. 530 Erörterten muß infolge

<sup>1)</sup> Wie T r e v o r (Zeitschr. physik. Chem. 10. 321 [1892]) zeigte, kann man nach dieser Methode bei höherer Temperatur (100°), wo die Inversionsgeschwindigkeit sehr viel größer ist, minimale Mengen von Wasserstoffionen sicher bestimmen.



des Massenwirkungsgesetzes die Spaltung bei großem Ueberschuß von Wasser vollständig sein, und dann ergibt sich für den Koeffizienten der Geschwindigkeit, mit der Ester und Wasser zusammentreten, um Alkohol und Säure zu bilden, wie bei der Zuckerinversion die Gleichung

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x},$$

wenn wir wie dort beachten, daß die Konzentration des Wassers keine merkliche Aenderung erleidet, und wieder unter  $a$  die zur Zeit  $t = 0$  vorhandene, unter  $x$  die zur Zeit  $t$  umgesetzte Substanzmenge verstehen. Den Fortschritt der Reaktion zeigt eine einfache Titration an; die Geschwindigkeit des Zerfalls ist bei gewöhnlicher Temperatur eine außerordentlich geringe, wird aber durch Gegenwart einer Säure, ohne daß diese sich merklich an der Reaktion beteiligt, in hohem Maße beschleunigt. Wie bei der Zuckerinversion können wir das sehr umfangreiche und scheinbar auf komplizierte Verhältnisse deutende Beobachtungsmaterial, welches man Ostwald<sup>1)</sup> verdankt, folgenden einfachen Prinzipien anschaulich unterordnen:

1. Die Geschwindigkeit, mit welcher der Ester gespalten wird, ist in jedem Augenblick seiner Konzentration proportional, d. h. der Geschwindigkeitskoeffizient bleibt im Sinne von Guldberg - Waages Theorie konstant.

2. Die katalytische Wirkung einer Säure steigt mit ihrem Dissoziationsgrad und der Geschwindigkeitskoeffizient ist in erster Annäherung der Anzahl der Wasserstoffionen proportional.

3. Nebenbei erfährt die katalytische Wirksamkeit der Wasserstoffionen eine nicht unerhebliche Steigerung infolge Gegenwart von Neutralsalzen.

Es bildet also auch die Messung der Geschwindigkeit der Ester-spaltung ein Mittel, um die Anzahl der in einer Lösung befindlichen H-Ionen zu bestimmen<sup>2)</sup>. In sehr sinnreicher Weise ist dies Mittel von Walker (S. 602) zur Untersuchung der „hydrolytischen Dissoziation“ der Salze verwendet worden; ihre Größe konnte durch die Messung der Geschwindigkeit ermittelt, mit welcher der Lösung beigefügtes Methylacetat katalysiert wurde und welche ein Maß für die Menge der vom Salz abgespaltenen freien Säure bildete, und so gleichzeitig die Stärke der Base des betreffenden Salzes (Chlorids) wenigstens geschätzt werden.

Nach den umfangreichen Versuchen von R. Löwenherz (Zeitschr. physik. Chem. 15. 389 [1894]) ist die Verseifungsgeschwindigkeit verschiedener Ester durch Wasserstoffionen von der Natur der in den Estern enthaltenen Alkohole ziemlich unabhängig, hingegen im größten Maße abhängig von der Natur der in den Estern enthaltenen Säuren. — Ganz ähnlich wie die Inversion des Rohrzuckers verhält sich auch die des Salizins durch Säuren, welches sich in Dextrose und Saligenin unter

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 28. 449 (1883); vgl. auch Trey, *ibid.* [2] 34. 353 (1886).

<sup>2)</sup> Ueber Fälle, in denen der ursprünglichen Erwartung entgegen die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen ausbleibt, vgl. R. Wegscheider, Ber. deutsch. chem. Ges. 52. 235 (1918).

Aufnahme eines Wassermoleküls spaltet (A. A. Noyes und W. J. Hall, Zeitschr. physik. Chem. 18. 240 [1895]).

**Bildung von Schwefelwasserstoff aus den Elementen.** Die Zahl der im gasförmigen Aggregatzustande ohne sekundäre Störungen, wie chemische Einwirkung oder Absorption der Gefäßwände, verlaufenden Reaktionen scheint sehr gering zu sein und ihrer experimentellen Untersuchung treten meistens große Schwierigkeiten entgegen. Bodenstein<sup>1)</sup> hat sich in neuerer Zeit das große Verdienst erworben, die Gasreaktionen systematisch vom Standpunkte der chemischen Kinetik studiert und nach Aufdeckung einer Reihe von Fehlerquellen auch hierfür exakte Methoden ausgearbeitet zu haben.

Es konstatierte dieser Forscher u. a., daß bei hinreichendem Ueberschuß von Schwefel die Bildung des Schwefelwasserstoffs ebenfalls der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

gehört, wenn  $a-x$  die zur Zeit  $t$  noch vorhandene Wasserstoffmenge bedeutet. Der Schwefel, der in flüssiger Form zugegen blieb, verdampfte hinreichend schnell, so daß seine aktive Masse (ähnlich wie die des Wassers in den vorhergehenden Beispielen) praktisch als konstant anzusehen war.

Sehr auffällig ist die Erscheinung, daß bei Gasreaktionen besonders häufig katalytische Einflüsse auftreten; so geht die Bildung von Selenwasserstoff, die ebenfalls „unimolekular“ verläuft (s. w. u.), lediglich infolge der katalytischen Wirkung festen Selens vor sich.

**Unimolekulare Reaktionen.** Die gleiche Formel für den Geschwindigkeitskoeffizienten und den gleichen Reaktionsverlauf, welchen wir bei der Zuckereinversion usw. antrafen, finden wir in allen den Fällen, wo im Systeme infolge des Umsatzes nur eine Molekulgattung eine wesentliche Aenderung der Konzentration erleidet. So verschwindet nach Versuchen, die Harcourt und Esson bereits 1865 anstellten, übermangansaures Kali infolge Oxydation durch in großem Ueberschuß angewendete Oxalsäure der logarithmischen Formel gemäß; dasselbe gilt nach van't Hoff's<sup>2)</sup> Versuchen für die Spaltung von Dibrombernsteinsäure in Brommaleinsäure und Bromwasserstoff, für den Zerfall von Monochloressigsäure in Glykolsäure und Salzsäure usw. Derartige Reaktionen nennen wir nach dem Vorgange van't Hoff's unimolekulare; ihr Verlauf erfolgt also stets der Differentialgleichung

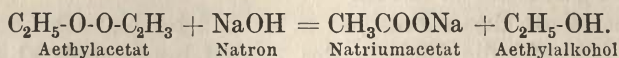
$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

<sup>1)</sup> Gasreaktionen in der chem. Kinetik; Zeitschr. physik. Chem. 29. 147. 295. 315. 429. 665; 30. 113 (1899).

<sup>2)</sup> Études de dynamique chimique. Amsterdam 1884. p. 13 u. 113; deutsche Ausgabe bearbeitet von E. Cohen. Leipzig 1896.

entsprechend. Analog werden wir natürlich Reaktionen, durch deren Fortschritt die Konzentration von  $n$  Molekülgruppen geändert wird, als  $n$ -molekulare bezeichnen.

**Bimolekulare Reaktionen; Verseifung der Ester.** Das klassische Beispiel für den Fall, daß im Reaktionsverlauf die Konzentrationen von zwei Molekülgruppen sich erheblich ändern, bildet die Verseifung der Ester. Bringt man eine Base mit einem Ester in wässriger Lösung zusammen, so bildet sich allmählich der betreffende Alkohol und das Salz aus dem positiven Bestandteil der Base und dem negativen des Esters; die Reaktion verläuft also z. B. nach dem Schema



Sind  $a$  und  $b$  die ursprünglichen Konzentrationen von Base und Ester,  $x$  die nach der Zeit  $t$  umgesetzte Menge, die man durch Titration auf die noch vorhandene Menge Basis leicht und scharf bestimmen kann, so ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblick

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x),$$

oder umgeformt:

$$\frac{dx}{a - b} \left( \frac{1}{b - x} - \frac{1}{a - x} \right) = k dt.$$

Das Integral dieser Gleichung ist

$$-\frac{1}{a - b} \left[ \ln(b - x) - \ln(a - x) \right] = kt + \text{konst.},$$

und da für  $t = 0$  wieder  $x = 0$  ist,

$$-\frac{1}{a - b} (\ln b - \ln a) = \text{konst.},$$

woraus sich durch Subtraktion schließlich ergibt:

$$k = \frac{1}{(a - b)t} \ln \frac{(a - x)b}{(b - x)a}.$$

Zuerst ist die Verseifung vom Standpunkte des Gesetzes der Massenwirkung aus durch Warder<sup>1)</sup>, später eingehender von van't Hoff<sup>2)</sup>, Reicher<sup>3)</sup>, Ostwald<sup>4)</sup>, Arrhenius<sup>5)</sup>, Spohr<sup>6)</sup> u. a. untersucht worden. Es zeigte sich, daß obige Formel sich ausgezeichnet den

<sup>1)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 14. 1361 (1881).

<sup>2)</sup> Études p. 107.

<sup>3)</sup> Lieb. Ann. 128. 257 (1885).

<sup>4)</sup> Journ. prakt. Chem. 35. 112 (1887).

<sup>5)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 1. 110 (1887).

<sup>6)</sup> Ibid. 2. 194 (1888).

mit starken Basen erhaltenen Zahlen anschließt. So ergaben sich bei Einwirkung von Natron, welches in geringem Ueberschuß zugegen war, auf Aethylacetat bei 10° für die daneben stehenden Zeiten (Minuten) folgende basische Titer  $c$  des Reaktionsgemisches:

$t$	$c$	$k$
0	61,95	—
4,89	50,59	2,36
10,37	42,40	2,38
28,18	29,35	2,33
$\infty$	14,92	—

Die unter  $c$  aufgeführten Zahlen bezeichnen die Anzahl Kubikzentimeter einer  $\frac{1}{23,26}$  normalen Säurelösung, deren es zur Neutralisation von 100 ccm des Reaktionsgemisches bedurfte; um obige Zahlen also auf unser übliches Maß der Konzentration, nämlich g-Molekeln pro Liter, zu reduzieren, müssen wir sie mit  $\frac{1}{23,26 \cdot 100}$  multiplizieren.

Es entsprechen nun den in obiger Formel vorkommenden Größen  $a$ ,  $b$  und  $x$  offenbar bzw. der anfängliche Titer 61,95, der anfängliche Titer vermindert um den schließlichen 61,95 — 14,92 = 47,03 und 61,95 —  $c$ ; es wird somit

$$k = \frac{2,303 \cdot 2326}{14,92 \cdot t} \cdot 10^{\frac{10}{\log \frac{c \cdot 47,03}{61,95 (c - 14,92)}}}$$

Der Faktor 2,303 reduziert die Briggschen Logarithmen auf die natürlichen. Die in der dritten Kolonne verzeichneten Werte für  $k$  schwanken nur innerhalb der Versuchsfehler um den Mittelwert. Die Bedeutung der Größe  $k$  ist folgende, entsprechend dem Umstande, daß wir die Zeiten in Minuten und die Konzentration in g-Molekeln pro Liter gezählt haben: sie gibt uns die Anzahl g-Molekeln Ester an, die in einer Minute verseift werden würden, wenn in einem Liter 1 g-Molekel Ester und 1 g-Molekel Natron aufeinander reagierten und man eine Vorrichtung trafe, welche die entstandenen Reaktionsprodukte aus dem Systeme immer wieder entfernte und die umgesetzte Menge des Esters und der Base immer wieder ersetzte.

Wendet man äquivalente Mengen von Ester und Base an, so wird einfacher die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblick

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2$$

und integriert

$$k = \frac{x}{t(a - x)a}$$

Die Frage, wie die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Natur des Esters und der Base variiert, ist systematisch von Reichert untersucht worden. Es ergab sich bei der

1. Verseifung des Essigsäureäthylesters durch verschiedene Basen bei 9,4°:

	<i>k</i>		<i>k</i>
Natron . . . . .	2,307	Strontian . . . . .	2,204
Kali . . . . .	2,298	Baryt . . . . .	2,144
Kalk . . . . .	2,285	Ammoniak . . . . .	0,011

2. Verseifung der Essigsäureester verschiedener Alkohole durch Natron bei 9,4°:

	<i>k</i>		<i>k</i>
Methylalkohol . . . . .	3,493	Isobutylalkohol . . . . .	1,618
Aethylalkohol . . . . .	2,307	Isoamylalkohol . . . . .	1,645
Propylalkohol . . . . .	1,920		

3. Verseifung der Aethylester verschiedener Säuren durch Natron bei 14,4°:

	<i>k</i>		<i>k</i>
Essigsäure . . . . .	3,204	Isobuttersäure . . . . .	1,731
Propionsäure . . . . .	2,816	Isovaleriansäure . . . . .	0,614
Buttersäure . . . . .	1,702	Benzoessäure . . . . .	0,830

Man sieht, daß die starken Basen nahe gleiche, die Ester im großen und ganzen um so geringere Reaktionsgeschwindigkeit besitzen, je größer die Anzahl in ihnen enthaltener Atome ist. Außerdem zeigen die obigen Zahlen bereits, daß die Natur des im Ester enthaltenen Alkohols von geringerem Einfluß ist als die der im Ester enthaltenen Säure; dies Resultat ist bei späteren Versuchen noch augenfälliger hervorgetreten<sup>1)</sup>.

Der Einfluß der Natur der Base ist von Ostwald später in einem weiten Umfange untersucht worden, welcher alle möglichen Abstufungen zwischen Kali und Natron, die am schnellsten, und Ammoniak und Allylamin, die am langsamsten verseifen, antraf und gleichzeitig auf eine merkwürdige Erscheinung stieß. Bei den schwachen Basen versagt nämlich obige Formel durchaus; so fand er bei der Verseifung von Aethylacetat durch Ammoniak den daneben stehenden Zeiten entsprechend folgende (mit den obigen übrigens nicht direkt vergleichbare) Geschwindigkeitskoeffizienten:

<i>t</i>	<i>k</i>
0	—
60	1,64
240	1,04
1470	0,484

welche weit entfernt sind, konstant zu sein. Als Grund hierfür erkannte Ostwald, daß das gebildete Neutralsalz (Ammoniumacetat) außerordentlich stark hemmend auf den Reak-

<sup>1)</sup> Hemptinne, Zeitschr. physik. Chem. 13. 561 (1894); Löwenherz, ibid. 15. 395 (1894).

tionsverlauf einwirkt, wodurch sich die starke Verlangsamung der Verseifung erklärt. Als nämlich bei sonst unveränderter Versuchsanordnung eine dem angewandten Ammoniak äquivalente Menge von Ammoniumacetat von Anfang an zugegen war, wurden die Werte gefunden:

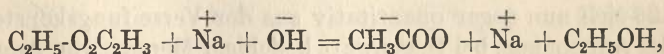
$t$	$k$
0	—
994	0,138
6874	0,120
15404	0,119

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also infolge des Zusatzes erheblich kleiner, gleichzeitig der Geschwindigkeitskoeffizient aber viel besser konstant geworden; letzteres erklärt sich daraus, daß die Konzentration des Ammoniumacetats nunmehr während der Reaktion relativ sich bedeutend weniger ändert.

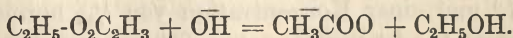
Diese merkwürdige Beeinflussung, welche die Gegenwart von Neutralsalzen ausübt, ist bald darauf von Arrhenius untersucht worden, der auf Grund eines umfangreichen Materials zu folgenden Sätzen gelangte: 1. Die Verseifungsgeschwindigkeit starker Basen wird bei großer Verdünnung durch die Gegenwart äquivalenter Mengen von Neutralsalzen nur unwesentlich (um weniger als 1 %) geändert. 2. Die Verseifungsgeschwindigkeit von Ammoniak wird durch die Gegenwart von Ammoniumsalzen außerordentlich stark heruntergedrückt, und zwar wirken äquivalente Mengen der verschiedenen Salze sehr nahe gleich stark. Der Geschwindigkeitskoeffizient  $k$  läßt sich bei der Einwirkung von  $\frac{1}{40}$  normalem Ammoniak auf die äquivalente Menge Aethylacetat in seiner Abhängigkeit von der Menge  $S$  eines beliebigen Ammoniumsalzes einer einbasischen Säure, die zugegen ist, durch folgende, für 24,7° gültige (rein empirische) Formel ausdrücken:

$$k = \frac{0,1561}{1 + 1241 S - 11413 S^2}.$$

**Theorie der Verseifung.** Die eben dargelegten, anfänglich unerklärlichen Verhältnisse lassen sich nun als eine notwendige Folge des Gesetzes der Massenwirkung unter Hinzuziehung der Theorie der elektrolitischen Dissoziation nachweisen. Betrachten wir den Verseifungsvorgang im Lichte dieser Theorie, so besteht er in der Einwirkung der Hydroxylionen auf das Estermolekül im Sinne der Gleichung



oder einfacher



Der positive Bestandteil der Base spielt also eine ganz indifferente Rolle<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Dementsprechend ist die Verseifung durch Baryumhydroxyd nicht etwa eine trimolekulare Reaktion ( $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{-O}_2\text{C}_2\text{H}_3 = \dots$ ), sondern im Sinne obiger Gleichungen bimolekular ( $\overset{-}{\text{OH}} + \text{C}_2\text{H}_5\text{-O}_2\text{C}_2\text{H}_3 = \dots$ ).

Basen vom gleichen Dissoziationszustande müssen hiernach gleich stark auf den Ester einwirken, was in der Tat bei Kali und Natron der Fall ist, und um so schwächer, je weniger die Basis elektrolytisch dissoziiert ist, wie in der Tat z. B. das nur zu sehr geringem Teile in die Ionen gespaltene Ammoniak oder richtiger Ammoniumhydroxyd auch relativ träge verseifend wirkt, und wie es die Untersuchungen Ostwalds überhaupt schlagend bestätigen.

Als aktive Masse ist hier also dem Mechanismus der Reaktion entsprechend, falls allein die Hydroxylionen mit merklicher Geschwindigkeit reagieren, nicht die undissoziierte Basis, sondern nur die dissoziierte Menge der Basis einzuführen. Bezeichnen wir mit  $\alpha$  den Dissoziationsgrad, so ist die früher benutzte Formel in

$$\frac{dx}{dt} = k' \alpha (a - x) (b - x)$$

zu korrigieren. Der Dissoziationsgrad der Basis ist nun gegeben durch ihre Dissoziationskonstante, Konzentration und die Menge von aus ihr gebildetem Neutralsalz, die zugegen ist. Bei den starken Basen, die nahe ebenso weit dissoziiert sind, wie das bei der Reaktion entstehende Neutralsalz, bleibt  $\alpha$  während des Reaktionsverlaufes konstant; denn in einem Gemisch zweier gleichioniger, gleich dissoziierter Elektrolyte ist die Dissoziation bei gleicher Gesamtkonzentration unabhängig vom Mengenverhältnis (S. 586) und letztere bleibt ja während der Reaktion konstant. Wenn wir also  $k'\alpha = k$  setzen, so nimmt die obige Gleichung wieder die ursprüngliche Form an, die mit der Erfahrung übereinstimmt.

Ganz anders hingegen muß sich eine Basis verhalten, deren Dissoziationsgrad von dem des entstandenen Neutralsalzes sehr verschieden, d. h. viel schwächer ist, wie es bei Ammoniak und Ammoniumacetat der Fall ist. Dann wird infolge davon, daß während der Reaktion eine relativ große Anzahl Ammoniumionen entsteht, der Dissoziationszustand der Basis im Verlaufe der Reaktion sehr stark zurückgedrängt werden und demgemäß die Verseifungsgeschwindigkeit viel schneller abnehmen müssen, als es der Konzentrationsverminderung während der Reaktion entspricht, wie es tatsächlich oben gefunden worden ist; ebenso erklärt sich die hemmende Wirkung anfänglichen Zusatzes von Ammoniumacetat.

Es läßt sich nun sogar quantitativ aus der Verseifungskonstante von Kali die des Ammoniaks bei Gegenwart beliebiger Mengen von Ammoniumsalz in folgender Weise berechnen<sup>1)</sup>. Die Verseifungskonstante des Kali beträgt bei 24,7° und einer Konzentration von  $\frac{1}{40}$  normal 6,41 in dem früheren Maßsystem (sie ist übrigens, wie Theorie und Versuch lehrt, von der Konzentration fast unabhängig); die des Ammoniaks bei der gleichen Konzentration, mit oder ohne Gegenwart von Ammoniumsalzen, muß nach der Theorie um so viel kleiner sein, als es unter den betreffenden Um-

<sup>1)</sup> Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. 2. 284 (1888).

ständen weniger dissoziiert ist wie Kali, von dem nach seinem Leitungsvermögen 97,2 % in die Ionen gespalten sind. Nun beträgt, ebenfalls aus dem Leitungsvermögen berechnet, der Dissoziationsgrad von  $\frac{1}{40}$  normalem Ammoniak 2,69 %, und bei Gegenwart der Menge  $S$  eines binären Ammoniumsalses, welches wir ohne merkliche Fehler bei den großen Verdünnungen, um die es sich hier handelt, als völlig dissoziiert ansehen können, berechnet er sich aus folgenden Gleichungen, die sich durch zweimalige Anwendung der Dissoziationsisotherme, einmal auf das reine, sodann auf das mit Ammoniumsals versetzte Ammoniak ergeben,

$$\left(\frac{0,0269}{40}\right)^2 = K \frac{1 - 0,0269}{40}$$

$$\frac{\alpha}{40} \left(\frac{\alpha}{40} + S\right) = K \frac{1 - \alpha}{40};$$

darin bedeutet  $\alpha$  den gesuchten Dissoziationsgrad und  $K$  die Dissoziationskonstante des Ammoniaks. Wir erhalten also die Verseifungsgeschwindigkeit  $k$  bei Gegenwart der Neutralsalzmenge  $S$  gleich

$$k = \frac{\alpha}{0,972} 6,41$$

und für reines Ammoniak

$$k = \frac{0,0269}{0,972} 6,41 = 0,177.$$

In folgender Tabelle befinden sich nun einerseits die in der angegebenen Weise, andererseits die nach der von Arrhenius empirisch ermittelten Formel (S. 635) berechneten  $k$ -Werte, welche letzteren als der unmittelbare Ausdruck der direkten Beobachtung anzusehen sind.

$S$	$\alpha$	$k$ ber.	$k$ beob.
0	2,69 %	0,177	0,156
0,00125	1,21	0,080	0,062
0,0050	0,71	0,047	0,039
0,0175	0,118	0,0078	0,0081
0,0250	0,082	0,0054	0,0062
0,0500	0,042	0,0028	0,0033

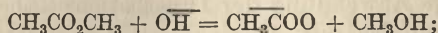
Wenn man bedenkt, daß der Berechnung der so sehr viel größere Wert des Verseifungskoeffizienten von Kali zugrunde liegt, so ist die Uebereinstimmung der beiden letzten Kolonnen in der Tat sehr bemerkenswert.

Die Messung der Verseifungsgeschwindigkeit gelöster Ester ist demgemäß ein Mittel zur Bestimmung der Mengen von Hydroxylionen, die in einer Lösung vorhanden sind. Von diesem Mittel machte Shields (S. 602) Gebrauch zur Bestimmung der Hydrolyse der Salze starker Basen. — Wie E. Koelichen zeigte, wird auch die Kondensation von Aceton zu Diacetonalkohol in wässriger Lösung



durch Hydroxylionen beschleunigt und es kann daher die messende Verfolgung dieser Reaktion ebenfalls als Mittel zu ihrer Bestimmung dienen (Zeitschr. physik. Chem. 33. 129 [1900]).

Außerst bemerkenswerte Ergebnisse hat die Untersuchung von Wijs (S. 590) geliefert, der die Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat durch reines Wasser bestimmte. Dieser Vorgang verläuft offenbar folgendermaßen. Denkt man sich den Ester in reines Wasser gebracht, so wird infolge der verseifenden Wirkung der Hydroxylionen Essigsäure und Methylalkohol gebildet werden:



es wird also die Zahl der Hydroxylionen abnehmen und die der Wasserstoffionen wachsen. Nun besitzen aber auch die Wasserstoffionen die Fähigkeit der Verseifung (S. 630), wenn auch in bedeutend geringerem Maße als die Hydroxylionen; der Vergleich der Verseifungsgeschwindigkeit durch Säuren und Alkalien lehrt nämlich, daß jene ungefähr 1400mal so langsam verseifen wie letztere. Somit führen diese Erwägungen zu dem Resultate, daß anfänglich die Verseifungsgeschwindigkeit von in reinem Wasser gelöstem Methylacetat wegen Abnahme der Hydroxylionen schnell abnehmen muß, daß sie später aber, nachdem viel Essigsäure gebildet und das Wasser demgemäß stark sauer geworden ist, wieder ansteigen wird, weil die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen dann einen großen Betrag erreicht. Es muß also ein Minimum der Verseifungsgeschwindigkeit geben, dessen Lage folgende Rechnung ergibt.

Denken wir uns den Versuch so geleitet, daß die Konzentration des Esters konstant erhalten wird, so beträgt die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = k_1[\text{OH}] + k_2[\text{H}], \quad \dots \dots \dots (1)$$

worin  $k_1$  und  $k_2$  die Geschwindigkeitskoeffizienten der Verseifung durch Hydroxyl- bzw. Wasserstoffionen bedeuten, und zwar für die betreffende konstant erhaltene Konzentration des Esters.

Die Gleichung (S. 589)

$$[\text{H}][\text{OH}] = c_0^2$$

liefert differenziert

$$[\text{H}] \frac{d[\text{OH}]}{dt} + [\text{OH}] \frac{d[\text{H}]}{dt} = 0. \quad \dots \dots \dots (2)$$

Um die Lage des Minimums zu finden, haben wir Gleichung (1) nochmals nach  $t$  zu differenzieren und gleich Null zu setzen:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = k_1 \frac{d[\text{OH}]}{dt} + k_2 \frac{d[\text{H}]}{dt} = 0. \quad \dots \dots \dots (3)$$

Gleichung (3) ist aber erfüllt, wie der Vergleich mit (2) lehrt, wenn

$$[\text{H}] : [\text{OH}] = k_1 : k_2$$

ist, wodurch die Lage des Minimums bestimmt ist; da Hydroxylionen 1400mal schneller verseifen als Wasserstoffionen, so muß es in dem Zeitpunkte eintreten, wenn die Konzentration der Wasserstoffionen 1400mal so groß geworden ist als die der Hydroxylionen; auch läßt sich leicht berechnen, daß die Minimumsgeschwindigkeit 18,6mal kleiner ist als die Anfangsgeschwindigkeit.

Zur experimentellen Prüfung dieser Verhältnisse wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit des Esters durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit messend verfolgt; tatsächlich zeigte sich im Sinne der Theorie, daß die Reaktionsgeschwindigkeit anfänglich abnahm, ein Minimum erreichte, um dann wieder anzusteigen. — Für die Berechnung der elektrolytischen Dissoziation des Wassers ist gerade das Gebiet der Minimumgeschwindigkeit am günstigsten, weil sich hier die Konzentration der

H-Ionen direkt aus der Leitfähigkeit messen und die der OH-Ionen sicher berechnen läßt; so sind die S. 590 angegebenen Werte gefunden, indem aus der tatsächlich beobachteten Geschwindigkeit die Konzentrationen der Wasserstoff- und Hydroxylionen berechnet wurden. — Die oben eingeführte Bedingung, daß die Konzentration des Esters konstant bleibt, ist dadurch von selbst erfüllt, daß die in dem untersuchten Anfangstadium der Reaktion umgesetzten Mengen des Esters nur einen minimalen Prozentsatz seiner Gesamtmenge ausmachen.

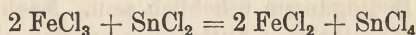
**Tri- und höhermolekulare Reaktionen.** Wenn die drei Molekulgattungen, die bei einer trimolekularen Reaktion aus dem Systeme verschwinden, in äquivalenten Verhältnissen zugegen sind, so ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$$

oder mit Berücksichtigung, daß für  $t = 0$  auch  $x = 0$ :

$$k = \frac{1}{t} \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2}.$$

Beispiele für diesen Fall sind erst ziemlich spät, u. a. in der Einwirkung von Eisenchlorid auf Zinnchlorür



von A. A. Noyes<sup>1)</sup>, gefunden worden. Es erwies sich als nützlich, um sekundäre Störungen zu vermeiden, etwas von den Reaktionsprodukten (Zinnchlorid und Eisenchlorür) hinzuzusetzen.

0,025 — norm. SnCl<sub>2</sub>.                      0,025 — norm. FeCl<sub>3</sub>.  
0,025 — norm. SnCl<sub>4</sub>.                      0,025 — norm. FeCl<sub>2</sub>.

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>a</i> — <i>x</i>	<i>k</i>
2,5	0,00351	0,02149	113
3	0,00388	0,02112	107
6	0,00663	0,01837	114
11	0,00946	0,01554	116
15	0,01106	0,01394	118
18	0,01187	0,01313	117
30	0,01440	0,01060	122
60	0,01716	0,00784	122

Ebenso ist nach A. A. Noyes und R. S. Watson<sup>2)</sup> die Reduktion von Kaliumchlorat durch Eisenchlorür in saurer Lösung eine trimolekulare Reaktion; dasselbe gilt für die Reduktion von Silbersalzen durch Natriumformiat<sup>3)</sup>.

Ferner ist es W. Judson und J. W. Walker<sup>4)</sup> gelungen, auch für eine quadrimolekulare Reaktion ein gutes Beispiel in der Einwirkung

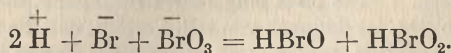
<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 16. 546 (1895).

<sup>2)</sup> Ibid. 22. 210 (1897).

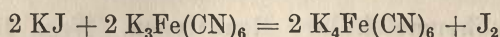
<sup>3)</sup> A. A. Noyes und G. Cottle, ibid. 27. 579 (1898).

<sup>4)</sup> Journ. chem. soc. 1898, S. 410.

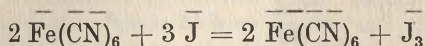
von Bromsäure auf Bromwasserstoff aufzufinden; wahrscheinlich verläuft sie (vgl. auch den Abschnitt w. u. „Komplikationen des Reaktionsverlaufes“) nach der Formel



Schließlich verläuft nach *Donnan* und *Rossignol*<sup>1)</sup> die Reaktion



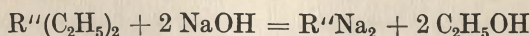
in neutralen Lösungen *quinqumolekular*, indem wahrscheinlich der für den Fortschritt dieses Prozesses maßgebende Vorgang durch die Formel



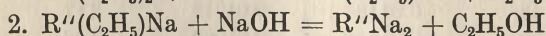
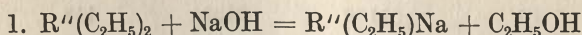
gegeben ist.

Daß übrigens trimolekulare Reaktionen und noch viel mehr solche höherer Ordnung sehr selten sind, erklärt sich sehr gut aus den S. 515 ff. angestellten kinetischen Betrachtungen<sup>2)</sup>; die Wahrscheinlichkeit des gleichzeitigen Zusammentreffens mehrerer Moleküle ist ungeheuer klein, die Geschwindigkeiten polymolekularer Reaktionen können daher nur unter ganz außergewöhnlichen Bedingungen erheblich sein. Nach dieser von der Erfahrung vollkommen bestätigten Auffassung werden also häufig scheinbar hochmolekulare Reaktionen in Wirklichkeit auf dem Wege einfacherer (uni-, bi-, schon sehr selten trimolekularer) Zwischenreaktionen, d. h. stufenweise, sich abspielen.

Hierfür hat eine Untersuchung von *O. Knoblauch*<sup>3)</sup> über die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester mehrbasischer Säuren ein schönes Beispiel erbracht. Bezeichnen wir mit *R''* das Radikal einer zweibasischen Säure, so wird ihr Aethylester durch Natronlauge nach der Gleichung



verseift; es zeigte sich aber bei Untersuchung des Reaktionsverlaufs, daß es sich hier keineswegs um eine trimolekulare Reaktion handelt, daß vielmehr der Vorgang in den beiden Stufen



sich abspielt, es sich somit um zwei nacheinander erfolgende bimolekulare Reaktionen handelt. Bei der rechnerischen Behandlung des Vorgangs ist dementsprechend auf die letzten beiden Gleichungen das Massenwirkungsgesetz anzuwenden, d. h. es ist für jede der beiden obigen so gut wie vollständig verlaufenden Reaktionen eine besondere Geschwindigkeitskonstante einzuführen.

Bei dieser Gelegenheit sei auf einen prinzipiellen Unterschied zwischen den Formeln der chemischen Statik und denjenigen der chemischen Kinetik

<sup>1)</sup> Trans. chem. soc. **83**. 703 (1903).

<sup>2)</sup> Vgl. auch *v a n't Hoff*, Chemische Dynamik, S. 197. Braunschweig 1898.

<sup>3)</sup> Zeitschr. physik. Chem. **26**. 96 (1898).

aufmerksam gemacht; nur die letzteren können über den Mechanismus der Reaktion Aufschluß geben, während die Formeln der chemischen Statik ganz unabhängig davon sind, auf welchem der verschiedenen möglichen Wege das Gleichgewicht sich hergestellt hat. Man überzeugt sich z. B. leicht, daß die Formeln für das Gleichgewicht der oben besprochenen Reaktion dieselben sind, gleichgültig, ob der Ester der mehrbasischen Säure sich direkt oder stufenweise gebildet hat, während der Reaktionsverlauf in diesen beiden Fällen ganz verschieden sein muß.

**Verlauf und Mechanismus einer Reaktion.** Im vorhergehenden sahen wir, daß je nach der Zahl von Molekülgruppen, die in dem betrachteten homogenen System im Verlaufe der Reaktion eine erhebliche Aenderung erleiden, letzterer charakteristisch verschieden ist; es lehrt dies deutlich die Nebeneinanderstellung der Formeln, die bei äquivalenter Menge der reagierenden Bestandteile zur Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten dienen; er ist nämlich

für unimolekulare Reaktionen durch den Ausdruck		$\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$
„ bimolekulare	„ „ „ „	$\frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$
„ trimolekulare	„ „ „ „	$\frac{1}{t} \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2}$ usw.

gegeben, und die Ausdrücke sind unter sich so verschieden, daß, wenn der Verlauf der Reaktion bei Anwendung einer der obigen Formeln einen konstanten Geschwindigkeitskoeffizienten liefert, dies bei Anwendung eines der anderen Ausdrücke durchaus nicht der Fall ist. Man erkennt dies auch deutlich aus folgendem: wenn wir  $x$  gleich  $\frac{a}{2}$  setzen, d. h. die Zeit berechnen, deren es zur Umwandlung der halben des Umsatzes fähigen Substanzmenge bedarf, so ergibt sich diese im ersten Falle unabhängig von der ursprünglich angewendeten Konzentration  $a$ , im zweiten Falle ist sie derselben umgekehrt, im dritten Falle dem Quadrate derselben und allgemein bei einer  $n$ -molekularen Reaktion der  $(n-1)$ ten Potenz derselben umgekehrt proportional. Also kann man die Frage, wieviel Molekülgruppen an der Reaktion teilnehmen, einfach in der Weise entscheiden, daß man von einem äquivalenten Mengenverhältnis der reagierenden Substanzen ausgeht und in zwei Versuchen, in denen die Konzentration variiert wird, die zum Aufbrauch der Hälfte von reaktionsfähiger Substanz erforderliche Zeit ermittelt.

Das Verdienst, auf die Möglichkeit hingewiesen zu haben, aus dem Reaktionsverlauf einen Einblick in den Mechanismus der Reaktion zu erlangen, gebührt v a n't H o f f, der in seiner berühmten, im vorhergehenden wiederholt zitierten Schrift „Études de dynamique chimique“ (1884) bereits einige Anwendungen davon gemacht hat.

Wie v a n't H o f f<sup>1)</sup> hervorhebt, beweist der Verlauf einer unimole-

<sup>1)</sup> Chem. Dynamik, S. 187. Braunschweig 1898.

kularen Reaktion in einem gasförmigen System, daß nicht alle Moleküle eines Gases sich im selben Zustande befinden; denn sonst würden sie offenbar gar nicht oder alle gleichzeitig zerfallen. Es spricht das Vorkommen aller Abstufungen der Reaktionsgeschwindigkeit sehr zugunsten der kinetischen Betrachtungen, speziell der *Maxwell'schen* Anschauung (S. 219), wonach die Temperaturen der einzelnen Gasmoleküle um einen Mittelwert schwanken.

Häufig verläuft eine Reaktion zu Beginn einfach und glatt und wird erst im weiteren Verlaufe, nachdem die entstandene Menge der Reaktionsprodukte einen merklichen Betrag erreicht hat, durch Nebenreaktionen gestört. In diesem Falle kann man aus der Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der anfänglichen Konzentration der reagierenden Substanzen einen Schluß auf die Molekülzahl dieser letzteren ziehen. Bei äquivalenter Konzentration  $c$  der reagierenden Bestandteile ist nämlich die Anfangsgeschwindigkeit

$$v = k c^n,$$

wenn  $n$  Moleküle miteinander reagieren; beobachtet man nun die Anfangsgeschwindigkeit  $v_1$  und  $v_2$  bei zwei verschiedenen Konzentrationen  $c_1$  und  $c_2$ , so wird

$$n = \frac{\ln v_1 - \ln v_2}{\ln c_1 - \ln c_2}.$$

Man kann, da die Anfangsgeschwindigkeit schwierig direkt zu ermitteln ist, allerdings auf diesem Wege nur angenäherte Resultate erhalten, die jedoch, da  $n$  in allen Fällen eine ganze Zahl darstellt, meistens zur Entscheidung ausreichen werden. So fand *van't Hoff*<sup>1)</sup> in der Einwirkung von Brom auf Fumarsäure in verdünnter wässriger Lösung eine Reaktion, die nur in ihrem Anfangsstadium glatt auf zur Bildung von Dibrombernsteinsäure führt,

$$n = 1,87 \text{ (anstatt 2),}$$

ein Wert, der dem erwarteten genügend nahe kommt.

Weitere Anwendungen dieser wichtigen Methode finden sich bei *van't Hoff* (Chem. Dynamik, S. 193), *Nernst* und *Hohmann* (Zeitschr. physik. Chem. 11. 375 [1893]), *A. A. Noyes* (ibid. 18. 118 [1895]). — In praxi verfährt man übrigens, wie ich in der oben erwähnten Arbeit mit *Hohmann* gezeigt habe, genauer so, daß man für das Anfangsstadium die Ausdrücke

$$\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}, \quad \frac{1}{t} \frac{x}{a-x}, \quad \frac{1}{t} \frac{x(2a-x)}{(a-x)^2}, \text{ usw.}$$

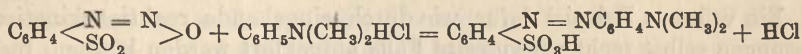
berechnet, und zusieht, ob sie vom Volum des Reaktionsgemisches unabhängig oder umgekehrt proportional der ersten Potenz oder umgekehrt proportional der zweiten Potenz usw. sind.

Nach dem früher wiederholt Betonten bedarf es wohl kaum noch eines besonderen Hinweises, daß man auf keinem der angedeuteten Wege

1) Études p. 89.

zu einem Aufschluß über die Frage gelangt, ob sich eine im großen Ueber-  
schuß zugegen befindliche Molekülgattung, z. B. das Lösungsmittel, an der  
fraglichen Reaktion beteiligt oder nicht; es liegt hier der Fall ähnlich  
wie früher (S. 541), als wir konstatierten, daß Hydratisierung gelöster Sub-  
stanzen ohne Einfluß auf ihre Gefrierpunktserniedrigungen ist.

**Anwendung der chemischen Kinetik zur Ermittlung des Ver-  
laufs chemischer Reaktionen.** Eine derartige Anwendung haben wir  
bereits oben S. 641 kennen gelernt; besonders von Heinrich Gold-  
schmidt und seinen Schülern wurde dies Prinzip benutzt. Als Beispiel  
sei eine Untersuchung von Goldschmidt und Merz<sup>1)</sup> über die  
Bildung der Azofarbstoffe etwas ausführlicher erörtert. Diazobenzol-  
sulfosäure und salzsaures Dimethylanilin vereinigen sich mit meßbarer  
Geschwindigkeit zu Methylorange nach der Bruttogleichung



und die genannte Arbeit entscheidet die Frage, welche der drei möglichen  
Formen des salzsauren Dimethylanilins die wirklich reagierende sei. Die  
drei Formen sind

1. das Kation  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}^+$ ;
2. das undissoziierte Salz  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$ ;
3. das hydrolytisch abgespaltene freie Amin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

Aus dem Massenwirkungsgesetz läßt sich für jede Form ihre Kon-  
zentration als Funktion der analytisch feststellbaren Gesamtmenge des  
Amins ermitteln. Ihr muß die Geschwindigkeit des Umsatzes proportional  
sein und deswegen im Falle 1 (da weitgehende elektrolytische Dissoziation  
vorliegt) ziemlich genau proportional der Gesamtkonzentration — etwas  
verringert durch überschüssige, die Dissoziation zurückdrängende Salz-  
säure —; im zweiten Fall analog, nur etwas erhöht durch Salzsäurezusatz.  
Keine dieser Folgerungen wurde durch den Versuch bestätigt. Berechnet  
man dagegen die Geschwindigkeit unter der Annahme 3, so erhält man

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) \cdot \xi,$$

wo  $(a - x)$  die Konzentration der Diazosäure,  $\xi$  die des hydrolytisch ab-  
gespaltenen Amins ist. Diese letztere ergibt sich, da

$$\frac{\text{freie Base} \times \text{freie Säure}}{\text{Salz} \times \text{Wasser}} = \text{konst.}, \text{ zu}$$

$$\frac{\xi \cdot (\xi + b + x)}{a - \xi - x} = K,$$

wo  $b$  die etwa zugesetzte überschüssige Salzsäure bedeutet, und  $a$  die an-  
fängliche Konzentration des Amins. Nun ist  $\xi$  klein gegen  $a$  und  $x$ , daher:

<sup>1)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 30. 670 (1897).

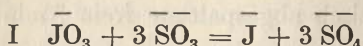
$$\frac{\xi \cdot (b + x)}{a - x} = K \text{ und damit}$$

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot K \cdot \frac{(a - x)^2}{b + x}.$$

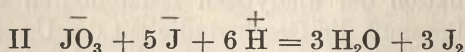
Diese Gleichung wurde durch die Messungen exakt bestätigt: Salzsäurezusatz ( $b$ ) hemmt die Reaktion, der prozentische Umsatz ist (wie bei einer Reaktion der ersten Ordnung) unabhängig von der Konzentration, und auch zahlenmäßig stimmen die Werte von  $kK$  befriedigend miteinander überein, wie folgende Tabelle zeigt.

$a = 0,0282$	$b = 0,0282$	$kK = 0,0056$
0,0282	0,0564	0,0058
0,0282	0,0846	0,0055
0,0200	0,0200	0,0050
0,0350	0,0350	0,0058

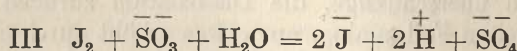
Ein weiteres Beispiel dafür, wie durch eingehende reaktionskinetische Messungen selbst recht verwickelte Fälle aufgeklärt werden können, bietet eine Arbeit von J. Eggert<sup>1)</sup> über die Landolt-Reaktion. Mischt man verdünnte Lösungen von schwefliger Säure und Jodsäure, so tritt, wie Landolt<sup>2)</sup> fand, die Jodabscheidung erst nach einer gewissen, genau meßbaren Zeit ein; die Färbung der Lösung erfolgt, besonders wenn anfänglich etwas Stärkelösung zugesetzt ist, außerordentlich plötzlich. Landolt erklärte dies dadurch, daß zunächst die Reaktion



erfolgt, sodann bildet sich nach der Gleichung



freies Jod, das aber, solange noch schweflige Säure vorhanden ist, durch die Reaktion



sofort verbraucht wird. Die Färbung der Lösung verrät also den Augenblick, in welchem die schweflige Säure verbraucht ist.

Behufs kinetischer Deutung des beschriebenen Prozesses setzt Eggert für die Bildungsgeschwindigkeit der Jodionen (bei großem Ueberschuß von Jodsäure)

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2x;$$

hierin bedeutet  $a$  die Anfangskonzentration von  $\bar{\bar{\text{S}}}\text{O}_3$  und  $x$  die der jeweilig herrschenden Jodionenkonzentration äquivalente verbrauchte Menge von schwefliger Säure. Der erste Summand entspricht der Gleichung I, der zweite den Gleichungen II + III, die addiert die Gleichung I stöchiometrisch ergeben; die dritte Reaktion erfolgt übrigens praktisch momentan. Die Integration liefert

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 23. 8 (1917).

<sup>2)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 19. 1317 (1886); 20. 745 (1887).

$$t = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \left( 1 + \frac{(k_2 - k_1) x}{k_1 a} \right).$$

Der Zeitpunkt der Jodabscheidung entspricht dem Augenblick, in welchem das Reduktionsmittel verbraucht, also

$$x = a$$

geworden ist, so daß sich für die bei L a n d o l t s Versuch gemessene Zeit

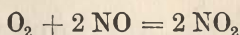
$$t_1 = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

ergibt. Dieselbe ist also 1. von der Konzentration der schwefligen Säure unabhängig; 2. der Jodatkonzentration, der  $k_1$  und  $k_2$  einzeln proportional sind, umgekehrt proportional. Die vorstehenden Gleichungen und Schlußfolgerungen ließen sich sämtlich quantitativ bestätigen;  $k_1$  und  $k_2$  können gesondert bestimmt werden.

Hiernach ist die L a n d o l t - Reaktion als ein Fall von Autokatalyse zu betrachten, indem die gebildeten Jodionen katalytisch beschleunigen, dadurch daß sie im Sinne der Gleichungen II und III als Ueberträger negativer Ladungen wirken. Es liegt also hier zugleich ein vollkommen aufgekklärter Fall von Katalyse vor.

Als für die chemische Kinetik sehr instruktiver Vorlesungsversuch kann L a n d o l t s Reaktion etwa in folgender Weise dienen. Man benutzt eine Jodsäurelösung von 1 g pro Liter und eine Lösung von schwefliger Säure, die durch 80fache Verdünnung einer gesättigten Lösung hergestellt ist. Bei konstant erhaltener Temperatur gießt man je 100 ccm beider Lösungen unter Zusatz von einigen Tropfen Stärkelösung einige Male zusammen und zeigt die genau konstante Zeitdauer bis zur Blaufärbung. — Erwärmt man die Jodsäurelösung um etwa 20°, so daß nach dem Zusammengießen etwa 10° Temperatursteigerung gegen vorher vorhanden ist, so sinkt die Zeit etwa auf die Hälfte. — Zusatz von 20 ccm 0,1 n. HCl wirkt etwa ebenso. — So lassen sich durch diese rasch auszuführenden und sehr anregenden Versuche Gesetzmäßigkeit des Ablaufs chemischer Prozesse, großer Temperatureinfluß und katalytische Beschleunigung der Wasserstoffionen demonstrieren (letztere ist übrigens ihrem Wesen nach noch dunkel).

Schließlich sei noch auf eine Arbeit von M. B o d e n s t e i n<sup>1)</sup> verwiesen, der den Nachweis erbrachte, daß die im Gaszustande bei Zimmertemperatur bekanntlich rasch erfolgende Reaktion



genau trimolekular verläuft, daß also früher vermutete Störungen durch intermediär in geringen Mengen gebildetes  $\text{N}_2\text{O}_3$  nicht vorhanden sind.

**Verlauf unvollständiger Reaktionen.** Es seien nun schließlich noch dem allgemeinen Falle einige Worte gewidmet, daß eine Reaktion haltmacht, bevor der weitaus größte Teil des möglichen Umsatzes erfolgt ist. Dies findet statt bei der Esterbildung (S. 529); mischt man z. B. ein Mol Alkohol und ein Mol Essigsäure, so gelangt die gegenseitige Einwirkung zum Stillstande, nachdem  $\frac{2}{3}$  der in maximo möglichen Ester-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 1918, S. 183.



menge sich gebildet hat. Die Reaktionsgeschwindigkeit zur Zeit  $t$ , wo die gebildete Estermenge  $x$  beträgt, ist hier gegeben durch die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^2 - k'x^2,$$

worin  $k$  und  $k'$  die Geschwindigkeitskonstanten der beiden entgegengesetzten Reaktionen bedeuten. Führen wir in obige Gleichung den aus dem Gleichgewichtszustande des Systems ermittelten Wert des Verhältnisses beider

$$\frac{k}{k'} = 4$$

ein, so ergibt sich durch Integration<sup>1)</sup>:

$$\frac{4}{3} (k - k') = \frac{1}{t} \log \frac{2-x}{2-3x}.$$

Die Geschwindigkeit der Esterbildung unter den obigen Bedingungen ist von Berthelot und Péan de St. Gilles bei Zimmertemperatur gemessen worden.

$t$	$x$ beob.	$x$ ber.
0 Tage	0,000	0,000
10 „	0,087	0,054
19 „	0,121	0,098
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
$\infty$ „	0,677	0,667

Die in der dritten Kolonne berechneten Werte<sup>2)</sup> von  $x$  folgen aus der theoretischen Formel, wenn man darin

$$\frac{4}{3} (k - k') = 0,00575$$

annimmt. Außer zu Beginn des Versuches, wo störende Nebenwirkungen vorhanden zu sein schienen, ist die Uebereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung durchaus gut. Wir werden am Schlusse des Kapitels noch einmal auf diese Rechnung zurückkommen.

<sup>1)</sup> Bezüglich der Ausführung solcher Rechnungen vgl. z. B. Nernst und Schönflies, Einführung in die math. Behandl. der Naturwissenschaften. 9. Aufl. S. 160 ff. München 1919.

<sup>2)</sup> Guldberg und Waage, Journ. prakt. Chem. [2] 19. 69 (1879); Ostwalds Klassiker Nr. 104.

Setzt man zu einer konzentrierten Lösung von Wasser in Alkohol eine kleine Menge Säure, so kann man die Konzentration des Wassers und des Alkohols als konstant ansehen, und es folgt demgemäß für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2x, \quad \dots \quad (1)$$

wenn  $a$  die zugesetzte Säuremenge,  $x$  die zur Zeit  $t$  gebildete Estermenge bedeutet. Dieselbe Gleichung gilt natürlich, wenn man zum Alkohol-Wasser-Gemisch eine kleine Menge Ester zusetzt, und unter  $a$  die zugesetzte, unter  $x$  die zur Zeit  $t$  zersetzte Estermenge versteht; nur geht dann die Reaktion in entgegengesetzter Richtung vor sich. Führen wir in vorstehende Gleichung die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

ein und integrieren, so wird

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{K a}{K a - (1 + K)x} \quad \dots \quad (2)$$

Die Gültigkeit dieser Gleichung ist durch eine große Anzahl Versuche von W. K i s t i a k o w s k y<sup>1)</sup> geprüft und insbesondere auch der wichtige Nachweis erbracht worden, daß man für  $k_1 + k_2$  dieselben Werte erhält, gleichgültig, ob man sie aus der Bildung oder aus dem Zerfalle des Esters bestimmt.

Ein weiteres Beispiel für einen unvollständigen Reaktionsverlauf wurde von P. H e n r y<sup>2)</sup> bei der Untersuchung der Umwandlung von Oxybuttersäure in Laktone gefunden; da zur Beschleunigung des Vorganges reichlich Wasserstoffionen (in Gestalt von Salzsäure) zugesetzt wurden, so kann man die schwache Oxybuttersäure als gänzlich undissoziiert ansehen, und für den Reaktionsverlauf folgen sofort die Gleichungen (1) und (2).

Bei der Ausführung des Versuchs betrug die anfängliche Konzentration der Säure  $\frac{1}{5,65}$  g-Aequivalent im Liter; ein abpipettiertes Volum verbrauchte 18,23 ccm einer Barytlösung, abzüglich der zugesetzten Salzsäure. Nach längerer Zeit betrug der Titer konstant 4,95 (entsprechend  $x = 18,23 - 4,95$ )

$$K = \frac{x}{a - x} = \frac{13,28}{18,23 - 13,28} = 2,68$$

und die bei 25° ausgeführte Versuchsreihe ergab:

<sup>1)</sup> Wied. Beibl. 1891, S. 295; Chemische Umwandlung in homogenen Gebilden. Petersburg 1895. Vgl. auch O. K n o b l a u c h, Zeitschr. physik. Chem. 22. 268 (1897).

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 10. 96 (1892).

$t$	$x$	$\frac{k_1 + k_2}{2,303}$
21	2,39	0,0411
50	4,98	0,0408
80	7,14	0,0444
120	8,88	0,0400
220	11,56	0,0404
320	12,57	0,0398
47 Stund.	13,28	—

Die Werte von  $t$  bedeuten Minuten, diejenigen von  $x$  sind die in Kubikzentimetern der Barytlösung ausgedrückten Mengen gebildeten Laktos;  $a$  beträgt in gleichem Maße 18,23. Die Konstanz des nach obiger Gleichung berechneten Wertes von  $k_1 + k_2$  ist befriedigend.

Wie K ü s t e r<sup>1)</sup> gezeigt hat, gilt bei der wechselseitigen Umwandlung der beiden Hexachlorketo-R-Pentene die gleiche Reaktionsformel; ein Gemisch beider Isomere strebt einem mit der Temperatur ziemlich veränderlichen Gleichgewichte zu. Hervorgehoben sei, daß der von K ü s t e r untersuchte Fall ein flüssiges Gemisch der beiden ineinander umwandelbaren Molekül-gattungen ohne Gegenwart eines Lösungsmittels betrifft.

Für die A u t o r a c e m i s i e r u n g ist

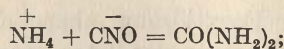
$$k = k_1 = k_2, K = 1$$

und es folgt daher aus Gleichung (2)

$$2k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - 2x} = \frac{1}{t} \ln \frac{\frac{a}{2}}{\frac{a}{2} - x} \dots \dots \dots (3)$$

Beachten wir, daß nur die Hälfte von  $a$  sich hier umsetzt, so erkennen wir, daß Gleichung (3) mit derjenigen einer unimolekularen Reaktion zusammenfällt.

Nach W a l k e r und K a y (Journ. chem. soc. 1897, S. 489; Zeitschr. physik. Chem. 24. 372 [1897]) verläuft die Bildung des Harnstoffs aus Ammoniumcyanat im Sinne der Gleichung



bezeichnet  $a$  die anfänglich vorhandene Menge Ammoniumcyanat,  $\alpha$  den Dissoziationsgrad zur Zeit  $t$ , so wird

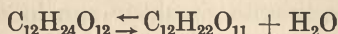
$$\frac{dx}{dt} = k\alpha^2(a - x)^2 - k'x.$$

**Multirota-tion des Milchzuckers.** Daß es sich bei diesem Vorgange ebenfalls um eine unvollständig verlaufende Reaktion handelt, hat C. S. H u d s o n<sup>2)</sup> nachgewiesen und damit den schon S. 629 besprochenen

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 18. 161 (1895).

<sup>2)</sup> Ibid. 44. 487 (1903).

Prozeß der Multirotation für diesen Fall völlig klargestellt. Sowohl Milchzuckerhydrat wie Milchzuckerlaktone ändern allmählich in frischer Lösung ihre optische Drehung, indem in jedem Falle sich nach der Reaktion



ein Gleichgewicht herstellt; da die Drehungsvermögen beider Substanzen in frisch bereiteten Lösungen sich bestimmen lassen, so kann man die Zusammensetzung der Lösung in jeder Phase der Reaktion und schließlich auch das Gleichgewicht polaristrobometrisch ermitteln. Löst man  $a$  Mole des Hydrats in viel Wasser auf, so gilt die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) - k'x,$$

worin  $x$  die Menge des entstandenen Laktone darstellt. Bedeutet  $r_0$  die Rotation von  $a$  Molen des Hydrats, so folgt durch Integration genau wie S. 647

$$k + k' = \frac{1}{t} \ln \frac{r_0 - r_\infty}{r - r_\infty},$$

worin  $r$  die variable Drehung und  $r_\infty$  die Drehung im Gleichgewicht bedeutet. Die Folgerungen dieser Gleichung fand *Hudson* in jeder Hinsicht bestätigt.

**Tautomerie.** Betrachten wir ein Gemisch zweier Isomere, die wie in dem S. 648 erwähnten, von *Küster* untersuchten Falle gegenseitiger Umlagerung fähig sind, und nehmen wir an, daß sich das Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren sehr schnell herstellt; würden wir versuchen, einem solchen Gemische durch irgend eine chemische Trennungsmethode eine Komponente zu entziehen, so würde sofort infolge Störung des Gleichgewichts die andere Komponente sich in die erstere verwandeln, d. h. das ganze Gemisch würde so reagieren, als ob es nur aus der ersten Komponente bestände. Würden wir hingegen ein chemisches Reagens anwenden, das nur auf die zweite Komponente einwirkt, so würde umgekehrt das ganze Gemisch sich so verhalten, als ob es nur aus der zweiten Komponente bestände. Ein solches Gemisch würde also im Sinne zweier Konstitutionsformeln zu reagieren imstande sein, d. h. wir hätten die S. 338 besprochene Erscheinung der *Tautomerie*.

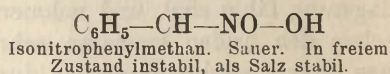
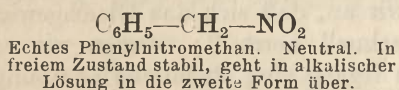
Im Sinne dieser in neuerer Zeit wiederholt geäußerten Auffassung<sup>1)</sup> würde also auch z. B. die Blausäure ein Gemisch der Moleküle  $\text{NCH}$  und  $\text{CNH}$  sein, die aber bei gewöhnlicher Temperatur so schnell sich ineinander umzulagern vermögen, daß eine Trennung nicht möglich oder wenigstens sehr schwierig ist, ebenso wie bei höheren Temperaturen in dem von *Küster* untersuchten Gemische eine Trennung nicht möglich wäre, weil der Uebergang der beiden Isomeren ineinander daselbst zu schnell erfolgt. Temperaturniedrigung ist nach dieser Anschauung ein Mittel, das die Isolierung der beiden tautomeren Formen erleichtert.

<sup>1)</sup> Aehnliche Ideen findet man bereits bei *Laar*, Ber. deutsch. chem. Ges. 18. 648 (1885).

Nach dieser Anschauung über Tautomerie ist es auch zu verstehen, weshalb, wie *Knorr*<sup>1)</sup> zuerst bemerkte, diese Erscheinung nur bei flüssigen Substanzen vorkommt, während man bei festen Körpern immer eine bestimmte Struktur annehmen muß.

Für die Richtigkeit der angeführten Auffassung ist in erster Linie entscheidend, daß man in vielen Fällen die Isomeren trennen und ihre gegenseitige Umwandlung verfolgen konnte. So konnten *Claisen*<sup>2)</sup> beim Tribenzoylmethan und verwandten Substanzen und *W. Wislicenus*<sup>3)</sup> beim Formylphenylessigester die Enolform und die Ketoform isolieren. Diese unterscheiden sich nicht nur durch ihren Schmelzpunkt, sondern auch durch ihr chemisches Verhalten, z. B. die sauren Eigenschaften der Enolform und die neutralen der Ketoform. Besonders charakteristisch sind die intensiven Färbungen der Enolform mit Eisenchlorid, welche *Wislicenus* ein Mittel lieferten, um den zeitlichen Verlauf der Umwandlung zu verfolgen und die Einstellung des Gleichgewichtes von beiden Seiten nachzuweisen<sup>4)</sup>. Bemerkenswert ist noch, daß die Reaktionsgeschwindigkeit stark vom Lösungsmittel abhängt; ganz wie bei anderen Reaktionen ist sie im Methylalkohol am größten, dann folgen Aethylalkohol und Aether, endlich Chloroform und Benzol.

Sehr interessante Beobachtungen über den Uebergang tautomerer Formen ineinander hat *Hantzsch*<sup>5)</sup> am Nitrophenylmethan und ähnlichen Körpern gemacht und gezeigt, wie scharf sich hier die Verwandlung verfolgen läßt durch Prüfung der elektrischen Leitfähigkeit. Dieselben reagieren einmal als echte Nitrokörper, ein anderes Mal als Isonitrokörper:



Der Uebergang der zweiten, sauren Substanz in die erste, neutrale gibt sich durch Abnahme der Leitfähigkeit zu erkennen, die schließlich vollkommen verschwindet. Die umgekehrte Verwandlung findet statt, wenn man die erste Form in Alkali löst. Es tritt dann ebenfalls eine allmähliche Abnahme der Leitfähigkeit ein, die ihren Grund darin hat, daß aus dem freien Alkali und dem neutralen Phenylnitromethan das Alkalisalz des Isonitrophenylmethans entsteht, also an Stelle des Hydroxylions das viel langsamer wandernde Ion dieser Säure tritt. Im Gegensatz zur Salzbildung bei eigentlichen Säuren geht hier die Neutralisation in meßbarer Zeit vor sich, die eben zur Umwandlung der neutralen Substanz in die Säure erforderlich ist. *Hantzsch* bezeichnet derartige Verbindungen, die zunächst keine Säuren sind, passend als „Pseudosäuren“. Dieselben sind außerdem ausgezeichnet durch einen großen und mit steigender

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 306. 345 (1899).

<sup>2)</sup> Ibid. 291. 25 (1896).

<sup>3)</sup> Ibid. 291. 147 (1896).

<sup>4)</sup> Eine Titrationmethode, die hinreichend rasch arbeitet, ist von *K. H. Meyer* (Ber. deutsch. chem. Ges. 44. 2718 [1911]) ausgearbeitet und zur eingehenden quantitativen Untersuchung des Enol-Keto-Gleichgewichtes benutzt worden.

<sup>5)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 32. 575 (1899).

Temperatur wachsenden Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit, sowie durch abnorm stark mit der Temperatur veränderliche Dissoziationskonstanten, unter Umständen auch durch deutliche Farbenänderungen bei wechselnder Temperatur. — Nach S. 615 wären sogar alle schwachen Säuren größtenteils als Pseudosäuren gelöst, indem die nur in geringer Menge vorhandene wahre Säure praktisch vollkommen dissoziiert ist.

Ein weiteres Beispiel für das Gleichgewicht zwischen verschiedenen Modifikationen einer Substanz hat H o l l m a n n<sup>1)</sup> in seiner Studie über die Modifikationen des Acetaldehyds erbracht, ein solches für die Geschwindigkeit derartiger Umsetzungen D i m r o t h<sup>2)</sup>.

Nach diesen Untersuchungen kann man wohl allgemein annehmen, daß die Tautomerie (und jede „Gleichgewichtsisomerie“ überhaupt) nichts anderes ist als eine Art der Isomerie, bei der die Geschwindigkeit der gegenseitigen Umwandlung sehr groß ist<sup>3)</sup>.

**Einfluß des Mediums.** Strenggenommen ist eine Konstanz des Geschwindigkeitskoeffizienten im Verlaufe der Reaktion nur bei den Systemen zu erwarten, wo infolge des stofflichen Umsatzes die N a t u r d e s M e d i u m s, in welchem derselbe sich vollzieht, keine wesentliche Aenderung erfährt; diese Bedingung ist sicherlich nur mangelhaft bei der S. 646 betrachteten Esterbildung, während deren Verlauf die Natur des Mediums sich erheblich ändert, höchst wahrscheinlich aber sehr vollkommen bei den in gasförmigen Systemen und zweifellos bei den in verdünnter Lösung verlaufenden Reaktionen erfüllt. Tatsächlich fanden wir bei den letzteren denn auch die besten Bestätigungen des Massenwirkungsgesetzes in seiner Anwendung auf die chemische Kinetik.

Die Frage, wie die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Natur des Mediums, in welchem der Umsatz stattfindet, sich ändert, ist bisher nur vereinzelt in Angriff genommen. Was gasförmige Systeme anlangt, so folgt aus der Tatsache, daß ein Gleichgewicht in einem solchen System, z. B. die Dissoziation eines Gases, durch Beimengung eines fremden indifferenten Gases nicht verschoben wird, ganz unzweifelhaft, daß die beiden entgegengesetzten Reaktionsgeschwindigkeiten, welche sich im Gleichgewichte gerade kompensieren, wenn überhaupt, so doch sicherlich in gleicher Weise beeinflußt werden; die wahrscheinlichste Annahme ist, daß sie a l l e b e i d e u n g e ä n d e r t b l e i b e n, d. h. daß indifferente Gase auch auf die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Einfluß sind. In der Tat hat E. C o h e n<sup>4)</sup> konstatiert, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des Arsenwasserstoffs durch Gegenwart von Wasserstoff oder Stickstoff nicht geändert wird.

Das aus vielen Gründen sehr interessante Problem, wie sich die Reaktionsgeschwindigkeit eines in einer L ö s u n g vor sich gehenden

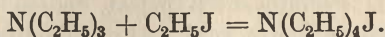
<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 43. 129 (1903).

<sup>2)</sup> Lieb. Ann. 335. 1 (1904).

<sup>3)</sup> Eine ausführliche Zusammenstellung der Anschauungen über Tautomerie und des experimentellen Materials gibt R a b e, Lieb. Ann. 313. 129 (1900).

<sup>4)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 25. 483 (1898).

chemischen Prozesses mit der Natur des Lösungsmittels ändert, ist zum ersten Male eingehend von Menschutkin<sup>1)</sup> in Angriff genommen, welcher dazu die zur Bildung von Tetraäthylammoniumjodid führende Einwirkung von Triäthylamin auf Aethyljodid wählte:



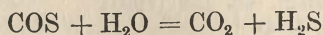
Ein Volum der Mischung beider Substanzen wurde immer mit 15 Volumina eines Lösungsmittels zusammengebracht und im zugeschmolzenen Röhrchen bestimmte Zeit auf 100° erhalten, worauf die gebildete Menge der Ammoniumbase titriert und so der Fortschritt der Reaktion ermittelt wurde. Letztere verlief in allen untersuchten 23 Lösungsmitteln normal, d. h. der für bimolekulare Reaktionen gültigen Formel entsprechend, und vollständig; allein die Werte des Geschwindigkeitskoeffizienten  $k$  variierten mit der Natur des Lösungsmittels in ausgesprochenster Weise, wie einige in folgender Tabelle verzeichnete Zahlen beweisen:

Lösungsmittel	$k$	Lösungsmittel	$k$
Hexan . . . . .	0,000180	Methylalkohol . . . . .	0,0516
Heptan . . . . .	0,000235	Aethylalkohol . . . . .	0,0366
Xylol . . . . .	0,00287	Allylalkohol . . . . .	0,0433
Benzol . . . . .	0,00584	Benzylalkohol . . . . .	0,133
Aethylacetat . . . . .	0,0223	Aceton . . . . .	0,0608
Aethyläther . . . . .	0,000757		

Die Gegenwart einer Hydroxylgruppe, sowie ungesättigter Bindungen im Molekül ist hiernach günstig für die Reaktionsgeschwindigkeit; in homologen Reihen nimmt sie in der Regel mit zunehmendem Molekulargewicht ab.

In hohem Grade aber scheint bemerkenswert der Umstand, daß die mit großer „dissoziierender Kraft“ gegenüber gelösten Substanzen (S. 309) ausgerüsteten Lösungsmittel hiernach, wenigstens im großen und ganzen, gleichzeitig diejenigen sind, die dem gelösten Stoffe die größte Reaktionsfähigkeit erteilen; auf eine rein physikalische Wirkung des Lösungsmittels, die etwa darin bestehen könnte, daß jenes die Zahl der molekularen Zusammenstöße ändert, lassen sich, wie auch Menschutkin betont, die enormen Unterschiede der Geschwindigkeitskonstanten sicherlich nicht zurückführen.

Auch zum Lösungsmittel gefügte indifferente Stoffe können die „Natur des Mediums“ und somit die Reaktionsgeschwindigkeit merklich ändern; vielleicht ist die S. 628 erwähnte Wirkung der Neutralsalze zum Teil auf einen solchen Einfluß zurückzuführen. Nach einer eingehenden Untersuchung Buchböck<sup>2)</sup> über die Einwirkung fremden Zusatzes auf die Umsetzung von in Wasser gelöstem Kohlenoxysulfid



<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 6. 41 (1890).

<sup>2)</sup> Ibid. 23. 123 (1897).

ist ein Zusammenhang mit der inneren Reibung der Lösung wahrscheinlich<sup>1)</sup>).

Nach den bisherigen Erfahrungen ist im gasförmigen Aggregatzustande, wenigstens bei gewöhnlichen Temperaturen, die Reaktionsgeschwindigkeit mit ganz wenigen Ausnahmen verschwindend klein; der Gaszustand ist also ein Medium, das, seiner überaus geringen dissozierenden Kraft entsprechend, auch den in ihm befindlichen Substanzen äußerst geringe Reaktionsfähigkeit erteilt. Wenn also z. B. Knallgas lediglich an den Gefäßwänden reagiert, so können wir dies auch so ausdrücken, daß die von den Gefäßwänden absorbierten oder gelösten Gase ein „Medium größerer Reaktionsfähigkeit“ darstellen; noch größer ist bekanntlich die Reaktionsgeschwindigkeit des Knallgases an Platinoberflächen. Es lassen sich so zahlreiche katalytische Vorgänge, wenn auch nicht erklären, so doch wenigstens auf das, wie es scheint, weniger schwierige Rätsel des in diesem Abschnitt besprochenen Einflusses des Mediums zurückführen.

So haben A. Stock und M. Bodenstein<sup>2)</sup> überzeugend nachgewiesen, daß der Zerfall des Antimonwasserstoffs lediglich in der vom metallischen Antimon adsorbierten Gashaut stattfindet; da die Dicke der adsorbierten Schicht langsamer als der Konzentration proportional ansteigt, so gilt die Gleichung

$$-\frac{dC}{dt} = kC^\epsilon,$$

worin  $C$  die Konzentration des Antimonwasserstoffs in der gasförmigen Phase bedeutet und  $\epsilon < 1$  (im obigen Falle 0,6) ist.

**Katalyse.** Im vorausgehenden waren wir schon wiederholt, besonders bei Besprechung der Zersetzung von Estern und der Inversion des Rohrzuckers, der auffallenden Tatsache begegnet, daß viele Reaktionen bei Gegenwart von manchen Stoffen, besonders Säuren, mit einer bedeutend erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit vor sich gehen. Nach Berzelius bezeichnet man diese Erscheinung als Katalyse; man versteht darunter allgemein die durch die Anwesenheit gewisser Stoffe, die während der betreffenden Reaktion nicht (oder nur sekundär) ihre Menge ändern, bewirkte Erhöhung der Geschwindigkeit einer Reaktion, die auch ohne dieselben vor sich gehen würde. Säuren und Basen scheinen bei allen unter Wasseraufnahme oder -abspaltung vor sich gehenden Reaktionen katalytisch zu wirken, und zwar ist ihre Wirkung proportional der Konzentration der Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen; von Bredig und seinen Schülern wurde gezeigt, daß die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Jodionen<sup>3)</sup>, die Kondensation zweier Moleküle Benzaldehyd zu Benzoin durch Cyanionen<sup>4)</sup> katalytisch beschleunigt wird.

<sup>1)</sup> Weitere Versuche über den Einfluß des Mediums siehe bei C. T u b a n d t, Lieb. Ann. 354. 259 (1907), der die Inversion des Mentbons messend verfolgte.

<sup>2)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 40. 570 (1907).

<sup>3)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 47. 185 (1905).

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 10. 582 (1905).



Eine der am längsten bekannten und technisch wichtigsten Katalysen ist die Beschleunigung, welche die Oxydation des Schwefeldioxyds durch Sauerstoff zu Schwefelsäure bei Gegenwart von Stickstoffoxyden erfährt. Ein anderes bekanntes Beispiel einer Katalyse ist die außerordentliche Erhöhung der Geschwindigkeit der Verbrennung von Wasserstoff und von Schwefeldioxyd bei Gegenwart von fein verteiltem Platin. Endlich seien noch erwähnt die interessanten Versuche von Dixon<sup>1)</sup> und Baker<sup>2)</sup>, welche zu dem Ergebnis führten, daß eine große Anzahl von Gasreaktionen, wie die Verbrennung von Kohlenoxyd, die Dissoziation des Salmiakdampfes, die Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf Schwermetallsalze, bei Abwesenheit von Wasserdampf vollständig ausbleiben.

„Negative“ Katalyse, d. h. eine Verlangsamung einer Reaktion durch einen Zusatz, die auch gelegentlich beobachtet wurde, scheint auf Vernichtung „positiver“ Katalysatoren durch den betreffenden verlangsamernden Zusatz zu beruhen<sup>3)</sup>.

Ein Katalysator kann natürlich nicht die Affinität eines Vorgangs beeinflussen. Denn das würde dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik widersprechen, nach welchem bekanntlich die durch die maximale Arbeit meßbare Affinität bei einem isothermen Vorgang nur vom Anfangs- und Endzustand abhängt. Die Wirkung eines Katalysators erstreckt sich also nicht auf die treibende Kraft einer Reaktion, sondern auf den ihrem Fortschreiten entgegenwirkenden Widerstand, wie schon früh<sup>4)</sup> erkannt wurde.

Da der Katalysator an der Reaktion selbst nicht teilnimmt, so wird durch seine Gegenwart die Gleichgewichtskonstante nicht verändert. Diese ist nun nach dem Früheren gleich dem Verhältnis, in dem die beiden Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit für den Vorgang in der einen und der anderen Richtung zueinander stehen. Ein Katalysator muß also immer auch die Geschwindigkeit der umgekehrten Reaktion verändern. Wird z. B. durch irgend einen Zusatz die Bildungsgeschwindigkeit eines Stoffes erhöht, so muß durch den gleichen Zusatz auch seine Zersetzungsgeschwindigkeit zunehmen. Ein Beispiel dafür ist die bekannte Tatsache, daß bei Gegenwart von Säuren sowohl die Bildung als die Verseifung von Estern mit erhöhter Geschwindigkeit vor sich geht. Auch die Beobachtung von Baker, daß bei Abwesenheit von Wasserdampf einerseits gasförmiges Chlorammonium sich nicht dissoziiert, andererseits trockenes Ammoniak sich nicht mit Chlorwasserstoff verbindet, erklärt sich von diesem Gesichtspunkt.

Eine allgemeine Theorie der katalytischen Erscheinungen existiert zurzeit nicht. Man hat zur Erklärung derselben sehr häufig die Entstehung von Zwischenprodukten herangezogen, die aus dem Katalysator und der reagierenden Substanz entstehen; diese Zwischenprodukte, deren Existenz in vielen Fällen nachgewiesen wurde, zerfallen dann weiterhin

<sup>1)</sup> Trans. Roy. Soc. 175. 617 (1884); Journ. chem. soc. 49. 94 u. 384 (1886).

<sup>2)</sup> Journ. chem. soc. 1894, 603—610.

<sup>3)</sup> Vgl. darüber Titoff, Zeitschr. physik. Chem. 45. 641 (1903).

<sup>4)</sup> Vgl. z. B. Helmholtz, Erhaltung der Kraft S. 25 (1847).

in den Katalysator und das Reaktionsprodukt (vgl. hierzu besonders auch den Abschnitt „Katalytische Wirkung von Feuchtigkeit“ im fünften Kapitel des letzten Buches). Wenn die Geschwindigkeiten derartiger Zwischenreaktionen größer sind als die Geschwindigkeit des gesamten Umsatzes, so lassen sich derartige Erklärungsversuche durchführen; ein sicherer Beweis für diese Theorie der Katalyse ist bisher nur in wenigen Fällen erbracht, in vielen Fällen jedoch erscheint sie recht plausibel<sup>1)</sup>.

Bei den Katalysen in heterogenen Systemen, namentlich bei der Beschleunigung der Gasreaktionen durch Platin, ist es sehr wahrscheinlich, daß sie mit der Lösung bzw. Adsorption der Gase seitens des Metalls in Zusammenhang stehen.

Die kolloidalen Metalllösungen wirken nach den Beobachtungen von B r e d i g<sup>2)</sup> ebenso wie das Metall selbst. Die Wirkung auf die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds ist noch in einer Verdünnung der kolloidalen Platinlösung von  $\frac{1}{70\,000\,000}$  Mol im Liter merklich. Durch ihre katalytische Wirksamkeit erinnert eine kolloidale Platinlösung in vieler Hinsicht an organische Fermente (s. w. u.), weshalb B r e d i g sie ein „anorganisches Ferment“ nannte. Besonders auffallend tritt diese Analogie hervor in der Veränderung ihrer Wirksamkeit mit der Zeit, der Temperatur und der Möglichkeit, sie durch Stoffe, die den Organismen gegenüber sich als starke Gifte erweisen, wie Schwefelwasserstoff, Blausäure usw., ebenfalls zu „vergiften“, d. h. unwirksam zu machen.

**Autokatalyse.** Eine katalytische Wirkung der Säure liegt auch bei dem Uebergang von Oxyssäuren in Laktone vor, dessen Geschwindigkeit von H j e l t<sup>3)</sup> und, besonders mit Rücksicht auf die Katalyse, von H e n r y (S. 647) und C o l l a n<sup>4)</sup> untersucht worden ist. So verwandelt sich z. B.  $\gamma$ -Oxyvaleriansäure in wässriger Lösung unter Wasserabgabe in Valerolakton und, wie in der Regel bei derartigen Vorgängen, wirkt die Gegenwart einer fremden Säure beschleunigend auf den Vorgang ein; das katalytisch eigentlich Wirksame sind natürlich die freien Wasserstoffionen. Nun ist die Säure selber aber teilweise elektrolytisch dissoziiert, d. h. in einer Lösung von Oxyvaleriansäure sind bereits ohne Zusatz einer fremden Säure freie Wasserstoffionen enthalten, und es drängt sich sofort die Vermutung auf, daß auch diese katalytisch wirken müssen, d. h. daß die Säure sich „a u t o k a t a l y s i e r t“<sup>5)</sup>. Diese Vermutung ist leicht experimentell zu prüfen. Setzt man zu der Säure ein aus ihr gebildetes Neutralsalz, so geht nach den Dissoziationsgesetzen die Dissoziation

<sup>1)</sup> So nimmt auch P. S a b a t i e r bei seinen bekannten Arbeiten über die Beschleunigung der Hydrierung durch feinverteilte Metalle eine intermediäre Bildung von Metall-Wasserstoff-Verbindungen an. Vgl. seine Zusammenstellung Ber. deutsch. chem. Ges. **44**. 1986 (1911) und „Hydrierung durch Katalyse“. Akad. Verlagsges., Leipzig 1913.

<sup>2)</sup> Anorganische Fermente. Leipzig 1900; Zeitschr. physik. Chem. **31**. 258 (1899).

<sup>3)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. **24**. 1236 (1891).

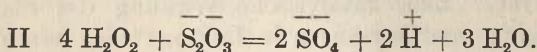
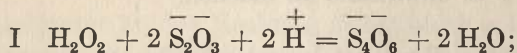
<sup>4)</sup> Zeitschr. physik. Chem. **10**. 130 (1892).

<sup>5)</sup> O s t w a l d, Sächs. Akad. Ber. 1890, S. 189.

zurück, d. h. die Anzahl der freien H-Ionen verringert sich sehr bedeutend. Zusatz des Natriumsalzes z. B. muß demgemäß die Umwandlung der Säure in das Lakton außerordentlich stark verlangsamten. Tatsächlich behielt die Säure denn auch bei Gegenwart ihres Natriumsalzes ihren Titer tagelang fast unverändert. Eine weitere, ebenfalls durch das Experiment völlig bestätigte Folgerung aus dieser Annahme ist die, daß die Umwandlung der Säure in das Lakton nicht der für unimolekulare Reaktionen gültigen Gleichung gemäß erfolgt, sondern daß die Reaktionsgeschwindigkeit dem Produkt der Konzentrationen der nichtdissoziierten Säure und der Wasserstoffionen in jedem Augenblick proportional zu setzen ist.

**Spezifische Katalysatoren.** Neben Katalysatoren, die eine große Anzahl ganz verschiedenartiger Reaktionen zu beschleunigen vermögen, wie etwa feinverteiltes Platin oder Wasserstoffionen, gibt es auch solche, die bezüglich der Reaktionsbeschleunigung ganz spezifisch wirken; die Fermente (vgl. folgenden Abschnitt) sind die wichtigsten Repräsentanten derselben.

Ein an die Fermente erinnerndes Beispiel von katalytischer Wirkung, das der anorganischen Chemie entnommen ist, hat E. A b e l<sup>1)</sup> erbracht, zugleich unter vollständiger quantitativer Aufklärung der betreffenden Reaktionsmechanismen. Wasserstoffsperoxyd und Thioschwefelsäure können nach folgenden ganz verschiedenen Reaktionsgleichungen aufeinander wirken:



Der erste Vorgang wird durch Jodionen, der zweite durch Molybdationen katalytisch beschleunigt, dergestalt, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen entweder Gleichung I oder Gleichung II quantitativ abläuft. Im ersten Falle erklärt sich die katalytische Wirkung sehr einfach dadurch, daß primär durch Wasserstoffsperoxyd das Jodion in Jod übergeführt wird, welches letzteres bekanntlich momentan auf Thiosulfat einwirkt; im zweiten Falle nimmt A b e l die Bildung intermediärer höherer Oxydationsstufen des Molybdäns an. — Wegen einer Anzahl anderer, wenn auch meistens weniger eingehend untersuchter Beispiele vergleiche die Zusammenstellung in der Arbeit von A b e l und B a u m.

**Fermentreaktionen.** Fermente oder Enzyme, Stoffe unbekannter chemischer Konstitution, die vom tierischen oder pflanzlichen Organismus produziert werden, beschleunigen zahlreiche Vorgänge, die ihrerseits wieder dem Organismus im allgemeinen zuträglich sind; im anderen Falle aber können sie auch als Gifte (Toxine) wirken. Unter den katalytischen Vorgängen nehmen diese Fermentreaktionen in mancher Hinsicht eine gewisse Sonderstellung ein: jedem Vorgang ist fast immer ein besonderes Ferment

<sup>1)</sup> Sitzungsber. Wiener Akad. 116. Juli 1907; E. A b e l und G. B a u m, ibid. 121. Nov. 1912.

zugeordnet, das ihn beschleunigt (während z. B. Wasserstoffionen ganze Kategorien chemischer Prozesse befördern); ferner sind die Fermente in hohem Grade empfindlich gegen äußere Einflüsse, insbesondere gegen höhere Konzentrationen der reagierenden Stoffe oder der Produkte der Reaktion und gegen höhere Temperaturen, weshalb sehr häufig, was die Zusammensetzung der Lösungen anlangt, stets, was die Temperatur betrifft, ein Optimum ihrer Wirkung vorhanden ist.

Indes sind diese Besonderheiten nicht grundlegender Art und vermögen nicht die Zugehörigkeit der Fermente zu den Katalysatoren in Frage zu stellen. Denn stets beschleunigen auch die Fermente freiwillig verlaufende Prozesse, die den von den jeweiligen Konzentrationen der reagierenden Stoffe abhängigen Gleichgewichten zustreben, und man hat sogar Fälle beobachtet, in denen das gleiche Ferment den Eintritt des Gleichgewichts von beiden Seiten aus beschleunigt. So vermag nach E. P o t t e v i n<sup>1)</sup> das Ferment des Pankreas nicht nur Fette (Glycerinfettsäureester) in Fettsäure und Glycerin zu zerlegen, sondern auch aus den beiden Komponenten das Fett wieder aufzubauen.

Für die Katalyse von Wasserstoffsperoxyd durch Hämas fand S e n t e r<sup>2)</sup> den Verlauf unimolekularer Reaktionen; im allgemeinen aber stößt man, hauptsächlich wohl, weil die Enzyme wegen ihrer großen Empfindlichkeit variable katalytische Kraft besitzen, auf ziemlich komplizierte Verhältnisse<sup>3)</sup>. — Eingehende Darstellungen der Kinetik der Fermentreaktionen verdankt man R. O. H e r z o g<sup>4)</sup> und H. E u l e r<sup>5)</sup>.

**Kinetik heterogener Systeme.** Die Geschwindigkeit der Einwirkung in heterogenen Systemen besitzt nicht das gleiche theoretische Interesse wie die Reaktionsgeschwindigkeit homogener Systeme, weil sie in höchstem Maße von der Größe und Beschaffenheit der Trennungsfläche der reagierenden Phasen und von anderen Umständen sekundärer Natur, wie Diffusionsfähigkeit und Rührungsgeschwindigkeit, abhängig ist.

Für die chemische Auflösung fester Stoffe z. B. in Säuren oder dergleichen liegen folgende Annahmen nahe: die Geschwindigkeit des Umsatzes wird in jedem Augenblicke 1. der Größe der Berührungsfläche  $O$  von festem Stoff und Lösungsmittel, 2. der Konzentration der Säure proportional sein; bezeichnet man den Säuretiter, welchen die Lösung bei Beginn des Vorganges zur Zeit  $t = 0$  besitzt, mit  $a$  und somit denjenigen zur Zeit  $t$ , nachdem  $x$  Äquivalente des festen Stoffes in Lösung gegangen sind, mit  $a - x$ , so folgt aus obigen Annahmen für die Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. für die in der Zeit  $dt$  in Lösung gehende Menge  $dx$  des festen Stoffes

<sup>1)</sup> Compt. rend. 136. 1152 (1903); vgl. auch Bodenstern und Dietz, Zeitschr. f. Elektrochemie 12 (1906).

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 44. 287 (1903).

<sup>3)</sup> Vgl. insbesondere die Untersuchungen von Henri, Lois générales de l'action des diastases, Paris 1903, und besonders von S. P. L. Sørensen, Biochemische Zeitschr. 21. 133 (1909) und in den späteren Jahrgängen dieser Zeitschrift.

<sup>4)</sup> Oppenheimer-Herzog, Fermente. 4. Aufl. (1913).

<sup>5)</sup> Chemie der Enzyme (München bei Bergmann 1920).

$$\frac{dx}{dt} = kO(a - x) \quad . . . . . (1)$$

oder integriert unter der Annahme, daß während der Auflösung die Oberfläche konstant erhalten wird,

$$\ln \frac{a}{a - x} = kO t,$$

worin  $k$  den Geschwindigkeitskoeffizienten bedeutet.

Obige Formel hat *Boguski*<sup>1)</sup> bei Versuchen leidlich verifizieren können, welche er über die Auflösungs geschwindigkeit von karrarischem Marmor in Säuren anstellte. Eine gewogene Marmorplatte wurde in Säure eingetaucht und nach gemessener Zeit herausgenommen, getrocknet und wiederum gewogen; aus der Gewichtsabnahme ergaben sich die bestimmten Werten von  $t$  entsprechenden  $x$ -Werte. Aequivalente Lösungen von  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  und  $\text{HNO}_3$  wirkten mit gleicher Geschwindigkeit auf den Marmor ein. Von *Spring*<sup>2)</sup> ist späterhin der Einfluß der Temperatur besonders untersucht worden; es zeigte sich, daß einer Temperaturerhöhung von  $15^\circ$  auf  $35^\circ$  und von  $35^\circ$  auf  $55^\circ$  je eine Verdoppelung der Auflösungs geschwindigkeit entsprach, daß also auch auf Reaktionen in heterogenen Systemen die Temperatur einen stark beschleunigenden Einfluß ausübt, ähnlich wie er auch bei homogenen Systemen regelmäßig konstatiert wurde.

Um weiter in die theoretische Behandlung derartiger Prozesse einzudringen, wollen wir zunächst den einfachsten Fall betrachten, nämlich den der Auflösung eines festen Stoffes in einem Lösungsmittel, z. B. von Benzoesäure in Wasser. Bezeichnet  $c$  die Konzentration der Lösung zur Zeit  $t$  und  $c_0$  die Konzentration der Sättigung, so wird Gleichung (1) für diesen Fall übergehen in

$$\frac{dc}{dt} = kO(c_0 - c).$$

Diese Gleichung haben *Noyes* und *Whitney*<sup>3)</sup>, speziell an obigem Beispiele, nicht nur experimentell sehr gut für den Fall, daß für eine konstante Rührung gesorgt wurde, bestätigen, sondern auch durch eine einfache und sehr einleuchtende Hypothese erklären können; sie nehmen nämlich an, daß an der Grenzfläche zwischen Kristall und Lösung in jedem Augenblick die Konzentration der Sättigung herrscht; die Auflösungs geschwindigkeit wäre hiernach nur durch die Diffusionsgeschwindigkeit des in der Grenzschicht in gesättigter Lösung befindlichen Stoffes in das Innere der Lösung hinein bedingt. Durch Rühren wird die Dicke der am Kristall adhärierenden Flüssigkeitsschicht und damit auch der Diffusionsweg verkleinert.

<sup>1)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 9. 1646 (1876); vgl. auch *Boguski* und *Kajander*, *ibid.* 10. 34 (1877).

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 1. 209 (1887).

<sup>3)</sup> *Ibid.* 23. 689 (1897).

Diese Hypothese läßt sich, wie ich gezeigt habe<sup>1)</sup>, durch eine nahe-  
liegende Verallgemeinerung zur theoretischen Behandlung sämtlicher  
Reaktionen in heterogenen Systemen brauchbar machen. Höchst-  
wahrscheinlich nämlich stellt sich das Gleichgewicht an jeder Trennungsschicht zwischen zwei  
Phasen mit praktisch unendlich (d. h. im Vergleich zur  
Diffusionsgeschwindigkeit) großer Geschwindigkeit her.

Wenn also der Ablauf chemischer Reaktionen in heterogenen Systemen  
merkliche Zeiten gebraucht, so wäre das im Sinne obiger Hypothese  
dadurch zu erklären, daß, wenn keine anderen langsamen Prozesse, wie  
kleine Reaktionsgeschwindigkeiten in homogenen Systemen, hemmend  
wirken, lediglich die Diffusionsgeschwindigkeiten das Tempo der Reaktion  
bedingen, und zwar wird es sich speziell bei der chemischen Auflösung  
fester Körper in Flüssigkeiten in der Regel um Diffusionsgeschwindigkeiten  
in der flüssigen Phase, bisweilen aber auch um solche in der festen Phase  
handeln.

Die obige Hypothese liefert, wie Verfasser (l. c.) zeigte und E. Brunner<sup>2)</sup>  
durch eine eingehende Experimentaluntersuchung bestätigte, die theo-  
retische Behandlung der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Sy-  
stemen. Bei hinreichend intensiver und während des Versuches konstant  
erhaltener Rührgeschwindigkeit darf man annehmen, daß die Lösung eine  
homogene Zusammensetzung besitzt und daß an der Oberfläche des festen  
Körpers eine Schicht von konstanter Dicke  $\delta$  adhärirt, in der die Diffusion  
stattfindet. Betrachten wir z. B. die Auflösung von Magnesia in Säuren,  
so wird nach obigem Prinzip an der Magnesia selber ein schwacher Alkali-  
titer vorhanden und die Konzentration der freien Säure daher sehr klein  
sein; es wird also unter diesen Bedingungen in der Zeit  $dt$  die Menge

$$OD \frac{a-x}{\delta} dt$$

zur Magnesia diffundieren, wenn  $D$  den Diffusionskoeffizienten der Säure  
bedeutet, und die äquivalente Menge Magnesia wird in Lösung gehen.  
Der in Gleichung (1) eingeführte Reaktionskoeffizient  $k$  wird also

$$k = \frac{D}{\delta} . . . . . (2)$$

Wenn die Dicke der adhäririerenden Schicht  $\delta$  dann bei gegebener  
Rührungsart und Rührgeschwindigkeit durch einen einmaligen Versuch  
bestimmt ist, so kann man also den Geschwindigkeitskoeffizienten  $k$  im  
absoluten Maße berechnen. So konnte Brunner z. B., nachdem durch  
eine Messung der Auflösungs geschwindigkeit von Benzoesäure  $\delta$  zu 0,03 mm  
bestimmt war, die Auflösungs geschwindigkeit von Magnesia in verschie-  
denen Säuren berechnen.

Maßgebend für den Angriff der Säuren auf Magnesia ist also nicht,

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 47. 52 (1904).

<sup>2)</sup> Ibid. 47. 56 (1904).

wie man wohl angenommen hat, ihre Stärke, sondern lediglich ihr Diffusionsvermögen, und es wirkte dementsprechend die schneller diffundierende Essigsäure rascher ein als Benzoesäure, obwohl letztere nach S. 585 erheblich stärker ist.

In ähnlicher Weise wurde von van Name und Edgar<sup>1)</sup>, ferner von van Name und Bosworth<sup>2)</sup> die Auflösungs geschwindigkeit von Metallen in freien Halogenen gemessen; H. Heymann<sup>3)</sup> untersuchte speziell die Auflösung von Kupfer in Jodjodkalium und verglich sie mit der Diffusionsgeschwindigkeit des freien Jodes. In allen diesen Fällen zeigte sich im Sinne der oben gegebenen Theorie die Diffusionsgeschwindigkeit als maßgebend für den Verlauf der betreffenden Reaktion. — Bei der Auflösung von Metallen in Säuren unter Wasserstoffentwicklung treten zuweilen die Erscheinungen der Ueberspannung und wohl auch der Passivität störend dazwischen (vgl. Kapitel „Elektrochemie III“ des letzten Buches).

Da es sich hiernach bei chemischen Reaktionen, die sich lediglich an der Grenzfläche zweier Phasen abspielen, in erster Linie um Diffusionsvorgänge handelt, so ist es nicht statthaft, aus dem Verlauf solcher Reaktionen auf die Ordnung derselben (S. 641) schließen zu wollen, wie es wiederholt geschehen ist; es läßt sich diese Schlußweise ja auch nur durch die kinetische Betrachtung der Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßens in homogenen Systemen (S. 515) begründen und verliert bei ihrer Uebertragung auf heterogene Systeme ihren Sinn.

Wie schon oben angedeutet, wird nur dann die Diffusionsgeschwindigkeit für das Tempo der Reaktion maßgebend sein, wenn keine anderen Vorgänge (Ausbildung dünner Uebergangsschichten, wie bei der Auflösung von Marmor in Schwefelsäure oder dergleichen) hemmend dazwischentreten und insbesondere nicht ein in homogener Phase sich langsam abspielender Prozeß mit dem Fortschritt der Reaktion verknüpft ist. So löst sich Arsentrioxyd in Wasser viel langsamer auf, als nach der Diffusionsgeschwindigkeit zu erwarten ist; hier superponiert sich offenbar ein langsam verlaufender Hydratationsprozeß über den Vorgang der einfachen Auflösung, der dann selbstverständlich für die Geschwindigkeit des Prozesses maßgebend wird. — In experimenteller Hinsicht übrigens besteht der große Unterschied, daß, wenn lediglich die Diffusionsgeschwindigkeit maßgebend ist, der Einfluß des Rührens sehr groß ist, daß aber im anderen Falle, wenn langsam verlaufende Prozesse der erwähnten Art mitspielen, der Einfluß des Rührens verschwindet oder wenigstens verringert wird.

Auch bei Katalysatoren, die mit praktisch unendlicher Geschwindigkeit die betreffenden Substanzen zur Reaktion bringen, wird lediglich die Geschwindigkeit, mit der die reagierenden Stoffe zur Grenzfläche hindiffundieren, maßgebend für das Tempo der Reaktion sein; ob ein solcher Katalysator vorliegt, muß natürlich von Fall zu Fall untersucht

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chemie. 73. 97 (1910).

<sup>2)</sup> Americ. Journ. of scienc. 35. 207 (1912).

<sup>3)</sup> Dissertation Berlin 1911; Zeitschr. physik. Chem. 81. 204 (1913).

werden (N e r n s t l. c. S. 55). Gut platinirtes Platin z. B. zersetzt Wasserstoffsperoxyd praktisch momentan, so daß die Zerfallgeschwindigkeit dieser Substanz lediglich durch die Geschwindigkeit bedingt wird, mit welcher sie zur Platinoberfläche wandert; es konnte in der Tat (vgl. H e y m a n n l. c. S. 660) hier sehr exakt die Zersetzungsgeschwindigkeit durch einen rotierenden Platinzylinder aus der Diffusionskonstante des Wasserstoffsperoxyds berechnet werden.

Die vorstehend entwickelte Theorie hat es zum ersten Male ermöglicht, chemische Reaktionsgeschwindigkeiten in absolutem Maße zu berechnen; trotz der vielen qualitativen und quantitativen Bestätigungen, die sie gefunden hat, darf jedoch nicht übersehen werden, daß in neuerer Zeit Beobachtungen gemacht sind, die mit ihr zunächst nicht vereinbar scheinen. Hierher gehört das langsame Schmelzen, z. B. des Quarzes<sup>1)</sup>, und die von M a r c (s. w. u.) neuerdings veröffentlichten Versuche über die Geschwindigkeit des Auskristallisierens. Wenn man aber erwägt, daß außer bei vielen chemischen Prozessen auch bei der Verdampfung, bei der Auflösung und bei der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln die erwähnte Hypothese sich gut bestätigt hat, so drängt sich die Vermutung auf, daß es sich in den erwähnten Fällen nur um scheinbare Ausnahmen handelt. So wäre es beim Quarz, der zweifellos stark polymerisiert ist, sehr wohl möglich, daß mit dem Schmelzen eine langsam verlaufende chemische Umlagerung verknüpft ist, und daß allgemein derartige Ausnahmen sich auf langsam in homogener Phase verlaufende Reaktionen zurückführen lassen.

Wie oben betont, braucht die Reaktionsgeschwindigkeit für die Gültigkeit der obigen Formeln keineswegs unendlich groß zu sein; es genügt, wenn sie groß gegen die Diffusionsgeschwindigkeit ist. In neuerer Zeit ist es M. K n u d s e n<sup>2)</sup> und K. B e n n e w i t z<sup>3)</sup> gelungen, die Geschwindigkeit der Verdampfung direkt zu messen, indem dieselbe in einem möglichst guten Vakuum, also unter Ausschluß der Diffusion erfolgte. Wie K n u d s e n zeigte, gilt für die Verdampfungsgeschwindigkeit die Formel

$$G = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \cdot p \sqrt{\frac{M}{T}} = 43,75 \cdot 10^{-6} p \sqrt{\frac{M}{T}}$$

( $p$  der in Dynen ausgedrückte Dampfdruck,  $R$  Gaskonstante,  $M$  Molekulargewicht,  $T$  absolute Temperatur); dieselbe folgt aus der kinetischen Gastheorie unter der Annahme, daß sämtliche auffallenden Moleküle vom Kondensat festgehalten werden. Die vorstehende Formel ließ sich gut bestätigen. Wie B e n n e w i t z zeigte (l. c. S. 202), verdampft eine Quecksilberoberfläche von 1 qcm in 5 Stunden bei Zimmertemperatur etwa 1 g ins Vakuum; die Verdampfung unter Atmosphärendruck ist in dieser Zeit nicht meßbar. Darin liegt natürlich eine neue Bestätigung der S. 659 aufgestellten Hypothese.

<sup>1)</sup> T a m m a n n, Zeitschr. physik. Chem. **69**, 257 (1910).

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys. [4] **47**, 697 (1915); **50**, 472 (1916).

<sup>3)</sup> Ibid. **59**, 193 (1919).



anderen Lösungsmitteln finden sich analoge Verhältnisse, jedoch mehrfach mit anderen Grenzen, was wahrscheinlich auf Verschiedenheiten des chemischen Mechanismus bei der Auflösung zurückzuführen ist; bei dem Angriff von Silbersalzlösungen auf Gold-Kupfer liegt die Einwirkungsgrenze bereits bei  $\frac{1}{8}$  Mol Gold. Offenbar ist ein völliges Herauslösen der aktiven Komponente nur bei einem völligen Abbau des Kristallgitters zu erwarten. Quecksilbersalzlösungen, deren Reaktionsprodukt, metallisches Quecksilber, auf die Goldatome des Gitters einwirkt, vermögen daher stets alles Kupfer aus der Legierung herauszuziehen.

Bei höheren Temperaturen nimmt die Schutzwirkung des Goldes oder der anderen von T a m m a n n untersuchten inaktiven Komponenten immer mehr ab, so daß z. B. bei  $180^\circ$  selbst auf sehr goldreichen Plättchen Anlauffarben infolge Einwirkung des Luftsauerstoffs entstehen, wohl das einfachste Reagens auf den Beginn des Platzwechsels in den Atomgittern.

Sehr scharfe Grenzen der Einwirkung zeigen auch Mischkristalle aus Chlorsilber und Chlornatrium bei Behandeln mit Wasser, wie K. W. S c h m i d t<sup>1)</sup> in Fortführung von T a m m a n n s Versuchen zeigte; die Grenzen liegen hier bei  $\frac{6}{8}$  Mol AgCl, woselbst die Auflösung des NaCl beginnt, und bei  $\frac{5}{8}$  Mol AgCl, woselbst sie vollkommen wird. — Uebrigens müssen Mischkristalle von Salzen viel länger auf hoher Temperatur vorbehandelt werden, um eine regelmäßige Anordnung zu erzielen, als Mischkristalle aus Metallen; es hängt dies offenbar damit zusammen, daß in festen Metallen die Diffusionsfähigkeit erheblich größer ist als in festen Salzen. Daher ist es auch in letzterem Falle viel leichter, durch Abkühlung der im Schmelzfluß gebildeten Mischkristalle, je nachdem langsam oder rasch abgekühlt wird, verschiedenartige („isomere“) Mischkristalle von einer gegebenen Zusammensetzung zu erzielen. Bei Metalllegierungen läßt sich ihr auf verschiedener Anordnung der Atome begründetes verschiedenes Verhalten am besten durch Untersuchung ihres elektromotorischen Verhaltens nachweisen; in allen Fällen aber, bei Metalllegierungen wie bei Salzgemischen, ist die Schutzwirkung der inaktiven Komponente herabgesetzt, wenn die regelmäßige Verteilung nur unvollkommen sich eingestellt hat.

Wir erkennen also, daß die Mischkristalle bei tieferen Temperaturen, bei denen die Geschwindigkeit des inneren Austausches ihrer Komponenten hinreichend klein geworden ist, ein von der sonstigen Reaktionskinetik abweichendes Verhalten aufweisen; im Gebiete der praktisch vollkommenen Schutzwirkung bleibt aber natürlich immer noch eine äußerst kleine Auflösungsgeschwindigkeit zurück, die lediglich durch die Geschwindigkeit des Platzwechsels bestimmt ist.

**Kinetische Natur des physikalischen und chemischen Gleichgewichts.** Am Schlusse unserer Betrachtungen über den Verlauf chemischer Vorgänge wollen wir noch einmal zur Besprechung der Gleichgewichtszustände zurückkehren. Es wurde wiederholt darauf

<sup>1)</sup> Dissertation Göttingen 1917; ausführlich besprochen in der S. 663 erwähnten Arbeit.

hingewiesen, daß im Sinne der kinetischen Molekulartheorie jeder Gleichgewichtszustand zwischen gegenseitiger Umwandlung fähigen Stoffen, mag derselbe mehr physikalischer, mag er ausgesprochen chemischer Natur sein, mag er in einem homogenen, mag er in einem heterogenen System sich herstellen, nicht als ein statischer, sondern als ein dynamischer aufzufassen ist; dieser Anschauung gemäß nehmen wir nicht an, daß im Gleichgewicht die stoffliche Umwandlung überhaupt aufgehört hat, sondern daß sie nur im einen Sinne mit der gleichen Geschwindigkeit sich vollzieht wie im anderen, und daß aus diesem Grunde in Summa keine Aenderung am System zu beobachten ist.

In dieser Weise gaben wir uns Rechenschaft vom Gleichgewicht zwischen Wasser und Wasserdampf (S. 229), zwischen Alkohol und Essigsäure einerseits und Ester und Wasser anderseits (S. 514), zwischen einem gleichen in Lösung und im Gaszustande befindlichen oder sich zwischen zwei Lösungsmitteln verteilenden Stoffe (S. 562) usw. In allen diesen Fällen wurde der Gleichgewichtszustand dadurch charakterisiert, daß während jedes Zeitmomentes der Umsatz im einen Sinne der Reaktionsgleichung ebensoviel wie im entgegengesetzten betrug.

Es drängt sich nun die Frage auf, wie groß dieser Umsatz in jedem einzelnen Falle ist. Es ist jedenfalls evident, daß im Sinne der molekulartheoretischen Betrachtungsweise diese Frage ihre vollkommene Berechtigung und ihr Gegenstand eine wohldefinierte physikalische Bedeutung besitzt, auch wenn sie sich einer direkten experimentellen Beantwortung naturgemäß entzieht. So ist es gewiß von Interesse, zu wissen, wieviel Ester und Wasser sich während der Zeiteinheit im Gleichgewichtszustande zwischen diesen Stoffen und zwischen Alkohol und Essigsäure bildet; die gleiche Menge muß sich dann natürlich während derselben Zeit in Alkohol und Essigsäure umsetzen.

In der Tat ist die Beantwortung dieser Frage in allen den Fällen möglich, wo wir die Reaktionsgeschwindigkeit einer nicht vollständig verlaufenden Reaktion messen können, wie es z. B. im eben erwähnten Falle möglich gewesen ist; bezeichnen wir wieder die Koeffizienten, welche den partiellen Reaktionsgeschwindigkeiten in beiden Richtungen der Reaktionsgleichung entsprechen, mit  $k$  und  $k'$ , so liefert die Messung der tatsächlichen Geschwindigkeit die Differenz

$$k - k'$$

und die Messung des Gleichgewichtszustandes den Quotienten

$$\frac{k}{k'}$$

woraus sich dann  $k$  und  $k'$  einzeln und somit auch der gegenseitige Umsatz im Gleichgewichtszustande berechnen läßt.

Aus der experimentell gemessenen Geschwindigkeit der Esterbildung bei äquivalentem Mengenverhältnis von Alkohol und Säure fanden wir für

$$k - k' = \frac{3}{4} \frac{1}{t} \ln \frac{2-x}{2-3x},$$

und zwar betrug, als die umgesetzte Menge  $x$  nach Äquivalenten und die Zeit  $t$  nach Tagen gezählt wurde (S. 646),

$$\frac{4}{3} (k - k') = 0,00575.$$

Ferner war (S. 530)

$$\frac{k}{k'} = 4,$$

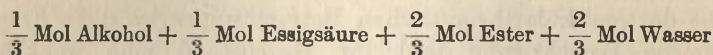
woraus sich

$$k = 0,00575$$

berechnet. Da nun im Gleichgewicht je  $\frac{1}{3}$  Äquivalent Alkohol und Säure vorhanden ist, so folgt die (früher als „partielle“ bezeichnete) Geschwindigkeit des Umsatzes im Gleichgewichtszustande

$$v = 0,00575 \frac{1}{3} \times \frac{1}{3} = 0,00064.$$

Während eines Tages verbinden sich also in dem aus



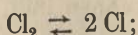
gebildeten und im Gleichgewichte befindlichen Systeme nur

$$0,00064 \text{ Mole}$$

Alkohol und Essigsäure, und die gleiche Menge wird während dieser Zeit natürlich zurückgebildet. Aus der Kleinheit dieser Zahl ersieht man, daß man sich keineswegs den gegenseitigen Austausch immer als sehr stürmisch vorzustellen hat; mit steigender Temperatur freilich (obige Zahl bezieht sich auf Zimmertemperatur) wird die Geschwindigkeit des Austausches im gleichen Maße wie  $k - k'$ , also äußerst rapide zunehmen.

**Molekulartheorie der chemischen Kinetik.** Während die Theorie der chemischen Gleichgewichte sowohl molekulartheoretisch wie besonders thermodynamisch (vgl. Buch IV) weitgehend aufgeklärt ist, besitzen wir noch keine spezielle erfolgreiche Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit, die über die unmittelbaren Forderungen des Massenwirkungsgesetzes, wie wir sie in diesem Kapitel kennen gelernt haben, hinausgeht. Doch sind bemerkenswerte Ansätze von verschiedenen Forschern in neuerer Zeit veröffentlicht worden, die hier kurz besprochen werden sollen.

Betrachten wir etwa eine der einfachsten Reaktionen, wie



bezüglich des Reaktionsmechanismus der Vereinigung von zwei Chloratomen können wir zwar kinetisch erkennen, daß dieselbe der Zahl der

Zusammenstöße zweier Atome proportional sein muß, welche letztere  $\sqrt{2} \cdot \pi \sigma^2 N^2 u$  gleich ist ( $\sigma$  Molekulardurchmesser, wie er für den Zusammenstoß maßgebend ist,  $N$  Zahl der Atome pro Volumeinheit,  $u$  Molekulargeschwindigkeit). Welcher Bruchteil der Zusammenstöße aber zu einer chemischen Vereinigung führt, läßt sich nicht angeben, und insbesondere entsteht die Schwierigkeit, zu erklären, wie sich die große bei der Vereinigung frei werdende Energie (im obigen Beispiel etwa 100 000 cal. pro Mol) auf die vorhandenen Freiheitsgrade des gebildeten Moleküls verteilt.

Noch größer werden die Schwierigkeiten, wenn man sich die Frage vorlegt, in welcher Weise ein  $\text{Cl}_2$ -Molekül die gewaltige Energie erhalten kann, deren es zur Dissoziation bedarf; unter Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung würde es ganz ungeheuer selten vorkommen, daß in einem Molekül die ganz unwahrscheinlich große Energiemenge  $\left(\frac{100\,000}{N_0} \text{ cal. im obigen Beispiel}\right)$  durch zufällige Zusammenstöße sich anhäuft. Nach verschiedenartigen Erfahrungen ist aber die Geschwindigkeit des Molekülzerfalls bei  $\text{Cl}_2$  (und in vielen anderen Fällen) gar nicht so ungeheuer klein.

Wohl aber ist, wie H. Goldschmidt<sup>1)</sup> und bald darauf F. Krüger<sup>2)</sup> zeigten, der große Temperatureinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit kinetisch verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die Zahl von Molekülen mit großer lebendiger Kraft nach Maxwells Verteilungs-

$$\frac{m}{2} v^2$$

gesetz sehr stark (proportional  $\sqrt{T e^{-kT}}$ ; vgl. S. 219) ansteigt.

Wegen weiterer Betrachtungen auf diesem Gebiete sei auf die Arbeiten von M. Trautz<sup>3)</sup>, K. F. Herzfeld<sup>4)</sup> und M. Polanyi<sup>5)</sup> verwiesen. Ich möchte vermuten, daß auf dem Umwege über photochemische Untersuchungen hier eine tiefere Erkenntnis sich anbahnen wird; daß quantentheoretische Ansätze hineinspielen müssen, ist bereits vielfach betont worden.

<sup>1)</sup> Dissertation Breslau 1907; Physik. Zeitschr. 10. 206 (1909).

<sup>2)</sup> Göttinger Nachrichten vom 19. Dez. 1908.

<sup>3)</sup> Vgl. Zeitschr. f. Physik 2. 117 (1920) und die älteren Arbeiten.

<sup>4)</sup> Ann. d. Physik [4] 59. 635 (1919); auf diese Arbeit sei ganz besonders aufmerksam gemacht.

<sup>5)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 1920, S. 49.

## Viertes Buch.

# Die Umwandlungen der Energie (Verwandtschaftslehre II.).

### I. Kapitel.

## Thermochemie I. Anwendungen des ersten Wärmesatzes.

**Allgemeines.** In dem vorangehenden Buche haben wir uns mit den stofflichen Umwandlungen in ihrer Abhängigkeit von dem Mengenverhältnisse der reagierenden Komponenten beschäftigt; indem wir die Verschiebung des Gleichgewichts und den Verlauf der Reaktion stets *isotherm* vollzogen und so Temperaturerhöhungen ausgeschlossen uns dachten, auch von Zufuhr elektrischer Energie und von Einwirkung des Lichtes absahen, konnten wir die chemischen Umsetzungen als rein stoffliche ohne Rücksicht auf die mit ihnen verbundenen Energieänderungen betrachten.

Außer vom Mengenverhältnis ist nun aber Gleichgewicht wie Reaktionsgeschwindigkeit von einer Anzahl anderer Faktoren abhängig, deren Wirkung auf das betrachtete System wir uns sämtlich auf Zuleitung oder Entziehung von Energie zurückgeführt denken können; diese Faktoren sind insbesondere Temperatur, Druck, Elektrisierung und Belichtung. Umgekehrt ist aber eine chemische Umsetzung auch ihrerseits stets von Energieänderungen begleitet, die sich in einer Aenderung eines oder mehrerer dieser Faktoren äußern.

Bei weitem von größter Wichtigkeit und Allgemeinheit sind die Wirkungen von Druck und Temperatur auf chemischen Umsatz einerseits und die Wärmeentwicklung und Leistung äußerer Arbeit bei chemischen Prozessen andererseits; die Besprechung dieser Verhältnisse bildet den Gegenstand der *Thermochemie*, welcher die ersten fünf Kapitel dieses Buches gewidmet seien; in den folgenden werden dann die Grundzüge der *Elektrochemie* und *Photochemie* dargelegt werden.

**Wärmetönung.** Wie in der Einleitung auseinandergesetzt, können wir bei jedem in der Natur sich abspielenden Vorgange folgende Energieänderungen unterscheiden: 1. Abgabe oder Aufnahme von Wärme, 2. Leistung äußerer Arbeit, 3. Aenderung der inneren Energie. Betrachten

wir ein chemisches System und nehmen wir der Einfachheit willen an, es sei, nachdem ein stofflicher Umsatz in ihm stattgefunden hat, wieder zur Anfangstemperatur zurückgekehrt, welche es vor Beginn des Umsatzes besessen hat, so muß nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie die entwickelte Wärme  $q$  vermehrt um die vom Systeme geleistete Arbeit  $A$  gleich der Abnahme der inneren Energie des Systemes sein.

Die bei einer Reaktion entwickelte Wärme kann nun ohne Schwierigkeit dadurch gemessen werden, daß man das Gefäß, welches das Reaktionsgemisch enthält, in das Wasser eines Kalorimeters taucht und die Reaktion passend einleitet; die Erwärmung des Wassers des Kalorimeters und des Wasserwertes des letzteren entspricht der entwickelten Wärme. Die mit dem Vorgange verbundene Arbeitsleistung besteht in fast allen Fällen in der Ueberwindung des Atmosphärendruckes; sie ergibt sich dann aus der mit der Reaktion verbundenen und in Litern gezählten Volumänderung in Literatmosphären und läßt sich durch Multiplikation mit 24,19 auf cal. reduzieren (S. 14).

Die Summe der bei einer Reaktion entwickelten Wärmemenge und der geleisteten äußeren Arbeit, beide Größen in cal. (S. 12) ausgedrückt, wollen wir als „Wärmetönung“ der betreffenden Reaktion bezeichnen; dieselbe kann natürlich positiv oder negativ sein, indem bei einer Reaktion sowohl Wärme entwickelt wie absorbiert, äußere Arbeit sowohl gegen den äußeren Druck wie von dem äußeren Drucke geleistet werden kann; die Wärmetönung gibt also die Aenderung der gesamten Energie des Systems an. Die entwickelte Wärme und die geleistete Arbeit sind natürlich ceteris paribus beide der Quantität der umgesetzten Substanz proportional; wir werden, wo nichts anderes bemerkt ist, die Wärmetönung immer auf den Umsatz eines  $g$ -Äquivalents beziehen.

So beobachtet man z. B., daß bei Auflösung von einem  $g$ -Atom Zink (= 65,4 g) in verdünnter Schwefelsäure bei  $20^{\circ}$  34 200 cal. entwickelt werden. Gleichzeitig wird ein Mol Wasserstoff (= 2 g) in Freiheit gesetzt, wodurch gegen den Druck der Atmosphäre eine gewisse äußere Arbeit geleistet wird; da nun ein Mol eines beliebigen Gases bei  $0^{\circ}$  22,41, bei der absoluten Temperatur  $T$  somit  $22,41 \frac{T}{273}$  Liter (S. 50) einnimmt, so beträgt die vom Systeme geleistete äußere Arbeit

$$22,41 \frac{T}{273} = 0,0821 T \text{ Literatmosphären}$$

oder, da eine Literatmosphäre äquivalent 24,19 cal. ist,

$$1,985 T \text{ oder rund } 2 T \text{ cal.}$$

Bei der Auflösung des Zinks wurde also eine Arbeit von

$$2 (273 + 20) = 586 \text{ cal.}$$

gegen den Atmosphärendruck geleistet.

Die Wärmetönung der Reaktion oder die Differenz zwischen den Werten der inneren Energie, welche das System vor und nach der Auflösung des Zinks besaß, beträgt somit

$$34\,200 + 586 = 34\,786 \text{ cal.}$$

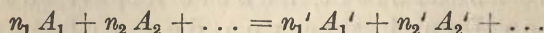
Man ersieht aus diesem Beispiele, daß selbst hier, wo ein Gas sich entwickelt, wo also die Volumänderung des Systems infolge der Reaktion eine sehr bedeutende ist, die geleistete äußere Arbeit nur die Rolle einer Korrektionsgröße spielt, und daß sie in den Fällen, wo die reagierenden und entstehenden Stoffe sämtlich fest oder flüssig sind, die Volumänderung also von einer viel kleineren Größenordnung ist, als gegen die unvermeidlichen Beobachtungsfehler verschwindend gänzlich außer acht gelassen werden kann.

Für die Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff zu flüssigem Wasser ergaben sich 68 400 cal. pro Mol Wasserstoff; da hierbei 1,5 Mole Gas verschwinden, so leistet der Atmosphärendruck gleichzeitig eine Arbeit von  $586 \times 1,5 = 880$  cal., so daß die Änderung der Gesamtenergie nur

$$68\,400 - 880 = 67\,520$$

beträgt.

**Thermochemische Bezeichnungsweise.** Wenn eine Reaktion nach dem allgemeinen Schema



vor sich geht, so wird sie mit einer gewissen Wärmetönung verbunden sein, und zwar möge letztere bei der Vereinigung von  $n_1$  Molen des Stoffes  $A_1$  und  $n_2$  Molen des Stoffes  $A_2$  usw.  $U$  betragen; dann würde sie nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie notwendig  $-U$  betragen, wenn  $n_1'$  Mole des Stoffes  $A_1'$  und  $n_2'$  Mole des Stoffes  $A_2'$  usw. zusammentreten. Der Wert von  $U$  entspricht der Energiedifferenz zwischen den beiden Systemen

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \dots \text{ und } n_1' A_1' + n_2' A_2' + \dots$$

Der Energieinhalt eines chemischen Systems ist gleich der Summe der Energieinhalte der einzelnen Komponenten; bezeichnen wir den Energieinhalt eines Mols des Stoffes  $A$  durch das Symbol

$$(A),$$

so wird

$$n(A)$$

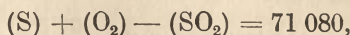
den Energieinhalt von  $n$  Molen des Stoffes  $A$  darstellen. Den Energieinhalt der beiden oben betrachteten Systeme werden wir somit durch die Symbole

$$n_1(A_1) + n_2(A_2) + \dots \text{ und } n_1'(A_1') + n_2'(A_2') + \dots$$

bezeichnen, und die Wärmetönung der zwischen ihnen stattfindenden Reaktion wird

$$U = n_1(A_1) + n_2(A_2) + \dots - n_1'(A_1') - n_2'(A_2') \dots$$

betragen, weil eben  $U$  der Differenz der Energieinhalte beider Systeme entspricht. Wenn  $U$  positiv, d. h. mit dem Verlaufe der Reaktion im Sinne der Gleichung von links nach rechts eine Entwicklung von Wärme verbunden ist, so nennt man die Reaktion *exotherm*; die entgegengesetzte Reaktion muß dann unter Absorption von Wärme vor sich gehen und man nennt sie *endotherm*. So bedeutet z. B. das Symbol

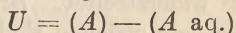


daß einer Vereinigung von 32 g Schwefel und 32 g Sauerstoff eine Wärmeentwicklung von 71 080 cal. entspricht. Die Bildung des Schwefeldioxyds aus den Elementen ist also eine exothermische Reaktion.

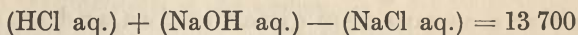
Häufig mißt man die Wärmetönungen von in verdünnter wässriger Lösung reagierenden Substanzen; den Energieinhalt einer in viel Wasser aufgelösten Substanz  $A$  bezeichnet man durch das Symbol



(aq. = aqua); es entspricht demgemäß

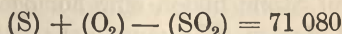


der Wärmemenge, welche bei Auflösen eines Mols von  $A$  in viel Wasser entwickelt wird, der sogenannten *molekularen Lösungswärme*. Der Inhalt der thermochemischen Gleichung



ist dementsprechend der, daß bei der Neutralisation eines Äquivalentes Salzsäure durch ein Äquivalent Natron in verdünnter Lösung 13 700 cal. entwickelt werden, die sogenannte *Neutralisationswärme*.

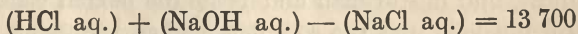
Man pflegt die obige Bezeichnungsweise in den Fällen abzukürzen, wo aus der Beschreibung des Anfangszustandes der nach Beendigung der Reaktion vorhandene Zustand des Systems ohne weiteres zu ersehen ist. Man bezeichnet in einem solchen Falle die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand des Systems dadurch, daß man die Formeln der reagierenden Stoffe durch Kommata getrennt in eine gemeinsame Klammer einschließt. So schreibt man z. B. für



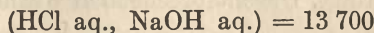
kürzer



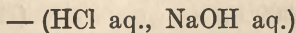
für



kürzer



und ebenso in anderen Fällen. Natürlich bedeutet dann z. B.



die Wärmemenge, welche bei der Zerlegung einer wässrigen Lösung von Chlornatrium in eine wässrige Lösung von Natron und von Salzsäure absorbiert werden würde (13 700 cal.).



Schließlich sei noch erwähnt, daß man der Bequemlichkeit wegen die thermochemischen Formeln häufig atomistisch anstatt molekular schreibt. So bedeutet z. B.

$$(H_2, O) = 67\,520$$

nicht die uns noch unbekanntere Wärmetönung bei Verbindung von atomistischem Sauerstoff, sondern die von einem g-Atom (= 16 g) gewöhnlichen Sauerstoffs mit Wasserstoff. Es ist aber zweifellos richtiger

$$(2 H_2, O_2) = 2 \times 67\,520$$

zu schreiben, wenn auch ein Irrtum in solchen und ähnlichen Fällen wohl ausgeschlossen ist.

**Gesetz der konstanten Wärmesummen.** Lassen wir ein System verschiedenartige chemische Umsetzungen erleiden, um es schließlich wieder auf den Anfangszustand zurückzubringen, so muß die mit den Prozessen verbundene Wärmetönung in Summa gleich Null sein, weil anderenfalls ein Verlust oder Gewinn an Energie zu verzeichnen wäre, was dem ersten Hauptsatze widerstreitet. Bringen wir das System auf zwei verschiedenen Wegen zu dem gleichen Endresultate, so muß hiernach beide Male dieselbe Wärmetönung auftreten, d. h. die Energiedifferenz zwischen zwei gleichen Zuständen des Systems muß die gleiche sein, unabhängig, auf welchem Wege es von dem einen in den anderen Zustand übergeführt wird. Es ist sehr bemerkenswert, daß dieser Satz, welcher natürlich nicht nur für chemische Systeme, sondern allgemeine Gültigkeit besitzt, von Helmholtz<sup>1)</sup> bereits 1840, also früher als das Gesetz von der Erhaltung der Energie aus verschwommenen Vorahnungen über die Schwelle des Bewußtseins der naturwissenschaftlichen Welt getreten war, mit größter Klarheit als das Gesetz der konstanten Wärmesummen ausgesprochen und experimentell sicher begründet wurde.

Zur Verdeutlichung des Satzes der konstanten Wärmesummen diene folgendes Beispiel: wir betrachten ein aus 1 Mol Ammoniak (NH<sub>3</sub>), 1 Mol Chlorwasserstoff (HCl) und einer großen Menge Wasser gebildetes System in den beiden Zuständen: 1. die drei Stoffe befinden sich voneinander getrennt und 2. die drei Stoffe bilden eine homogene Lösung von Chlorammonium in sehr viel Wasser. Wir können aus dem ersten Zustande zum zweiten auf zwei verschiedenen Wegen gelangen, indem man einerseits zunächst die beiden Gase sich zu festem Salmiak verbinden läßt und letzteren in Wasser auflöst, und indem man andererseits die beiden Gase einzeln von Wasser absorbieren läßt und die so entstandenen Lösungen zur gegenseitigen Neutralisation bringt. Die entsprechenden Wärmetönungen betragen:

Erster Weg	Zweiter Weg
(NH <sub>3</sub> , HCl) = + 42100 cal.	(NH <sub>3</sub> , aq.) = + 8400 cal.
(NH <sub>4</sub> Cl aq.) = — 3900 „	(HCl, aq.) = + 17300 „
	(NH <sub>3</sub> aq., HCl aq.) = + 12300 „
(NH <sub>3</sub> , HCl, aq.) = + 38200 cal.	(NH <sub>3</sub> , HCl, aq.) = + 38000 cal.

<sup>1)</sup> Ostwalds Klassiker Nr. 9.

In der Tat ergibt sich die Energiedifferenz zwischen dem Anfangs- und Endzustand des Systems in beiden Fällen innerhalb der Beobachtungsfehler gleich.

Der Satz der Konstanz der Wärmesummen ist für die praktische Thermochemie von ganz außerordentlicher Wichtigkeit und von vielseitiger Anwendung. Für die direkte Untersuchung im Kalorimeter sind nur wenige Reaktionen geeignet, weil es für die Genauigkeit der Messung unbedingt erforderlich ist, daß die Reaktion sich leicht hervorrufen läßt, schnell verläuft, um nicht durch Wärmeabgabe allzu große Verluste zu haben, und frei von Nebenreaktionen ist, die häufig sich nicht in Rechnung setzen lassen. Fast immer aber gelingt es in den Fällen, wo die Bedingungen der Schnelligkeit, Vollständigkeit und Einfachheit des Verlaufes nicht erfüllt sind, auf Umwegen zum Ziele zu gelangen, indem man durch Zuhilfenahme geeigneter Zwischenkörper das System von dem einen in den anderen der beiden Zustände überführt, deren Energiedifferenz gemessen werden soll. So ist es uns nicht möglich, die Energiedifferenz zwischen Graphit und Diamant direkt zu bestimmen, weil eben die Ueberführung der einen Modifikation in die andere sich nicht bewerkstelligen läßt. Verwandeln wir aber Graphit und Diamant mit Hinzuziehung eines Zwischenkörpers in die gleiche Verbindung, so liefert die Differenz dieser beiden Wärmemengen den Wärmewert der Umwandlung aus der einen Modifikation in die andere.

Ein derartiger, sehr häufig benutzter Zwischenkörper ist der Sauerstoff; als z. B. in der kalorimetrischen Bombe (s. w. u.) die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs<sup>1)</sup> verbrannt wurden, ergab sich für

	Diff.
Graphit . . . . .	94 272
Diamant . . . . .	94 428
	— 156

es würden somit beim Uebergang von 12 g Graphit in Diamant 156 cal. absorbiert werden. Auf dem gleichen Wege läßt sich die Bildungswärme der organischen Verbindungen aus dem Wärmewerte ihrer Verbrennung in Sauerstoff ermitteln, bei welchem Vorgange die Verbindung von unbekannter in Verbindungen von bekannter Bildungswärme ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  usw.) übergeführt wird (s. w. u.). Die Energiedifferenz von ( $\text{H}_2$ ,  $\text{J}_2$ ) und 2 (HJ) ist ebenfalls keiner direkten Messung zugänglich, weil Wasserstoff und Jod sich nur äußerst langsam und träge miteinander verbinden; wenn wir aber Jodwasserstoff in Wasser lösen, mit Kali neutralisieren, das Jod durch Chlor in Freiheit setzen, das gebildete Chlorkalium in Kali und Salzsäure zerlegen, die Salzsäure wiederum in Chlor und Wasserstoff spalten, so sind wir mittels der Zwischenkörper  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KOH}$  und  $\text{Cl}_2$  von gasförmigem Jodwasserstoff zu freiem Wasserstoff und freiem Jod gelangt, und zwar mittels Reaktionen, die schnell und glatt in dem einen oder anderen Sinne verlaufen und deren Wärmetönung demgemäß einzeln gut meßbar ist. In der Tat hat man auf diesem Wege die Bildungswärme des gasförmigen Jodwasserstoffs bestimmt.

<sup>1)</sup> W. A. Roth, Zeitschr. f. Elektrochem. 21, 3 (1915).

**Einfluß der Temperatur auf die Wärmetönung.** Wenn wir die gleiche Reaktion einmal bei der Temperatur  $t_1$ , sodann bei  $t_2$  sich abspielen lassen, so wird in beiden Fällen die Wärmetönung eine verschiedene sein, und zwar möge sie  $U_1$  und  $U_2$  betragen. Nun können wir folgenden Kreisprozeß uns ausgeführt denken. Bei der Temperatur  $t_1$  lassen wir die Reaktion vor sich gehen, wobei die Wärmemenge  $U_1$  entwickelt wird; hierauf erhöhen wir die Temperatur des Systems auf  $t_2$ , wobei es der Zufuhr von  $(t_2 - t_1) c'$  cal. bedarf, wenn  $c'$  die Wärmekapazität der bei der Reaktion entstandenen Stoffe bedeutet; wenn wir nun die Reaktion bei  $t_2$  im entgegengesetzten Sinne vor sich gehen lassen und hierauf wieder auf  $t_1$  abkühlen, so wird einerseits die Wärmemenge  $U_2$  gebunden, andererseits diejenige  $(t_2 - t_1) c$  abgegeben, worin  $c$  die Wärmekapazität der reagierenden Stoffe bedeutet, und das System ist wieder zum Anfangszustande zurückgekehrt. Das Gesetz von der Erhaltung der Energie liefert hier die Beziehung, daß vom Systeme ebensoviel Wärme aufgenommen wie abgegeben ist, daß also

$$U_2 + (t_2 - t_1) c' = U_1 + (t_2 - t_1) c$$

oder

$$\frac{U_2 - U_1}{t_2 - t_1} = c - c'$$

sein muß; der Ueberschuß der Wärmekapazität der reagierenden über die der gebildeten Stoffe liefert also die Zunahme der Wärmetönung pro Grad Temperaturerhöhung. Da nun die spezifischen Wärmen der in der Reaktionsgleichung vorkommenden Stoffe der direkten Messung einzeln zugänglich sind, so läßt sich der Temperaturkoeffizient der Wärmetönung auf diesem indirekten Wege sehr viel genauer bestimmen, als durch unmittelbare Messung der Wärmetönung bei zwei verschiedenen Temperaturen möglich wäre. Die obige Gleichung ergibt sich übrigens auch direkt durch Anwendung des S. 10 abgeleiteten allgemeinen Satzes.

**Thermochemische Methoden.** Die thermochemischen Methoden sind diejenigen der Kalorimetrie überhaupt, deren Grundzüge man in jedem Lehrbuche der Physik entwickelt findet. Weitaus am häufigsten bedient man sich des Wasserkalorimeters, doch kommt in neuerer Zeit auch zuweilen das Bunsensche Eiskalorimeter zur Verwendung, besonders wenn es sich um Messungen sehr kleiner Wärmemengen handelt. Die mit letzterem Apparate gewonnenen Zahlen gelten natürlich für  $0^\circ$  und sind daher nicht unmittelbar vergleichbar mit denen, die mittels des Wasserkalorimeters erhalten wurden und sich gewöhnlich auf eine in der Nähe von  $18^\circ$  gelegene Temperatur beziehen. Bei der Umrechnung der verschiedenen Beobachtungen sind die S. 12 wegen der Energieeinheit gemachten Bemerkungen zu beachten; wir werden natürlich auch hier wie in allen Fällen die auf Wasser von  $15^\circ$  bezogene Kalorie zugrunde legen.

Da auch bei schnell verlaufenden chemischen Reaktionen es einer

gewissen Zeit bedarf, ehe sich die Reaktionswärme gleichmäßig dem Kalorimeter mitgeteilt hat, so muß wegen der während des Versuchs durch Strahlung abgegebenen oder aufgenommenen Wärme korrigiert werden; man ermittelt diese Korrektur bekanntlich in der Weise, daß man den Gang des Thermometers einige Zeit vor Beginn und nach Beendigung des eigentlichen Versuchs beobachtet<sup>1)</sup>. Diese Korrektur bedingt eine gefährliche Fehlerquelle bei thermochemischen Messungen, und es muß daher die Versuchsanordnung so getroffen werden, daß jene Korrektur einen möglichst kleinen Betrag annimmt. Dies wird durch Innehaltung folgender Bedingungen erfüllt:

1. Die Reaktion, deren Wärmetönung zu bestimmen ist, muß sich möglichst schnell abspielen.

2. Die Wärmekapazität des Kalorimeters muß möglichst groß und so die von der Reaktionswärme erzeugte Temperaturänderung des Kalorimeters möglichst klein gemacht werden.

Die zweite Bedingung verlangt also die Anwendung empfindlicher Thermometer, um die Temperaturänderung noch sicher (z. B. auf ein Tausendstel ihres Betrages) messen zu können. Ausgezeichnet eignet sich das S. 299 beschriebene Thermometer nach Beckmann, das noch Tausendstelgrade zu schätzen und daher mit einer Temperaturerhöhung von einem Grade und darunter genaue Messungen anzustellen gestattet. Nebenstehende Abbildung (Fig. 39) zeigt ein mit einfachen Mitteln leicht herzustellendes Modell eines Kalorimeters, dessen ich mich gelegentlich<sup>2)</sup> auf Vorschlag Ostwalds bediente. Innerhalb eines weiten Becherglases ruht auf Korkschnitten, die mit Siegellack festgekittet sind, ein zweites, engeres, oben abgesprengtes Becherglas. Durch einen Holzdeckel, der auf dem äußeren Becherglase aufliegt, gehen ein Beckmannsches Thermometer, ein dünnwandiges Reagierglas, in welchem die Reaktion vor sich geht, und ein aus Messing oder besser aus Platin gefertigter Rührer, an dessen oberem Ende ein aus schlechtleitendem Materiale (Hartgummi, Holz) gefertigter kleiner Griff sich befindet. Will man Verdünnungs- oder Lösungswärme messen, so kommt die Substanz in den Reagierzylinder, dessen Boden nach erfolgtem Temperaturengleich mittels eines Glasstabes durchstoßen wird. Ein Vorteil des Apparates ist seine Durchsichtigkeit; wenn das innere Becherglas etwa ein Liter faßt, so

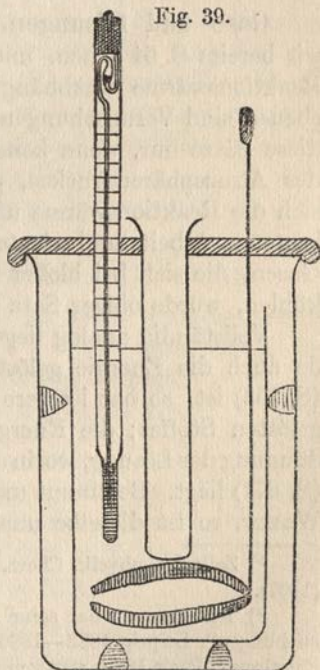


Fig. 39.

<sup>1)</sup> Näheres darüber siehe die Handbücher der Physik oder z. B. Ostwald, Allg. Chem. 2. Aufl. S. 572 (1891).

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 2. 53 (1888).

beträgt ferner der Wasserwert von Glas, Rührer, Thermometer usw. nur wenige Prozent der gesamten Wärmekapazität. Mit geringfügigen Abänderungen ist das beschriebene Kalorimeter auch zur Messung von spezifischen Wärmen, Schmelzwärmen usw. brauchbar. — Operiert man mit Salzlösungen, so ist die S. 111 bezüglich ihrer Wärmekapazität mitgeteilte Regel von Wichtigkeit. — Einen Apparat zur Untersuchung der Thermochemie sehr verdünnter Lösungen, der äußerst kleine Wärmemengen zu messen gestattet, hat v. Steinwehr angegeben<sup>1</sup>).

Auf die Bestimmung von Verbrennungswärmen werden wir noch weiter unten zu sprechen kommen; eine Methode, um die Reaktionswärmen aus der Aenderung chemischer Gleichgewichtszustände theoretisch berechnen zu können, werden wir im zweiten und dritten Kapitel dieses Buches kennen lernen.

Historisch sei noch bemerkt, daß neben Heß, Andrews, Graham, Marignac, Favre und Silbermann u. a. die thermochemische Untersuchung der verschiedensten Reaktionen besonders von J. Thomsen (seit 1853) in Kopenhagen und Berthelot (seit 1865) in Paris in Angriff genommen und systematisch durchgeführt wurde<sup>2</sup>).

**Gase und Lösungen.** Da die innere Energie von Gasen, wie wir bereits S. 54 sahen, mit ihrem Volumen sich nicht ändert, so ist die Reaktionswärme unabhängig von der Dichte der reagierenden Gase; ebenso sind Vermischungen von Gasen ohne Einfluß. Natürlich gelten diese Sätze nur, wenn keine äußere Arbeit, etwa durch Zurückdrängung des Atmosphärendruckes, geleistet wird; geschieht dies, so verkleinert sich die Reaktionswärme um einen der gegen den Atmosphärendruck geleisteten Arbeit äquivalenten Betrag (S. 669). Bei stark komprimierten Gasen, die sich bei bloßer Dilatation (ohne Leistung äußerer Arbeit) abkühlen, würde obiger Satz selbstverständlich nicht mehr genau zutreffen.

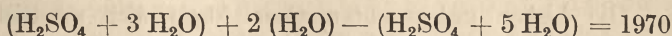
Vollständig analog liegen die Verhältnisse bei verdünnten Lösungen; da auch die Energie gelöster Stoffe unabhängig von der Konzentration (S. 153) ist, so hat letztere keinen Einfluß auf die Reaktionswärme eines gelösten Stoffes; die Energie von (*A* aq.) ist unabhängig von der Verdünnung der Lösung, worin die Berechtigung zur Einführung dieses Symbols (S. 671) liegt. Bestimmt man z. B. die Lösungswärme eines Stoffes in viel Wasser, so ist dieselbe unabhängig von der angewandten Wassermenge;

<sup>1</sup>) Zeitschr. physik. Chem. 36. 185 (1901); vgl. auch Rümelin, *ibid.* 58. 449 (1907).

<sup>2</sup>) Thomsen hat seine Messungen in dem Werke „Thermochemische Untersuchungen“, Leipzig 1882—1886, Berthelot die seinigen im „Essai de mécanique chimique“, Paris 1879, zusammengestellt. Vgl. auch Naumann, „Thermochemie“, Braunschweig 1882, und Jahn, „Thermochemie“, Wien 1892. Zusammenstellungen der thermochemischen Daten verschiedener Beobachter findet man im Chemikerkalender usw.; die im folgenden mitgeteilten Zahlenangaben sind großenteils der kritischen und sehr vollständigen Zusammenstellung Ostwalds, *Allg. Chem.* 2. Aufl. Band II, Leipzig 1893, entnommen. — Eine neuere Zusammenstellung verdankt man Berthelot („Thermochemie“, Paris 1897) und J. Thomsen. Thermochemische Untersuchungen (deutsch von J. Traube), Stuttgart 1906. — Vgl. ferner W. A. Roth, *Thermochemie, Handwörterbuch der Naturw.* 1913.

bestimmt man die Verbindungswärme eines Metalls mit Säure, so ist dieselbe unabhängig von der Konzentration der Säure, wenn letztere in viel Wasser gelöst ist usw. Dies ist in der Regel nicht mehr der Fall bei konzentrierten Lösungen, wenn sie nämlich bei der Verdünnung merkliche Wärmeerscheinungen liefern; so ist z. B. die Auflösungswärme des Zinks in konzentrierter Schwefelsäure eine andere als in verdünnter.

Von der Verdünnungswärme war schon S. 123 die Rede; hier sei nur noch daran erinnert, daß z. B. die Gleichung



besagt, daß beim Hinzufügen von weiteren zwei  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer Lösung von der Zusammensetzung  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$  1970 cal. entwickelt werden, und ferner daß die Verdünnungswärme sowohl positiv, wie bei der Schwefelsäure, als auch negativ, wie beim Salpeter, sein kann.

**Aggregatzustandsänderungen.** Wenn eine Substanz eine Aenderung des Aggregatzustandes erfährt, sei es, daß dieselbe in Verdampfung, Gefrieren, Sublimieren, oder sei es schließlich, daß sie in einem Uebergange aus einer Modifikation in eine andere besteht, so ändert sich stets ihr Energieinhalt und um den gleichen Betrag natürlich auch die Reaktionswärme. Insbesondere ist bei Reaktionen, bei denen Niederschläge ausfallen, auf die Modifikation letzterer zu achten; fällt man z. B. aus Quecksilberchloridlösung mittels Jodkaliums Quecksilberjodid, so scheidet sich zunächst die gelbe Modifikation ab, die sich aber alsbald in die stabilere rote umwandelt, was eine nachträgliche Wärmetönung bedingt.

Es beträgt z. B. die Energiedifferenz zwischen Wasserdampf von  $100^\circ$  und Wasser von der gleichen Temperatur

$$(\text{H}_2\text{O gasf.}) - (\text{H}_2\text{O flüssig}) = 536,4 \times 18 - 2 \times 373 = 8910,$$

weil die Verdampfungswärme von 1 g Wasser zu 536,4 gefunden wurde und die äußere geleistete Arbeit pro Mol  $2T = 746$  ausmacht. Die Energiedifferenz zwischen flüssigem Wasser und Eis beträgt

$$(\text{H}_2\text{O flüssig}) - (\text{H}_2\text{O fest}) = 79,7 \times 18,014 = 1435,$$

weil beim Gefrieren von 1 g Wasser 79,7 cal. frei werden. Die äußere Arbeit hat wegen der geringen Volumänderung hier nur einen minimalen Betrag. Die Energiedifferenz zwischen 1 g-Atom der rhombischen und der monosymmetrischen Modifikation des Schwefels beträgt z. B. bei  $0^\circ$

$$(S_r) - (S_m) = 32 \times 2,40 = 76,8.$$

Es ist daher thermochemischen Angaben in allen Fällen, wo ein Zweifel obwalten kann, Auskunft darüber beizufügen, in welchem Aggregatzustande bzw. in welcher Modifikation die reagierenden und gebildeten Substanzen sich befanden.

**Lösungswärmen.** Unter Lösungswärme versteht man, wie schon S. 676 erwähnt, die Wärmemenge, die bei der Auflösung eines Mols der Substanz in einer großen Menge des Lösungsmittels entwickelt wird. Kennt man die Verdünnungswärme der Substanz, so vermag man natürlich

auch die Wärmemenge zu berechnen, wenn man sie zu beliebig großer Konzentration auflöst. Die Wärmemenge, die man beobachten würde, wenn man die Substanz gerade zur Sättigung auflöst, ist von der soeben definierten Lösungswärme immer mehr oder minder verschieden und hat sogar bisweilen ein entgegengesetztes Vorzeichen wie jene.

Die Lösungswärme der Gase enthält noch die äußere Arbeit; um die Wärmetönung der Auflösung zu erhalten, ist daher von den bei Auflösung unter konstantem Druck gefundenen Zahlen noch + 580 zu subtrahieren. Die bisher untersuchten Gase lösen sich sämtlich unter *Wärmeeentwicklung*; auch für die Flüssigkeiten trifft dies wenigstens in der Regel zu, während die festen Stoffe bisweilen unter *Wärmeentwicklung*, häufiger jedoch unter *Wärmeabsorption* sich lösen. Die Erklärung hiervon ist einfach: geht man von der sehr wahrscheinlichen Annahme aus, daß ein gasförmiger Stoff stets eine positive Lösungswärme besitzt, so wird er im flüssigen Zustande unter *Wärmebindung* oder unter *Wärmeentwicklung* sich lösen, je nachdem seine Verdampfungswärme die Lösungswärme übersteigt oder nicht, und ebenso wird für das Zeichen der Lösungswärme im festen Zustande die Differenz von Sublimationswärme und Lösungswärme im gasförmigen Zustande maßgebend sein. Das eben mitgeteilte Verhalten der Lösungswärme für die verschiedenen Aggregatzustände ist also dahin zu deuten, daß die Lösungswärme im gasförmigen Zustande in der Regel größer ist als die Verdampfungswärme, aber häufig kleiner als die um die Schmelzwärme vergrößerte Verdampfungswärme, d. h. die Sublimationswärme.

Im allgemeinen, besonders beim Vergleiche schwerlöslicher und chemisch analoger Stoffe, findet man die Präzipitationswärme (= negativer Wert der Lösungswärme) um so größer, je schwerer löslich die Substanz ist<sup>1)</sup>.

Wir werden weiter unten einen Weg kennen lernen, um auch die Lösungswärme sehr schwerlöslicher Salze sicher zu bestimmen. Die Differenz der Lösungswärme einer Substanz in zwei Lösungsmitteln würde natürlich die Wärmeerscheinungen bei der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln berechnen lassen.

**Bildungswärme.** Unter der Bildungswärme einer chemischen Verbindung versteht man die Energiemenge, die bei Bildung der Verbindung aus den sie zusammensetzenden Elementen nach außen abgegeben wird. Dieselbe ist das thermochemische Charakteristikum der betreffenden Verbindung; kennt man die Bildungswärme aller der Stoffe, die sich an einer beliebigen chemischen Reaktion beteiligen, so kennt man auch die Wärmetönung dieser Reaktion. Wir können uns nämlich die auf der linken Seite der Reaktionsgleichung befindlichen Substanzen zunächst in die Elemente zerlegt und hierauf die Elemente zu den Substanzen vereinigt denken, die sich auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung befinden; dann wird im ersten Stadium der Reaktion eine Wärmemenge absorbiert, die der Summe der Bildungswärmen der auf der linken

<sup>1)</sup> Thomsen, Journ. prakt. Chem. [2] 13. 241 (1876).

Seite der Gleichung stehenden Substanzen, und im zweiten Stadium eine Wärmemenge entwickelt, die der Summe der Bildungswärmen der auf der rechten Seite der Gleichung befindlichen Substanzen entspricht. Ob der chemische Prozeß tatsächlich so verläuft, kommt natürlich gar nicht in Betracht, weil die Aenderung der Gesamtenergie jedes Systems unabhängig von dem Wege ist, auf dem es die Aenderung zurücklegt. Wir erhalten so den Satz:

Die Wärmetönung einer Reaktion ist gleich der Summe der Bildungswärmen der entstandenen, vermindert um die Summe der Bildungswärmen der verschwundenen Moleküle.

Aus der Wärmetönung einer Reaktion und der Wärmekapazität  $C$  der entstandenen Produkte kann man natürlich die Temperaturerhöhung berechnen, die infolge der Reaktionswärme eintritt (Flammentemperaturen); es ist nämlich

$$\int_{t_0}^t C dt = q,$$

wenn  $t_0$  die Anfangs-,  $t$  die Endtemperatur bedeuten.  $C$  muß natürlich als Temperaturfunktion gegeben sein. Vgl. hierüber z. B. Nernst und Schönflies, Mathemat. Behandl. der Naturwissensch. 9. Aufl. S. 152. München 1919.

**Verbrennungswärme organischer Verbindungen.** Während wir dank den Bemühungen der oben angeführten Forscher die Wärmetönung fast aller wichtigeren Reaktionen der anorganischen Chemie entweder den Tabellen direkt zu entnehmen oder indirekt sicher zu berechnen imstande sind, befinden wir uns nicht in der gleichen günstigen Lage gegenüber vielen Reaktionen der Kohlenstoffverbindungen; der Grund hiervon ist einfach der, daß die Zahl der schnell und ohne Bildung von Nebenprodukten verlaufenden Reaktionen, die ja allein zur thermochemischen Untersuchung sich eignen, hier viel geringer ist als dort. Nur eine Reaktion gibt es, die in fast allen Fällen schnell und glatt verläuft, nämlich die Verbrennung der Verbindung in überschüssigem Sauerstoff, wobei sämtlicher Kohlenstoff zu Kohlensäure und sämtlicher Wasserstoff zu Wasser oxydiert wird; daher bediente sich denn auch die organische Thermochemie vorwiegend der gleichen Reaktion, welche die analytische Chemie bekanntlich seit langem bei der Elementaranalyse anwendet, eben der Verbrennung.

Was die experimentelle Seite anlangt, so besteht die gegenwärtig fast ausschließlich angewandte Methode darin, daß man die Substanz innerhalb einer stählernen, gut emaillierten Kapsel, die mit Sauerstoff von etwa zwanzig Atmosphären beschickt wird, mittels eines durch einen galvanischen Strom glühend gemachten Eisendrahts entzündet (Berthelots kalorimetrische Bombe); der Apparat befindet sich innerhalb eines Wasserkalorimeters, das die entwickelte Wärmemenge aufnimmt<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Daß sich mit diesem Apparat eine außerordentliche Exaktheit erreichen läßt, haben die Untersuchungen von E. Fischer und Wrede ergeben (Sitzungsber. kgl. preuß. Akad. Wiss. Berlin 1908, S. 129).



Man erhält so natürlich die **Verbrennungswärme bei konstantem Volumen**, oder die **Verbrennungswärme schlechthin**, die der Aenderung der Gesamtenergie entspricht; die **Verbrennungswärme bei konstantem Drucke** enthält noch den sozusagen zufälligen Betrag der äußeren Arbeit und wird erhalten, indem man von jener so viel mal  $2 T$  abzieht, wie Moleküle mehr gebildet werden, als verschwinden.

Aus der **Verbrennungswärme** kann man die **Bildungswärme** sofort berechnen, indem man jene von der Summe der **Bildungswärmen** des entstandenen flüssigen Wassers (67 500 pro Molekül) und der entstandenen Kohlensäure (94 400 pro Molekül) und eventuell der gebildeten schwefligen Säure (71 100 pro Molekül) subtrahiert, und zwar erhält man bei Benutzung dieser Zahlen die **Bildungswärme** aus **Diamant**, **gasförmigem Sauerstoff** und **Wasserstoff** und eventuell **rhombischem Schwefel** bei der Versuchstemperatur.

Da für die wichtigsten organischen Verbindungen die **Verbrennungswärmen** bestimmt und somit auch die **Bildungswärmen** bekannt sind, so kann man nach S. 679 die **Wärmetönungen** aller Reaktionen zwischen diesen Verbindungen berechnen. Es ist sogar nicht einmal notwendig, die **Bildungswärmen** zu berechnen, sondern man erhält offenbar die **Wärmetönung** jeder **Reaktion** aus der **Summe der Verbrennungswärmen der verschwundenen**, **vermindert um die Summe der Verbrennungswärmen der gebildeten Stoffe**. Allein das Resultat derartiger Rechnungen wird häufig sehr ungenau, indem die **Reaktionswärme** aus der Differenz nur wenig verschiedener Größen resultiert, in denen die **Beobachtungsfehler** naturgemäß einen sehr hohen prozentischen Betrag erreichen. So beträgt z. B. die **Verbrennungswärme** der **Fumarsäure** 320 300, diejenige der geometrisch isomeren **Maleinsäure** 326 900; somit würden hiernach beim Uebergang der **Maleinsäure** in die stabilere **Fumarsäure** 6600 cal. entwickelt werden. Allein letztere Zahl ist äußerst unsicher, denn selbst wenn die **Beobachtungsfehler** bei Bestimmung der **Verbrennungswärmen** nur 0,5 % betragen sollten, so würde ihre Differenz bis auf fast 50 % unsicher werden; beim gleichen Beobachter werden allerdings die relativen Werte der Messungen, auf die es hier ankommt, erheblich genauer sein können.

Ueber die Beziehungen zwischen **Verbrennungswärme** und **Konstitution** war bereits S. 371 die Rede. Es folge hier noch die **Aufzählung** von **Verbrennungswärmen** einiger wichtiger Substanzen, und zwar, zur Vermeidung von Nullen, ausgedrückt, wie S. 372, in **großen Kalorien** (= 1000 cal.):

Aethylalkohol . . . . .	340
Mannit . . . . .	727
Zellulose . . . . .	680
Rohrzucker . . . . .	1355
Essigsäure . . . . .	210
Benzoesäure . . . . .	772
Aethylacetat . . . . .	554
Harnstoff . . . . .	152

Der Bildung des Aethylacetats aus Säure und Alkohol würde nach diesen Zahlen eine Wärmetönung von

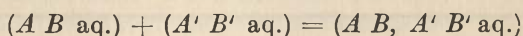
$$340 + 210 - 554 = -4,$$

also ein ziemlich geringfügiger Betrag, entsprechen.

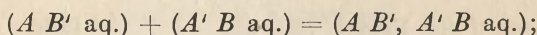
**Thermochemie der Elektrolyte.** Die Hypothese der elektrolytischen Dissoziation hat auch über die Bedeutung der Wärmetönungen von in Salzlösungen sich abspielenden Reaktionen neues Licht geworfen und einige vorher empirisch gefundene Regeln in einfacher Weise als notwendige Folgerungen der Theorie erklärt.

Wenn man zwei Lösungen vollständig dissoziierter Elektrolyte mischt, so findet, vorausgesetzt, daß die Ionen beider Elektrolyte nicht zu einem elektrisch neutralen Moleküle oder einem Ionenkomplexe zusammentreten, offenbar keine Wärmeentwicklung statt; dieser Fall liegt z. B. beim Vermischen der meisten Salzlösungen vor. Die Erfahrung bestätigt diesen Schluß; das sogenannte Gesetz der Thermo neutralität von Salzlösungen ist nämlich nichts anderes als Ausdruck der Erfahrung, daß Salzlösungen beim Vermischen (wenn nicht Bildung von Niederschlägen statthat) keine Wärmeerscheinungen liefern.

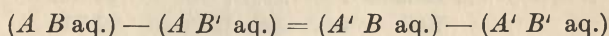
Es seien  $AB$  und  $A'B'$  zwei Salze, die dem Gesetze der Thermo neutralität Folge leisten; dann liefert also die Vermischung



keine merkliche Wärmetönung; dasselbe gilt nun aber auch für die Vermischung

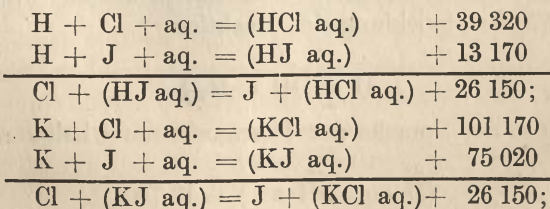


die in beiden Fällen entstanden und durch die auf der rechten Seite der Gleichung befindlichen Symbole bezeichneten Lösungen sind nun aber identisch; somit wird



oder in Worten: die Differenz der Bildungswärmen zweier Salzlösungen mit einem gemeinsamen Ion ist eine für die beiden anderen Radikale charakteristische Konstante und unabhängig von der Natur des gemeinsamen Ions.

So ist z. B.



es ergibt sich also in der Tat

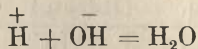


wenn man bei einem in verdünnter wässriger Lösung befindlichen Jod das Jod durch Chlor ersetzt, so beobachtet man also stets die gleiche Wärmeentwicklung (26 150 cal.). Es handelt sich eben in diesen Fällen stets um die gleiche Reaktion, nämlich den Ersatz des Jodions durch das Chlorion; substituieren wir dagegen im gelösten Kaliumjodat ( $KJ\text{O}_3$ ) das Jod durch Chlor, so würde man eine ganz andere Wärmetönung, nämlich eine Absorption von 31 700 anstatt einer Entwicklung von 26 150 cal. beobachten, weil hier Jod und Chlor keine Ionen sind und somit eine ganz andere Reaktion sich abspielt.

Anders liegt die Sache in dem Falle, wo die Vermischung einen Zusammentritt der Ionen zu einem elektrisch neutralen Molekül zur Folge hat, das in Lösung verbleiben oder auch ausfallen kann. Das wichtigste derartige Beispiel für den ersteren Fall haben wir bereits S. 588 im Neutralisationsvorgange kennen gelernt; mischt man eine starke Säure und eine starke Basis, so treten die Wasserstoff- und Hydroxylionen fast vollständig zum Molekül des Wassers zusammen. Das negative Ion der Säure und das positive Ion der Base bleiben in Freiheit, wenn, wie z. B. stets bei einwertigen Basen und Säuren, das aus ihnen kombinierte Salz weitgehend dissoziiert ist. Wir erhalten so den wichtigen Satz, daß die Neutralisation einer starken Base durch eine starke Säure stets die gleiche Wärmetönung liefern muß. Nachfolgende Tabelle lehrt, wie gut die Erfahrung diesen Satz bestätigt.

Säure und Basis	Neutralisationswärme
Chlorwasserstoff und Natron . . . . .	13 700
Bromwasserstoff „ „ . . . . .	13 700
Salpetersäure „ „ . . . . .	13 700
Jodsäure „ „ . . . . .	13 800
Chlorwasserstoff und Lithion . . . . .	13 700
„ „ Kali . . . . .	13 700
„ „ Baryt . . . . .	13 800
„ „ Kalk . . . . .	13 900

Bei den zweisäurigen Basen beziehen sich die Zahlen natürlich nicht auf ein Molekül, sondern auf ein Äquivalent der Base. Die Bedeutung der Zahlen ist also (wenn man von der geringfügigen Korrektur absieht, welche durch die nicht vollständige Dissoziation bedingt wird) einfach die, daß sie die Wärmeentwicklung der Reaktion



angeben, oder in der Sprache der Thermochemie erhalten wir

$$(\overset{+}{\text{H}} \text{ aq.}, \overset{-}{\text{OH}} \text{ aq.}) = 13 700.$$

Wenn Säure oder Basis nur teilweise elektrotisch dissoziiert sind, so ändert sich die Neutralisations-

wärme um den Energiebetrag, der bei der Aufspaltung in die Ionen ins Spiel tritt. Tatsächlich zeigen die folgenden Beispiele, daß die Neutralisationswärme unter diesen Umständen merklich verschiedene Werte annimmt; es ergab sich für die Neutralisationswärme folgender schwacher Säuren durch Natron oder Kali:

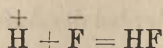
Säure	Neutralisationswärme	Dissoziationswärme
Essigsäure . . . . .	13 400	+ 300
Dichloressigsäure . . . . .	14 830	— 1130
Phosphorsäure . . . . .	14 830	— 1130
Flußsäure . . . . .	16 270	— 2570

Wären die Säuren völlig dissoziiert, so würden wir eine Wärmeentwicklung von 13 700 bei der Neutralisation erhalten; die Abweichung von diesem Normalwert ist auf Rechnung der elektrolytischen Dissoziation zu setzen. Die Differenzen sind in der letzten Spalte verzeichnet und bedeuten also die Wärmemenge, die bei der elektrolytischen Dissoziation der betreffenden Säure verbraucht wird; sie dürfen natürlich nur den Wert ungefährender Schätzung beanspruchen, weil sie einerseits, als aus der Differenz zweier nicht sehr verschiedener Wärmemengen erhalten, mit erheblichen Beobachtungsfehlern behaftet sind, und andererseits die Voraussetzungen der Berechnung nur mangelhaft zutreffen, daß die Säure gar nicht, Base und Neutralsalz aber vollständig dissoziiert sind<sup>1)</sup>. Immerhin sind diese Zahlen, zu denen wir im nächstfolgenden Kapitel auf einem völlig unabhängigen Wege gelangen werden, wohl geeignet, uns einen Begriff von dem Betrag der Energieänderungen zu liefern, die mit der Spaltung in die Ionen verbunden sind. Da fällt zunächst auf, daß bei jener Spaltung bald Wärme gebunden, bald Wärme frei wird, bei dem Zusammentritt der Ionen zum elektrisch neutralen Molekül daher umgekehrt Wärme bald entwickelt, bald absorbiert wird, und daß sie ihrem absoluten Betrage nach in allen Fällen nicht sehr beträchtlich ist.

Neutralisiert man Ammoniak, eine nur sehr wenig dissoziierte Base, mit einer starken Säure, so entsteht eine Wärmeentwicklung von 12 300 cal.; die zur Spaltung in die Ionen verbrauchte Wärme ist also auf  $13\,700 - 12\,300 = +1400$  cal. zu schätzen.

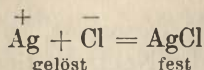
Vermischen wir das (weitgehend dissoziierte) Salz einer schwachen Säure mit einer starken Säure, so haben wir einen der Neutralisation einer starken Säure durch eine starke Basis insofern vergleichbaren Vorgang, als hier wie dort infolge der Vermischung glatt auf zwei Ionen zu einem elektrisch neutralen Moleküle zusammentreten. Fügen wir z. B. zum Natriumsalz der schwachen Flußsäure Salzsäure, so geht die Reaktion

<sup>1)</sup> Die Verdünnungswärme einiger schwachen Säuren in verdünnten Lösungen, aus der sich die Dissoziationswärme berechnen läßt, hat E. Petersen gemessen (Zeitschr. physik. Chem. **11**, 174 [1893]); vgl. auch v. Steinwehrl. c. S. 676.



fast vollständig vor sich und die beobachtete Wärmetönung ist diejenige dieser Reaktion. Thomsen fand, daß bei dieser Vermischung 2360 cal. gebunden werden, eine Zahl, die von der oben gefundenen Dissoziationswärme der Flußsäure (— 2570) wenig verschieden ist.

Findet bei der Verbindung zweier vollständig dissoziierter Elektrolyte Bildung eines unlöslichen Niederschlages statt, so entspricht der negative Wert der beobachteten Wärmetönung offenbar der Lösungswärme der ausgefallenen Substanz. Mischt man z. B. ein Silbersalz und ein Chlorid, so fällt festes Chlorsilber aus und man beobachtet nach Thomsen eine Wärmeentwicklung von 15 800 cal., die der einfachen Reaktion



entspricht.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß man die Wärmetönung beim Vermischen beliebiger Lösungen berechnen kann, wenn man die Dissoziationswärmen und die Lösungswärmen sämtlicher in Betracht kommenden Molekül-gattungen kennt; nach den Entwicklungen des 4. Kapitels des vorigen Buches sind wir ja imstande, den Reaktionsvorgang aus den Dissoziationskonstanten und den Löslichkeitskoeffizienten aller in Betracht kommenden Molekül-gattungen vorherzusagen. Wenn wir aber wissen, inwieweit elektrolytische Dissoziationen und Bildungen von Niederschlägen statthaben, und den Wärmewert dieser einzelnen Vorgänge kennen, so vermögen wir natürlich auch die Wärmetönung des Gesamtvorganges anzugeben. In thermochemischer Hinsicht treten also den Dissoziations- und Löslichkeitskoeffizienten die Dissoziations- und Lösungswärmen ergänzend an die Seite. Das nächstfolgende Kapitel wird uns das wichtige Resultat liefern, daß diese Größen paarweise in enger Beziehung stehen.

## II. Kapitel.

### Thermochemie II. Temperatur und vollständiges chemisches Gleichgewicht.

**Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie. Historisches.** Die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie auf chemische Prozesse war ein Schritt von fundamentaler Bedeutung, weil wir hierdurch erst zu einem Einblick in die Beziehungen zwischen chemischer Energie, Wärme und äußerer Arbeitsfähigkeit gelangt sind und hierdurch erst in den Stand gesetzt wurden, auf die Fragen, inwieweit die bei chemischen Prozessen frei werdende Energie unbeschränkt verwandelbar, ob sie mehr von der Natur der Wärme oder mehr von der Natur der kinetischen Energie bewegter Massen ist,

wenn auch nicht in jedem speziellen Falle eine ausreichende Antwort zu geben, so doch den Weg zur systematischen Inangriffnahme klar vorzuschreiben.

Das Verdienst, zuerst die chemischen Prozesse, speziell die Dissoziation, vom Gesichtspunkte der Thermodynamik betrachtet und durch den Erfolg seiner Rechnungen die Fruchtbarkeit der mechanischen Wärmetheorie auch auf diesem Gebiete dargetan zu haben, gebührt unzweifelhaft A. H o r s t m a n n<sup>1)</sup>. Ungefähr gleichzeitig erschien eine sehr bemerkenswerte Untersuchung von L o s c h m i d t<sup>2)</sup>, der bereits erkannt hatte, daß die isotherme Destillation einen Weg bildet, um einen chemischen Prozeß isotherm und reversibel zu leiten, und speziell den Prozeß der chemischen Lösung diskutierte. Bald darauf ist von J. W. G i b b s<sup>3)</sup> das Problem sehr eingehend und in gewisser Hinsicht abschließend behandelt worden; leider waren die Rechnungen dieses Autors vielfach zu allgemein gehalten, um einer einfachen und unmittelbaren Uebertragung auf spezielle experimentell untersuchte Fälle fähig zu sein. So kam es denn, daß unabhängig von G i b b s später eine große Anzahl Sätze, welche sich ohne weiteres durch Spezialisierung seiner Formeln ergeben, aufs neue und unabhängig entdeckt wurden, wie die Beziehung zwischen Wärmeentwicklung und Temperaturkoeffizienten bei der Dissoziation eines Gases und diejenige zwischen Wärmeentwicklung und Temperaturkoeffizienten eines galvanischen Elementes. Besonders ersteres Problem hat eine wiederholte Behandlung erfahren<sup>4)</sup>.

In diesem und dem folgenden Kapitel wollen wir die wichtigsten Anwendungen besprechen, die der zweite Hauptsatz auf chemische Vorgänge bisher erfahren hat, und zwar wollen wir uns zunächst mit dem vollständigen chemischen Gleichgewichte, das nach den Entwicklungen von S. 544 allein durch die T e m p e r a t u r, und sodann mit dem unvollständigen chemischen Gleichgewichte beschäftigen, das außer von der Temperatur durch das M e n g e n v e r h ä l t n i s der reagierenden Substanzen bestimmt wird.

**Gibbssche Phasenregel.** Das vollständige chemische Gleichgewicht (S. 544) war dadurch charakterisiert, daß für jede Temperatur nur ein bestimmter Druck existiert, bei dem die verschiedenen Phasen des Systems im Gleichgewichte sind; ändern wir bei konstant erhaltener Temperatur diesen Druck, so geht die Reaktion in einen oder anderen Sinne vollständig, d. h. bis zum Aufbrauche einer oder mehrerer Phasen des Systems, vor sich; ändern wir den äußeren Druck nur sehr wenig, so behält während der Reaktion jede Phase unverändert ihre Zusammensetzung. Beispiele von vollständigen chemischen Gleichgewichten lernten

<sup>1)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 2. 137 (1869); 4. 635 (1871); Lieb. Ann. 170. 192 (1873).

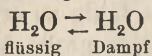
<sup>2)</sup> Ber. der Wiener Akad. 59. II. 395 (1869).

<sup>3)</sup> Trans. Conn. Acad. 3. 108 u. 343 (1874—1878); deutsch von W. O s t w a l d, Leipzig 1892.

<sup>4)</sup> v a n d e r W a a l s, Beibl. 4. 749 (1880); B o l t z m a n n, Wied. Ann. 22. 65 (1884) u. a.

wir bereits wiederholt kennen; außer dem einfachsten Falle des Gleichgewichts zwischen den verschiedenen Aggregatzuständen gehörten die Dissoziation des Salmiaks bei Ausschluß eines Ueberschusses der Dissoziationsprodukte, die Dissoziation des Calciumkarbonats usw. in diese Kategorie.

Für die vollständigen heterogenen Gleichgewichte ist von Gibbs auf theoretischem Wege ein sehr bemerkenswertes Gesetz entdeckt worden, welches durch spätere experimentelle Forschungen durchgehends bestätigt und als sicherer Führer bei Untersuchung spezieller Fälle zu dienen geeignet ist. Wir formulieren dasselbe in folgender Weise: Es bedarf **mindestens** des Zusammenbringens von  $n$  verschiedenen Molekül-gattungen, um alle Phasen (in beliebigen Mengenverhältnissen) eines aus  $n + 1$  Phasen bestehenden vollständigen heterogenen Gleichgewichts aufbauen zu können. Um das vollständige Gleichgewicht



herzustellen, bedarf es nur einer Molekül-gattung ( $\text{H}_2\text{O}$ ), entsprechend dem Umstande, daß es aus zwei Phasen besteht; um das vollständige Gleichgewicht zwischen Calciumkarbonat und seinen Zersetzungsprodukten aufzubauen (drei Phasen), bedürfen wir mindestens zweier Molekül-gattungen, nämlich  $\text{CO}_2$  und  $\text{CaO}$ ; durch Zusammenbringen von Salz und Wasser können wir die drei Phasen des vollständigen Gleichgewichts zwischen festem Salz, seiner Lösung und dem Dampfe der letzteren herstellen usw. Das Gleichgewicht wird hingegen unvollständig, d. h. der Fortschritt der Reaktion ist mit einer Aenderung des Gleichgewichtsdruckes verbunden, wenn z. B. zwei Molekül-gattungen in nur zwei Phasen reagieren; lassen wir etwa ein Gemisch von Wasser und Alkohol verdampfen, so ändert sich die Maximal-tension des Gemisches trotz konstant erhaltener Temperatur mit dem Fortschritte der Reaktion; das Gleichgewicht würde ein vollständiges werden, wenn wir z. B. Wasser ausfrieren ließen und so eine dritte Phase dem Systeme beigesellten.

Natürlich könnte man sich das betreffende heterogene System auch aus mehr als  $n$  Molekül-gattungen aufgebaut denken, z. B. das Gleichgewicht zwischen Calciumkarbonat und seinen Zersetzungsprodukten aus  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{O}$  usw. Für  $n$  ist aber gerade der Minimalwert zu nehmen und dieser beträgt für obiges System 2, ob wir den Aufbau aus  $\text{CaO}$  und  $\text{CO}_2$  oder aus  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CaO}$  usw. uns vollzogen denken; daher besitzt die Beschränkung „mindestens“ eine wesentliche Bedeutung<sup>1)</sup>.

Der Beweis der Phasenregel läßt sich in einfacherer Weise, als von Gibbs<sup>2)</sup> geschehen, folgendermaßen erbringen<sup>3)</sup>. Das betrachtete

<sup>1)</sup> Vergast man festen Salmiak ohne Ueberschuß eines der Dissoziationsprodukte ( $\text{NH}_3$  und  $\text{HCl}$ ), so kann man das System mit einer Molekül-gattung ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) aufbauen und es ist natürlich für diesen Fall  $n = 1$  zu setzen.

<sup>2)</sup> Trans. of the Connecticut Acad. III. 108 u. 343 (1874—1878).

<sup>3)</sup> Der hier mitgeteilte Beweis schließt sich im wesentlichen an den von Riecke (Zeitschr. physik. Chem. 6 [272]) gegebenen an, worauf wegen näherer Einzelheiten verwiesen sei.

heterogene System möge aus  $\gamma$  Phasen bestehen, zu deren Aufbau wir mindestens  $n$  verschiedener Molekül-gattungen bedürfen. Im allgemeinen werden infolge chemischer Reaktion sich natürlich noch neue Molekül-gattungen in größerer Anzahl bilden. Wir greifen eine Phase heraus, in welcher sämtliche  $n$  (ursprünglichen) Molekül-gattungen zugegen sind und deren es immer wenigstens eine geben wird; in jeder flüssigen Phase z. B. muß ja, weil jeder Molekül-gattung eine bestimmte, wenn auch häufig unmeßbar kleine Löslichkeit zukommt, jede einzelne, wenn auch vielleicht in unwägbarer Menge vertreten sein, und dasselbe gilt von den gasförmigen Phasen des Systems, weil jede Molekül-gattung eine Dampftension endlicher Größe besitzt. Die Konzentrationen (Anzahl Mole pro Liter) der  $n$  Molekül-gattungen mögen in der herausgegriffenen Phase  $c_1, c_2, \dots c_n$  betragen. Die Zusammensetzung der Phase ändert sich in ganz bestimmter eindeutiger Weise, wenn wir die äußeren Bedingungen des Systems, nämlich Temperatur  $T$  und Druck  $p$  und natürlich auch, wenn wir die Konzentrationen der einzelnen Molekül-gattungen ändern; es muß also eine Gleichung existieren, welche  $c_1, c_2, \dots c_n, p, T$  miteinander so verknüpft, daß mit einer Variation einer dieser Größen eine Variation der übrigen verknüpft ist. Wir erhalten somit

$$F_1(c_1, c_2, \dots c_n, p, T) = 0,$$

wenn wir unter  $F_1$  das Symbol einer beliebigen Funktion der betrachteten Variablen verstehen.

Daß uns die Natur solcher Zustandsgleichungen im allgemeinen zurzeit noch völlig unbekannt ist, tut natürlich der Beweiskraft keinen Eintrag; es genügt zu wissen, daß eine solche Zustandsgleichung in jedem Falle existiert. Für zwei Molekül-gattungen haben wir S. 246 eine Zustandsgleichung kennen gelernt, die leicht auf die Form

$$f(c_1, c_2, p, T)$$

zu bringen ist. In unserem Falle wird jedoch die Zustandsgleichung nicht nur wegen der im allgemeinen größeren Zahl der Molekül-gattungen, sondern vor allem auch deshalb viel komplizierter sein, weil sowohl durch Druck- wie Temperaturänderung infolge Verschiebung des Gleichgewichts das Mengenverhältnis der verschiedenen Molekül-gattungen sich ändern wird.

Eine entsprechende Zustandsgleichung besitzt aber auch jede der anderen Phasen des Systems. Nun ist aber durch die Zusammensetzung einer Phase die aller übrigen eindeutig bestimmt, die mit ihr im Gleichgewicht sein können; alle Phasen, die mit der ersten im Gleichgewicht sind, müssen es ja auch untereinander sein, und dies ist eben nur bei ganz bestimmten Konzentrationsverhältnissen möglich; beispielsweise ist ja evident, daß durch den Zustand einer flüssigen Phase die Zusammensetzung der damit in Berührung befindlichen gasförmigen gegeben ist. So folgt denn, daß auch die Konzentrationen aller übrigen Phasen bestimmte eindeutige Funktionen der gleichen Variablen sein müssen, welche in der Zustandsgleichung der herausgegriffenen Phase vorkommen, und daß also für jede einzelne Phase eine Zustandsgleichung von der Form

$$F(c_1, c_2, \dots c_n, p, T) = 0$$



existieren muß; derartige Zustandsgleichungen erhalten wir ebensoviel, als Phasen in unserem System vorhanden sind, nämlich  $y$ .

Die Zahl der Variablen  $c_1, c_2, \dots, c_n, p, T$  beträgt nun aber  $n + 2$ ; damit sie durch die Zustandsgleichungen,  $y$  an der Zahl, eindeutig bestimmt werden, müssen wir ebensoviel Gleichungen wie Variable besitzen, d. h. es muß sein:

$$y = n + 2.$$

Dies besagt aber: Wenn  $n$  Molekül-gattungen in  $n + 2$  Phasen reagieren, so ist ein Gleichgewichtszustand zwischen ihnen nur bei eindeutig bestimmten Bedingungen der Temperatur und des Druckes und nur bei ganz bestimmten Konzentrationsverhältnissen der einzelnen Phasen möglich.

Es ist so für die Koexistenz der  $n + 2$  Phasen ein singulärer Punkt, der „**Uebergangspunkt**“, festgelegt, dessen Eigentümlichkeiten wir alsbald näher kennen lernen werden.

Damit ein vollständiges Gleichgewicht besteht, d. h. für ein endliches Intervall zu jedem Werte der Temperatur  $T$  ein bestimmter Wert des Gleichgewichtsdruckes  $p$  und natürlich auch eine ganz bestimmte Zusammensetzung der einzelnen Phasen gehört, müssen wir eine Gleichung weniger besitzen, als Variable vorhanden sind, d. h. es muß sein:

$$y = n + 1.$$

Dies ist aber nichts anderes als die Phasenregel; denn dies Resultat sagt aus, daß in einem vollständigen Gleichgewicht eine Phase mehr vorhanden sein muß, als die Zahl der reagierenden Molekül-gattungen beträgt.

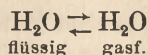
Wenn schließlich

$$y < n + 1,$$

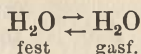
so bleiben bei gegebenen äußeren Bedingungen der Temperatur und des Druckes  $c_1, c_2, \dots, c_n$  und somit die Zusammensetzung aller Phasen mehr oder weniger unbestimmt; wir haben ein unvollständiges Gleichgewicht vor uns<sup>1)</sup>.

**Uebergangspunkt.** Zu den Bedingungen des vollständigen Gleichgewichtes gehörte es, daß während eines endlichen Temperaturintervalles zu jedem Temperaturpunkte ein bestimmter Druckwert gehört, bei welchem sämtliche Phasen des Systems koexistent sind; dies Temperaturintervall ist immer ein begrenztes infolge des Umstandes, daß plötzlich eine der Phasen aufhört, existenzfähig zu sein, und aus dem Systeme verschwindet. Wenn wir z. B., um den denkbar einfachsten Fall zu nehmen, das Gleichgewicht

<sup>1)</sup> Ueber scheinbare Ausnahmen von der Phasenregel bei optisch-aktiven Körpern vgl. die eingehende Studie von A. Byk, Zeitschr. physik. Chem. 45. 465 (1903).



bei verschiedenen Temperaturen untersuchen, so können wir einerseits nach oben hin die Messungen des Dampfdruckes des flüssigen Wassers nur bis zur kritischen Temperatur verfolgen, und ebenso wird bei niedriger Temperatur die Untersuchung unterbrochen, wenn wir bis zum Gefrierpunkte des Wassers (wie er dem Dampfdruck daselbst entspricht) gelangt sind, wo ebenfalls das flüssige Wasser (außer im labilen Zustande als unterkühlte Flüssigkeit) aufhört, existenzfähig zu sein. Häufig erscheint aber eine andere Phase an Stelle der verschwundenen; so im letzteren Falle, wo wir zu dem neuen vollständigen Gleichgewichte



gelangen (Sublimation des Eises).

Den Temperaturpunkt, wo eine Phase eines vollständigen heterogenen Gleichgewichtes verschwindet und eine andere an ihre Stelle tritt, bezeichnen wir als **Uebergangspunkt**; im Uebergangspunkte selber sind dann bei dem Drucke, welcher zu ihm gehört, neben den übrigen die im Verschwinden und die im Erscheinen begriffene Phase koexistent; da nun vor dem Uebergangspunkte von  $n$  Molekül-gattungen  $n + 1$  verschiedene Phasen gebildet wurden, so führen im Uebergangspunkte selber  $n + 2$  Phasen, die natürlich wiederum alle einzeln aus den gleichen  $n$  Molekül-gattungen zusammensetzbar sind, eine singuläre Existenz. Um zu einem tieferen Verständnis dieser Verhältnisse, deren allgemeine Bedeutung in die Augen springt, zu gelangen, seien im folgenden einige spezielle Fälle betrachtet.

### Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Phasen des Wassers.

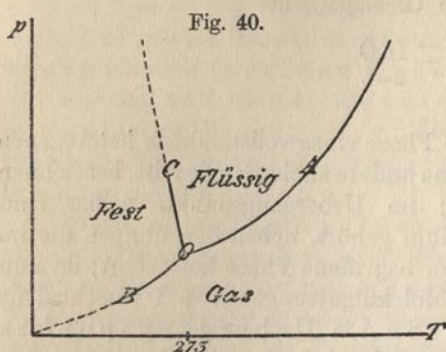
Den Uebergangspunkt, in welchem aus dem System Wasser—Wasserdampf die flüssige Phase verschwindet, um durch die feste (Eis) ersetzt zu werden, können wir leicht bestimmen; Wasser gefriert unter Atmosphärendruck bei  $0^\circ$ , unter seinem Dampfdrucke jedoch, der gegen den Atmosphärendruck sehr klein ist, bei  $+ 0,0076^\circ$ , weil durch Verminderung des Druckes um eine Atmosphäre der Gefrierpunkt um so viel erhöht wird (S. 78). Der Druck, der dem Uebergangspunkte entspricht, ergibt sich aus Regnault's Dampfdrucktabellen zu 4,57 mm. Unter diesen Bedingungen der Temperatur und des Druckes und nur unter diesen sind also die drei Phasen Eis, flüssiges Wasser und Wasserdampf koexistent.

Zur anschaulichen Betrachtung des hier vorliegenden, denkbar einfachsten Falles, wie auch bei Behandlung komplizierterer Gleichgewichtsverhältnisse bedient man sich mit Vorteil einer graphischen Darstellung, welche die Abhängigkeit der Beschaffenheit des Gleichgewichtszustandes von den äußeren Bedingungen der Temperatur und des Druckes übersichtlich erkennen läßt<sup>1)</sup>. In einem Koordinatensystem, dessen Abszisse die

<sup>1)</sup> Roozeboom, Zeitschr. physik. Chem. 2. 474 (1888).

Temperatur  $T$  (am rationellsten in absoluter Zählung) und dessen Ordinate den Druck  $p$  darstellt, zeichnen wir die Kurven ein, längs welcher zwei verschiedene Phasen des Wassers koexistent sind; wir wollen sie die Grenzkurven des betrachteten Systems nennen. Allgemein wird, wenn wir ein aus einer Anzahl Phasen bestehendes System vor uns haben, zu dessen Aufbau  $n$  verschiedene Molekül-gattungen erforderlich sind, die Bedeutung der Grenzkurven die sein, daß unter den durch sie eindeutig bestimmten Bedingungen des Druckes und der Temperatur  $n + 1$  verschiedene Phasen nebeneinander beständig sind.

Für Wasser sind diese Grenzkurven gut bekannt und wir übersehen



sofort, daß es deren drei geben muß, auf denen je eins der drei Phasenpaare, die aus den drei Aggregatzuständen des Wassers kombinierbar sind, koexistieren können. Man gelangt so zu der Fig. 40 gezeichneten Kurventafel; auf der Kurve  $OA$  sind flüssiges Wasser und Wasserdampf koexistent; es ist dies also die Dampfspannungskurve, die ja besonders im anfänglichen

Verlaufe wohlbekannt ist und bei  $T = 273 + 364,3$ , der kritischen Temperatur des Wassers, ihr oberes Ende findet. Unter den dem Punkte  $O$  entsprechenden Bedingungen, die wir soeben zu  $T = 273 + 0,0076$  und  $p = 4,57$  mm bestimmt haben, gefriert das Wasser; die Fortsetzung von  $OA$ , die Grenzkurve  $OB$ , stellt demgemäß die Bedingungen dar, unter denen Eis und Wasserdampf koexistent sind, sie ist die Dampfspannungskurve des Eises (S. 81). Experimentell hat sie sich wegen der Kleinheit der Dampftension des erstarrten Wassers nur ein kleines Stück von  $O$  abwärts verfolgen lassen; aber wir können nach der kinetischen Auffassung der Eigenschaften der Materie mit großer Sicherheit vorhersagen, daß sie in den Nullpunkt unseres Koordinatensystems einmündet, daß also erst beim absoluten Nullpunkte der Temperatur der Dampfdruck des Eises gleich Null wird und daß erst hier Wasserdampf (wie jedes Gas) aufhört, existenzfähig zu sein.

Die Grenzkurve  $OC$  repräsentiert schließlich die Bedingungen der Koexistenz von Wasser und Eis. Da Wasser unter Volumzunahme gefriert, so sinkt der Schmelzpunkt des Eises mit zunehmendem Druck, und zwar um  $0,0076^\circ$  pro  $\text{Atm.}$ , relativ also nur sehr wenig; da außerdem die Schmelzpunktserniedrigung (wenigstens bei nicht zu hohen Drucken) dem äußeren Drucke proportional ist, so stellt  $OC$  eine zur  $p$ -Achse in kleinem Winkel geneigte Gerade dar; wir kennen auch hier vom Verlauf der Kurve nur ein beschränktes Stück von  $O$  an.

Der Punkt  $O$ , in welchem die drei Grenzkurven einmünden und demgemäß alle drei Phasen koexistent sind, ist also ein ganz singulärer Punkt der  $(p, T)$ -Fläche, nämlich der vorher definierte „Uebergangspunkt“.

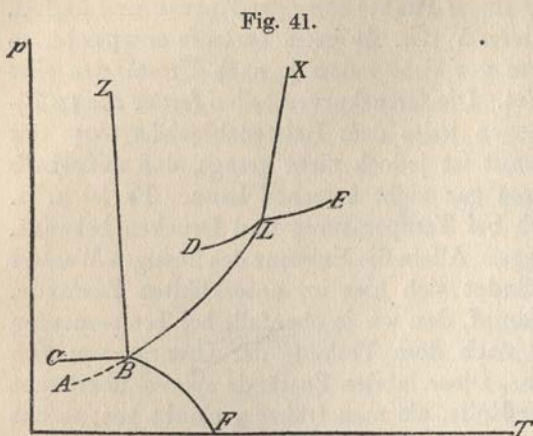
punkt“. Je nach der Zahl der Grenzkurven, die in ihm zusammenstoßen, nennen wir ihn einen dreifachen, vierfachen usw. oder Tripel-, Quadrupel- usw. Punkt. In unserem Falle ist also  $O$  ein Tripelpunkt.

Die Grenzkurven sind natürlich diejenigen des vollständigen Gleichgewichts; befinden wir uns auf einem Punkte einer der Kurven und ändern Druck und Temperatur in anderer Weise, als ihrem Verlaufe entspricht, so geht eine vollständige Reaktion vor sich, indem je nach Umständen eine der beiden Phasen verschwindet. Die Grenzkurven teilen ferner die ( $pT$ )-Ebene in drei Felder, von denen jedes dem Existenzbereiche einer der drei Phasen entspricht. Hiermit ist jedoch nicht gesagt, daß außerhalb desselben die betreffende Phase gar nicht bestehen kann. Es ist z. B. tropfbar flüssiges Wasser auch bei Temperaturen und Drucken bekannt, die unterhalb des Punktes  $O$  liegen. Allein die Existenz des flüssigen Wassers ist hier eine labile, es befindet sich hier im unterkühlten Zustande. Dasselbe gilt für den Wasserdampf, den wir ja ebenfalls bei Temperaturen und Drucken kennen, wo er nach dem Verlaufe der Grenzkurven sich bereits verflüssigt haben sollte. Diese labilen Zustände spielen überhaupt in der Natur eine viel größere Rolle, als man früher geglaubt hat; es hat sich wiederholt herausgestellt, daß sehr beständige Stoffe, besonders solche im festen Aggregatzustande, in einem einer unterkühlten Flüssigkeit vergleichbaren Zustande sich befinden, also nach den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts bereits der Existenzberechtigung beraubt sind. Wir dürfen eben mit der Bezeichnung „labil“ keineswegs den Begriff verbinden, als ob das System nur eines leichten Anstoßes bedürfe, um in die stabilere Form überzugehen.

Hieraus erklärt es sich auch, warum für eine vierte, uns wohlbekannte Modifikation des Wassers, nämlich das Knallgas, kein Platz in der ( $pT$ )-Ebene, wenigstens nicht in dem von uns in Betracht gezogenen Gebiete, übrig bleibt. Knallgas führt nämlich bei den gewöhnlichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes genau so wie unterkühltes Wasser eine labile Existenz, indem es durch mancherlei Anstoß, z. B. durch geeignete Steigerung der Temperatur eines Punktes, in die stabile Form des Wassers übergeführt werden kann.

Sehr beachtenswert ist ferner folgender Umstand. Man gehe bei konstantem Volumen auf der Kurve  $OA$  abwärts, indem man dem in einem Gefäß eingeschlossenen System Wasser + Wasserdampf Wärme entzieht. Bei  $O$  angelangt gefriert das Wasser, und es hängt ersichtlich von dem Massenverhältnis der Phasen ab, welche von ihnen, die flüssige oder die gasförmige, bei weiterem Abkühlen verschwindet, ob man also bei weiterer Wärmeentziehung auf Kurve  $OB$  oder  $OC$  weiter gelangt. Ist die Ausdehnung der gasförmigen Phase groß genug, so gefriert alles Wasser und wir gelangen auf Kurve  $OB$ ; ist hingegen das Volum des flüssigen Wassers groß genug im Vergleich zu der gasförmigen Phase, so kann bei der durch das Gefrieren eintretenden Volumzunahme und damit verbundenen Drucksteigerung aller Wasserdampf kondensiert und der Schmelzpunkt stark erniedrigt werden, so daß wir auf Kurve  $OC$  gelangen.

**Gleichgewicht zwischen Wasser und Schwefeldioxyd.** Die oben besprochenen Systeme ließen sich alle aus einer einzigen Molekül-gattung ( $\text{H}_2\text{O}$ ) aufbauen. Als weiteres, bereits sehr viel komplizierteres Beispiel vollständiger heterogener Gleichgewichte wählen wir die von Roozeboom<sup>1)</sup> sehr eingehend durchgeführte Untersuchung



der durch Zusammentritt von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$ , also von zwei Molekül-gattungen gebildeten Systeme. Wir tragen wiederum in einem Koordinatensysteme die Kurven ein, längs deren vollständiges Gleichgewicht stattfindet. Da wir hier zwei Molekül-gattungen zusammentreten lassen, so müssen nach der Gibbs'schen Phasenregel auf den Grenzkurven drei verschiedene Phasen

nebeneinander beständig sein, und nur in singulären Punkten ist die Koexistenz von vier Phasen möglich. In der Nähe des Punktes *L* (Fig. 41) können durch geeignetes Zusammenbringen von  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  folgende vier homogene Systeme dargestellt werden. 1. Das feste Hydrat  $\text{SO}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , welches durch Abkühlen einer an  $\text{SO}_2$  reichen wässerigen Lösung leicht zum Ausscheiden gebracht werden kann. 2. Eine Lösung von  $\text{SO}_2$  in Wasser, die wir durch das Symbol  $f$  ( $\text{H}_2\text{O} + x \text{SO}_2$ ) bezeichnen wollen, worin  $x$  die Anzahl g-Moleküle, die auf ein Molekül  $\text{H}_2\text{O}$  (18 g) in der Lösung vorhanden sind, bedeutet und wegen des Ueberschusses des Wassers in der Lösung kleiner als 1 ist. 3. Eine Lösung von Wasser in flüssiger schwefliger Säure, die wir entsprechend durch das Symbol  $f$  ( $\text{SO}_2 + y \text{H}_2\text{O}$ ) bezeichnen wollen, wo also  $y$  ebenfalls kleiner als 1 ist. 4. Ein aus  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetztes Gasmisch, welches wir durch das Symbol *gasf.* ( $\text{SO}_2 + z \text{H}_2\text{O}$ ) ausdrücken wollen.

Längs der Kurve *LE* sind die drei Phasen  $f$  ( $\text{H}_2\text{O} + x \text{SO}_2$ ),  $f$  ( $\text{SO}_2 + y \text{H}_2\text{O}$ ), *gasf.* ( $\text{SO}_2 + z \text{H}_2\text{O}$ ) koexistent; die beiden ersteren sind gebildet aus zwei Flüssigkeiten, Wasser und schwefliger Säure, die sich gegenseitig nicht in allen Verhältnissen mischen, sondern nur teilweise lösen, ähnlich wie z. B. Wasser und Aether, und zwar entspricht  $x$  der Löslichkeit der schwefligen Säure in Wasser und  $y$  der Löslichkeit des Wassers in der schwefligen Säure. Beide Löslichkeiten ändern sich mit der Temperatur und zur genaueren Kenntnis obigen Gleichgewichts müßten sie natürlich für eine Anzahl Temperaturpunkte bestimmt werden, was bis jetzt noch nicht geschehen ist. Die gasförmige Phase besteht aus dem Dampfe, den die beiden Flüssigkeiten entsenden, und der Druck  $p$ , der zu den einzelnen

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 2. 450 (1888).

Punkten der Grenzkurve  $LE$  gehört, ist der Dampfdruck der beiden Flüssigkeiten bei der entsprechenden Temperatur. Die Werte von  $z$  hat R o o z e b o o m nicht bestimmt, allein es sei hier darauf hingewiesen, daß man mittels der S. 565 mitgeteilten Regeln aus den gegenseitigen Löslichkeiten und den bekannten Dampftensionen der reinen Lösungsmittel den Druck  $p$  und die Zusammensetzung der gasförmigen Phase und somit auch die Werte von  $z$  wenigstens annähernd berechnen könnte.

Kühlen wir das soeben besprochene System bei konstant erhaltenem Volum ab, so gelangen wir (bei geeignetem Massenverhältnis der einzelnen Phasen) auf die Kurve  $LD$ ; die wässrige Lösung von schwefliger Säure verschwindet und es erscheint dafür das feste Hydrat  $SO_2 \cdot 7 H_2O$ , während die anderen beiden Phasen  $f$  ( $SO_2 + y H_2O$ ) und  $gasf.$  ( $SO_2 + z H_2O$ ) erhalten bleiben. Die Werte von  $y$  und  $z$  sind nicht gemessen worden; der Druck  $p$  der gasförmigen Phase (Dissoziationsspannung des festen Hydrats in Gegenwart gesättigter wässriger Schwefeldioxydlösung), welcher von dem gegenseitigen Mengenverhältnis der festen und flüssigen Phase natürlich unabhängig ist, besitzt für die danebenstehenden Temperaturen  $T$  folgende Werte:

$T$	$p$	$T$	$p$
273 + 0,1°	113,1 cm Hg	273 + 11,0°	170,1 cm Hg
273 + 3,05	127,0 „ „	273 + 11,9	176,2 „ „
273 + 6,05	141,9 „ „	273 + 12,1	177,3 „ „
273 + 9,05	158,2 „ „		

Von der Kurve  $DL$  ausgehend können wir durch Druck und Temperaturerhöhung bei geeignetem Massenverhältnis der drei Phasen in  $L$  die gasförmige Phase zum Verschwinden bringen und dafür eine wässrige Lösung von schwefliger Säure auftreten lassen. Wir gelangen so zu dem System: festes Hydrat  $SO_2 \cdot 7 H_2O$ ,  $f$  ( $H_2O + x SO_2$ ),  $f$  ( $SO_2 + y H_2O$ ), in welchem also das Hydrat neben seinem geschmolzenen Produkte, nämlich den gegenseitig gesättigten Lösungen von Wasser und Schwefeldioxyd, im Gleichgewicht sich befindet. Unter dem Drucke von 177,3 cm liegt der Schmelzpunkt des Hydrats bei  $T = 273 + 12,1^\circ$ ; mit dem Drucke steigt er an und liegt bei einem Drucke von 20 Atmosphären bei  $12,9^\circ$  und von 225 Atmosphären bei  $17,1^\circ$ . Da er dem Drucke ziemlich proportional ansteigt und zwar bei dieser enormen Druckänderung immerhin nur um wenige Grade, so ist die Grenzkurve  $LX$  eine nach rechts hin wenig geneigte gerade Linie. Die Werte von  $x$  und  $y$ , d. h. die gegenseitigen Löslichkeiten von Wasser und schwefliger Säure bei Gegenwart festen Hydrats sind nicht bekannt; sie dürften von den entsprechenden der Kurve  $LE$  nicht sehr verschieden sein, weil die gegenseitige Löslichkeit zweier Flüssigkeiten mit dem Drucke sich nur wenig ändert.

Ausgehend von den Systemen der Kurven  $LE$  oder  $LX$  können wir durch Abkühlung entweder auf die bereits besprochene Kurve  $LD$  oder bei geeignetem Massenverhältnis der einzelnen Phasen auf die Kurve  $LB$

gelangen. Hier sind die Phasen festes Hydrat  $\text{SO}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , *fl.* ( $\text{H}_2\text{O} + x \text{SO}_2$ ) und *gasf.* ( $\text{SO}_2 + z \text{H}_2\text{O}$ ) im Gleichwichte; wir haben also ein aus dem festen Hydrate, seiner gesättigten Lösung in Wasser und dem von dieser entsandten Dampfe gebildetes System vor uns. Die Konzentration der gesättigten Lösung hat bei den danebenstehenden Temperaturen folgende Werte:

$T$	$x \frac{6400}{18}$	$T$	$x \frac{6400}{18}$
273 + 0°	10,4	273 + 7°	17,4
273 + 2	11,8	273 + 8	19,1
273 + 4	13,5	273 + 10	23,6
273 + 6	16,1	273 + 12,1	31,0

Die Zahlen bedeuten Teile  $\text{SO}_2$  auf 100 Teile  $\text{H}_2\text{O}$ ; sie sind also mit  $\frac{18}{6400} = \frac{1}{355,5}$  (64 = Molekulargewicht von  $\text{SO}_2$ , 18 = Molekulargewicht von Wasser) zu multiplizieren, um die Werte von  $x$  (Zahl der Moleküle  $\text{SO}_2$  auf 1 Molekül Wasser) zu erhalten. Die Dampfdrucke  $p$  der gesättigten Lösung betragen:

$T$	$p$	$T$	$p$
273 - 6°	13,7 cm Hg	273 + 4,45°	51,9 cm Hg
273 - 4	17,65 „ „	273 + 6,00	66,6 „ „
273 - 3	21,1 „ „	273 + 8,40	92,6 „ „
273 - 2,6	20,15 „ „	273 + 10,00	117,7 „ „
273 - 2	23,0 „ „	273 + 11,30	150,3 „ „
273 - 1	26,2 „ „	273 + 11,75	166,6 „ „
273 - 0	29,7 „ „	273 + 12,10	177,3 „ „
273 + 2,8	43,2 „ „		

In dem Punkte  $L$  münden somit vier Grenzkurven ein; während in jedem anderen Punkte der Kurven immer nur je drei Phasen koexistent sind, bestehen in diesem und nur in diesem folgende vier Phasen nebeneinander:

Festes Hydrat  $\text{SO}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ;

Wässrige Lösung von  $\text{SO}_2$  vom Gehalte ( $\text{H}_2\text{O} + 0,087 \text{SO}_2$ );

Lösung von  $\text{H}_2\text{O}$  in flüssigem  $\text{SO}_2$  ( $\text{SO}_2 + y \text{H}_2\text{O}$ );

Gasgemisch von  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{SO}_2 + z \text{H}_2\text{O}$ ).

Da alle diese Systeme einzeln aus den beiden Molekülhaltungen  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  aufgebaut werden können, so wird während eines endlichen Temperaturintervalles vollständiges Gleichgewicht nach der Phasenregel immer nur für je drei dieser Systeme bestehen; alle vier sind nur im Uebergangspunkte  $L$ , der also hier ein Quadrupel- oder vierfacher Punkt ist, koexistent, und zwar liegt er bei

$$T = 273 + 12,1^{\circ} \text{ und } p = 177,3 \text{ cm.}$$

Die Werte von  $y$  und  $z$  für den Punkt  $L$  hat Roozeboom nicht bestimmt; wir können aber auf folgenden Wegen uns einen Begriff von ihrer Größe machen.

Der Druck im Gasgemisch  $\text{SO}_2 + z \text{H}_2\text{O} = 177,3 \text{ cm}$  setzt sich zusammen aus den Partialdrucken der einzelnen Gase; der Partialdruck des Wasserdampfes ist nun, da im Uebergangspunkte eine wässrige Lösung von  $\text{SO}_2$  zugegen ist, gleich dem Partialdrucke des reinen Wassers bei der betreffenden Temperatur ( $12,1^{\circ}$ ), nämlich  $1,05 \text{ cm}$ , vermindert um die Erniedrigung, welche er durch das Auflösen von  $0,087$  Molekülen  $\text{SO}_2$  auf ein Molekül Wasser erfahren hat, und die nach dem Raoult'schen Dampfdruckgesetze  $1,05 \times 0,087 \text{ cm}$  ausmacht. Der Partialdruck des Wassers beträgt also rund  $0,9 \text{ cm}$  und derjenige des Schwefeldioxyds  $177,3 - 0,9 = 176,4 \text{ cm}$ . Hiermit ist der Wert von  $z = \frac{0,9}{176,4} = 0,0051$

bestimmt. Die Konzentration  $y$  des Wassers im Schwefeldioxyd finden wir ebenfalls mittels des Gesetzes der molekularen Dampfdruckerniedrigung. Reines flüssiges Schwefeldioxyd besitzt nach Regnault bei  $12,1^{\circ}$  einen Dampfdruck von  $185 \text{ cm}$ ; da der Partialdruck des an Wasser gesättigten Schwefeldioxyds, wie es im Punkte  $L$  zugegen ist, aber nur  $176,4$  beträgt, so müssen, um die Erniedrigung von  $8,6 \text{ cm}$  hervorzubringen,  $\frac{8,6}{176} = 0,05$  Moleküle Wasser auf 1 Molekül  $\text{SO}_2$  gelöst sein, welche Zahl dem Werte von  $y$  entspricht.

Die Gleichgewichtsdrucke des Systems  $\text{SO}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}, fl (\text{H}_2\text{O} + x \text{SO}_2), gasf. (\text{SO}_2 + z \text{H}_2\text{O})$ , welche durch die Kurve  $LB$  gegeben sind, wurden, wie oben mitgeteilt, bis zu  $-6^{\circ}$  Celsius Temperatur gemessen; allein vom Punkte  $B$  an, welcher der Temperatur von  $-2,6^{\circ}$  und dem Drucke  $21,1 \text{ cm}$  entspricht, ist dies System bereits im labilen Zustande, indem bei Auftreten von Eis sofort die flüssige Phase verschwindet und völlig zu Eis und festem Hydrat erstarrt. Anstatt auf  $BA$ , die labile Fortsetzung der Kurve  $LB$ , welche in der Fig. 41 punktiert gezeichnet ist, gelangt man auf die Kurve  $BC$ , welche dem aus den drei Phasen: festes Hydrat, Eis, Gasgemisch ( $\text{SO}_2 + z \text{H}_2\text{O}$ ) gebildeten Systeme entspricht. Die Dampfdrucke eines Gemisches von festem Hydrat und Eis sind folgende:

$T$	$p$	$T$	$p$
273 — $2,6^{\circ}$	21,15 cm Hg	273 — $6^{\circ}$	17,7 cm Hg
273 — 3	20,65 „ „	273 — 8	16,0 „ „
273 — 4	19,35 „ „	273 — 9	15,0 „ „

Sie sind also nicht unbeträchtlich größer, als wenn das System unterkühlt, d. h. die Erstarrung der wässrigen Lösung von  $\text{SO}_2$  nicht eingetreten ist, was auch aus der Kurvenzeichnung direkt ersehen werden kann. Das vom festen Hydrat und Eis entsandte Gasgemisch besteht natürlich



aus  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ; der Partialdruck des Wasserdampfes ist, da Eis zugegen ist, einfach gleich der Dampftension des Eises bei den entsprechenden Temperaturen und kann den Tabellen *Regnaults* direkt entnommen werden, woraus sich die Werte für  $z$  ergeben. Er ist übrigens im Vergleich zum Gesamtdruck sehr klein.

Auf der Kurve *BF* sind Eis, wässrige Lösung von schwefliger Säure und das gasförmige Gemisch ( $\text{SO}_2 + z \text{H}_2\text{O}$ ) existenzfähig. Die zusammengehörigen Werte des Druckes und der Temperatur sind dadurch bestimmt, daß der Druck zunächst die Konzentration der schwefligen Säure und die Konzentration wiederum die Erniedrigung des Gefrierpunktes des Wassers bedingt. Für kleine Drucke, also geringe Konzentration der schwefligen Säure, nähert sich die Kurve dem Gefrierpunkte *F* des reinen Wassers bei  $T = 273^\circ$ .

Auf der Kurve *BZ* schließlich ist das feste Hydrat, Eis und der Schmelzfluß beider, eine wässrige Lösung von schwefliger Säure, existenzfähig. Da das Schmelzen mit einer Volumverminderung verbunden ist, so muß die Kurve rückläufig sein, d. h. durch die Erhöhung des Druckes muß die Temperatur des Gleichgewichts sinken, sie ist aber im übrigen nicht näher untersucht worden.

Der Punkt *B* repräsentiert also einen zweiten *Quadrupelpunkt*; es koexistieren in ihm die vier Phasen:

Eis;

festes Hydrat  $\text{SO}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ;

wässrige Lösung von  $\text{SO}_2$  vom Gehalte ( $\text{H}_2\text{O} + 0,024 \text{SO}_2$ );

Gasgemisch von  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{SO}_2 + z \text{H}_2\text{O}$ ).

Die Koordinaten dieses Punktes sind

$$T = 273 - 2,6^\circ, \quad p = 21,1 \text{ cm};$$

$z$  bestimmt sich aus der Angabe, daß bei  $-2,6^\circ$  der Dampfdruck des Eises 0,38 cm beträgt, zu  $\frac{0,38}{20,7} = 0,0184$ .

Die von den Kurven eingeschlossenen Flächen der Figuren 40 und 41 bilden die Regionen des unvollständigen Gleichgewichts.

**Die Hydrate des Eisenchlorids.** Als Beispiel einer weiteren Untersuchung von Systemen, deren Phasen sämtlich aus zwei Molekulgattungen, nämlich  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , sich aufbauen lassen, wollen wir die Untersuchung *Rozeboom*<sup>1)</sup> über die Hydrate des Eisenchlorids besprechen, die zu mancherlei Gesichtspunkten allgemeinerer Bedeutung geführt hat.

In den Uebergangspunkten dieses Systems sind die vier Phasen:

Festes Hydrat  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot m \text{H}_2\text{O}$ ;

Festes Hydrat  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ;

Gesättigte Lösung;

Wasserdampf

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 10. 477 (1892).

nebeneinander existenzfähig; den Fall, daß für ein Hydrat Eis auftritt, können wir durch  $n = \infty$ , den Fall, daß wasserfreies Eisenchlorid als feste Phase auftritt, durch  $n = 0$  kennzeichnen.

Die vier Grenzkurven, die in den Umwandlungspunkt einmünden, werden gebildet durch die Dampfspannungskurven der beiden gesättigten Lösungen der Hydrate, durch die Dampfspannungskurve einer Mischung der beiden festen Hydrate und durch die Löslichkeitskurve der an beiden Hydraten gleichzeitig gesättigten Lösung. Von diesen zahlreichen Kurven untersuchte Roozeboom die Löslichkeitskurven der einzelnen Hydrate unter gewöhnlichem Druck, durch deren Kenntnis man einen ziemlich vollständigen Einblick in die hier obwaltenden Verhältnisse erhält.

Zur Veranschaulichung wollen wir uns nach dem Vorgange von Roozeboom einer etwas anderen graphischen Darstellung bedienen als in den vorangehenden Fällen. Da für uns die Konzentration der Lösungen hervorragendes Interesse besitzt, so tragen wir als Abszisse die Temperatur (in gewöhnlicher Zählung) und als Ordinate die Zusammensetzung auf, ausgedrückt in Molekülen  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  pro 100  $\text{H}_2\text{O}$ .

Nachstehendes Diagramm (Fig. 42) gibt eine gute Uebersicht über die Gleichgewichtsverhältnisse. Gehen wir von dem Gleichgewicht Wasser + Eis aus und fügen Eisenchlorid hinzu, so resultiert die Kurve  $AB$ , d. h. die Kurve der Gefrierpunkterniedrigung von Wasser durch Zusatz des Salzes. Bei ca.  $-55^\circ$  ist der Sättigungspunkt des Hydrats von 12  $\text{H}_2\text{O}$  erreicht,  $B$  entspricht also dem Punkte, wo sich das sogenannte Kryohydrat (S. 574), d. h. ein mechanisches Gemenge von Eis und festem Salz, ausscheidet. Weiterer Zusatz von Eisenchlorid läßt das Eis verschwinden, wir gelangen auf die Kurve  $BC$ , die Löslichkeitskurve des Hydrats mit 12  $\text{H}_2\text{O}$ . Bei  $37^\circ$  ist die Konzentration der gesättigten Lösung gleich der des festen Hydrats geworden, bei dieser Temperatur erstarrt eine Lösung von der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 12 \text{H}_2\text{O}$  glattauf zum festen Hydrat oder verwandelt sich das feste Hydrat glattauf in eine homogene Flüssigkeit;  $37^\circ$  ist also der Schmelzpunkt des Hydrats. Setzt man zum geschmolzenen Hydrat wasserfreies Eisenchlorid, so gelangt man auf die Kurve  $CDN$ ; die beiden Aeste, die von  $C$  ausgehen, lassen sich auffassen als die Kurven, die der durch Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}$  ( $CB$ ) oder von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  ( $CDN$ ) erzeugten Gefrierpunkterniedrigung jenes Hydrates entsprechen. Unterhalb des Schmelzpunktes des reinen Hydrates sind also zwei gesättigte Lösungen darstellbar, deren eine mehr, deren andere weniger Wasser enthält als das mit der Lösung im Gleichgewicht befindliche Hydrat; auf diese merkwürdige Erscheinung werden wir weiter unten noch zurückkommen.

Ganz ähnlich sind die Kurven für das Hydrat mit 7  $\text{H}_2\text{O}$  ( $DEF$ ), mit 5  $\text{H}_2\text{O}$  ( $FGH$ ) und mit 4  $\text{H}_2\text{O}$  ( $HJK$ ); bei  $K$  schließt sich die fast geradlinig verlaufende Löslichkeitskurve des wasserfreien Eisenchlorids an; die Schmelzpunkte dieser Hydrate liegen also bei  $E$  ( $32,5^\circ$ ),  $G$  ( $56^\circ$ ) und  $J$  ( $73,5^\circ$ ).

Die Kurvenstücke  $DN$ ,  $FM$ ,  $DO$ ,  $FP$ ,  $HR$  entsprechen labilen Zu-

ständen; im Schnittpunkte *B* sind Eis und das wasserreichste Hydrat, in *D*, *F*, *H* je die benachbarten Hydrate, in *K* schließlich wasserärmstes Hydrat und wasserfreies Salz miteinander im Gleichgewicht; die Zusammensetzung der Lösungen liegt in allen diesen Punkten zwischen derjenigen der beiden festen Körper, weil daselbst stets der zweite Ast der Löslichkeitskurve des höheren mit dem ersten Aste des nächstniedrigeren Hydrats zusammenstößt. Die bezeichneten Punkte liegen bei  $-55^{\circ}$ ,  $27,4^{\circ}$ ,  $30^{\circ}$ ,  $55^{\circ}$ ,  $66^{\circ}$  und es sind dies gleichzeitig die Temperaturen, bei denen die Lösungen zu Gemischen der beiden Hydrate erstarren.

Um eine anschauliche Uebersicht über die obwaltenden Verhältnisse zu erhalten, denke man sich Konzentration und Temperatur einer Eisenchloridlösung durch einen Punkt gegeben, der rechts des durch die Kurvenstücke *A B C D E F G H J K L* abgegrenzten Gebiets liegt; durch Abkühlung durchläuft die Lösung zuerst eine horizontale Linie gleichbleibender Zusammensetzung und wird bei einer bestimmten Temperatur eines der Kurvenstücke, z. B. *F G H*, schneiden. Uebersättigung ausgeschlossen, wird in diesem Augenblicke Ausscheidung des festen Körpers erfolgen, zu dem das Kurvenstück gehört, also z. B. von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ; bei weiterer Abkühlung wird die Kurve nach niedrigen Temperaturen hin durchlaufen, bis man ihren Endpunkt erreicht, wo noch ein zweiter fester Körper auftritt und völlige Erstarrung erfolgt. Hätte die Lösung genau die Zusammensetzung eines Hydrats, so würde sie bei seiner Schmelztemperatur, hätte sie die einem der Schnittpunkte der Kurven zweier benachbarter Hydrate entsprechende Zusammensetzung, so würde sie bei diesen Temperaturpunkten vollständig erstarren<sup>1)</sup>. — Ein merkwürdiges Verhalten würde man beim Verdunsten einer Eisenchloridlösung beobachten, am auffallendsten zwischen  $30^{\circ}$  und  $32^{\circ}$ ; daselbst würde eine verdünnte Lösung durch Wasserentziehung zuerst eintrocknen zu  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ , nachher verfließen, dann eintrocknen zu  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , nochmals zerfließen und zum dritten Male eintrocknen zu  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , und die ganze Reihenfolge dieser Erscheinungen entspricht stabilen Zuständen. Dies Verhalten würde wohl sehr sonderbar erscheinen, wenn es nicht eine notwendige Folge der durch die Kurvenzeichnung Fig. 42 geforderten Verhältnisse wäre.

Wie aus den Kurvenästen *B C D*, *D E F* usw. folgt, gibt es innerhalb gewisser Temperaturintervalle zwei gesättigte Lösungen von verschiedener Zusammensetzung, die mit dem festen Hydrat im Gleichwichte sind; davon enthält immer die eine mehr Wasser, die andere weniger Wasser als das feste Hydrat. Die zweite Art gesättigter Lösungen wurde von R o o z e b o o m gelegentlich einer Untersuchung<sup>2)</sup> über die Hydrate des Calciumchlorids aufgedeckt; es sei noch besonders betont, daß beide gesättigte Lösungen durchaus stabile und nicht etwa übersättigte sind. Uebersättigung tritt erst ein bei einer Lösung, die zu einem links der Kurven-

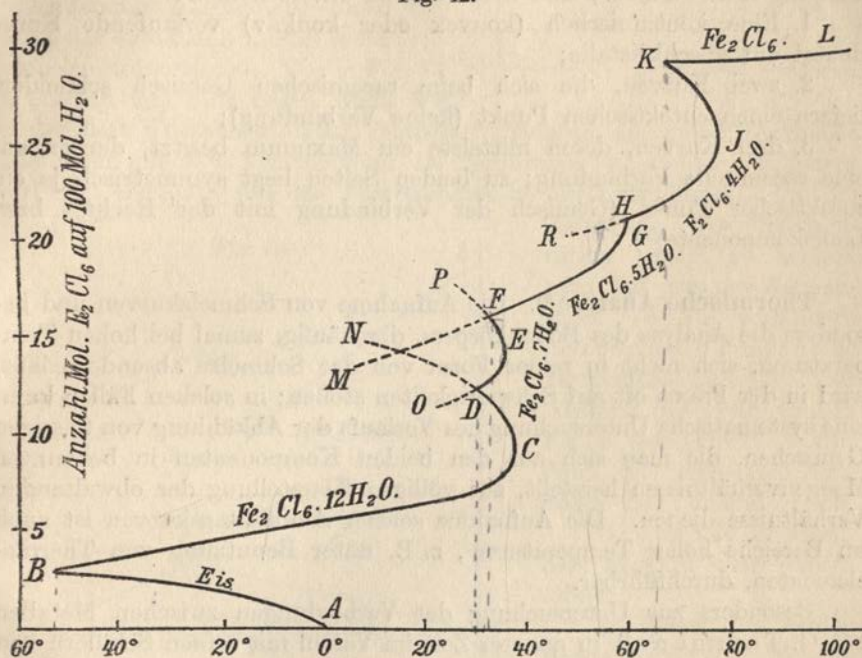
<sup>1)</sup> Diese beiden Fälle sind gute Beispiele für die zwei S. 131 von uns unterschiedenen Arten (eutektischer und dystektischer) Gemische.

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 4. 31 (1889).

stücke *A B C D E F G H J K L* liegenden Punkte gehört; durch Eintragung eines Stückchens des betreffenden festen Hydrats wird ihre Uebersättigung aufgehoben, wobei je nach Umständen ihr Gehalt an Eisenchlorid sich verringert oder vergrößert, je nachdem sich eine gesättigte Lösung der ersten oder der zweiten Kategorie herstellt.

Von den Hydraten des Eisenchlorids war vor Roozeboom nur das höchste sicher und ein zweites nur unvollständig bekannt; erst die systematische Untersuchung der Gleichgewichte führte mit Notwendigkeit zur Entdeckung der übrigen Hydrate. Als Roozeboom die

Fig. 42.



Löslichkeitskurve des  $5\text{H}_2\text{O}$ -Hydrats untersuchte, stieß er auf gewisse Unregelmäßigkeiten, die ihn die Existenz eines neuen Hydrats vermuten ließen und zur Entdeckung von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  führten; der stabile Teil seiner Löslichkeitskurve erstreckt sich nur über *DEF*, d. h. von  $27,4^\circ$  bis  $32,5^\circ$  und von  $30^\circ$  bis  $32,5^\circ$ . Ohne eine derartig systematische Untersuchung hätte dies Hydrat kaum aufgefunden werden können.

**Nachweis chemischer Verbindungen zweier Komponenten durch Schmelzkurven.** Genau, wie durch Bestimmung der Erstarrungspunkte von Gemischen aus Wasser und Eisenchlorid sich oben die Existenz kristallisierter Verbindungen beider Substanzen nachweisen ließ, kann allgemein die Aufnahme von Schmelzkurven zur Auffindung chemischer Verbindungen dienen; eine solche verrät sich durch ein Maximum, weil ein Ueberschuß jeder der beiden Komponenten erniedrigend

auf den Schmelzpunkt einwirken muß. Die Punkte *C*, *G*, *E*, *J* der Kurvenzeichnung Fig. 42 S. 699 bilden derartige maximale Gefrierpunkte der Gemische aus Eisenchlorid und Wasser; ihre Zusammensetzung entspricht nach dem Gesetze der multiplen Proportionen ganzzahligen Molekülverhältnissen der beiden Komponenten.

Besonders einfach liegt der Fall bei den racemischen Gemischen; wegen der völligen Gleichartigkeit der Rechts- und Linksverbindung den Erscheinungen des Kristallisierens gegenüber muß hier die Schmelzkurve symmetrisch vom racemischen Gemisch nach beiden Seiten zu den reinen Substanzen verlaufen. Nach der eingehenden Untersuchung *Adriani*<sup>1)</sup> sind drei Fälle zu unterscheiden:

1. Eine kontinuierlich (konvex oder konkav) verlaufende Kurve deutet auf Mischkristalle;
2. zwei Kurven, die sich beim racemischen Gemisch schneiden, liefern einen eutektischen Punkt (keine Verbindung);
3. drei Kurven, deren mittelste ein Maximum besitzt, deuten auf eine racemische Verbindung; zu beiden Seiten liegt symmetrisch je ein eutektischer Punkt (Gemisch der Verbindung mit der Rechts- bzw. Linkskomponente)<sup>2)</sup>.

**Thermische Analyse**<sup>3)</sup>. Die Aufnahme von Schmelzkurven und besonders die Analyse des Bodenkörpers, der häufig, zumal bei hohen Temperaturen, sich nicht in reiner Form von der Schmelze absondern läßt, wird in der Praxis oft auf Schwierigkeiten stoßen; in solchen Fällen kann eine systematische Untersuchung des Verlaufs der Abkühlung von flüssigen Gemischen, die man sich aus den beiden Komponenten in bekannten Mengenverhältnissen herstellt, zur völligen Klarstellung der obwaltenden Verhältnisse dienen. Die Aufnahme solcher Abkühlungskurven ist auch im Bereiche hoher Temperaturen, z. B. unter Benutzung von Thermoelementen, durchführbar.

Besonders zur Untersuchung der Verbindungen zwischen Metallen hat *G. Tammann*<sup>4)</sup> in neuerer Zeit im Verein mit seinen Schülern von dieser Methode der „thermischen Analyse“ weitgehenden Gebrauch gemacht. Diesem Forscher folgend, wollen wir im folgenden die Prinzipien dieser Methode in ihrer Anwendung auf vier Hauptfälle besprechen.

In Fig. 43 ist die Abkühlungskurve einer binären Schmelze, aus welcher zwei Kristallarten *A* und *B* kristallisieren, dargestellt. Im Punkte *a* beginnt die Kristallisation von *A*, wodurch die Abkühlungsgeschwindigkeit

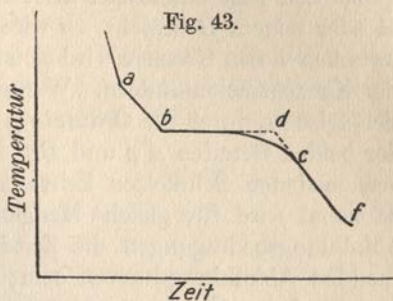
<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 33. 453 (1900).

<sup>2)</sup> Die weiter unten befindlichen Figuren 47, 44, 45 entsprechen den obigen Fällen 1, 2, 3; nur muß aus den angegebenen Gründen der Verlauf zu beiden Seiten des Mengenverhältnisses 50 % symmetrisch sein.

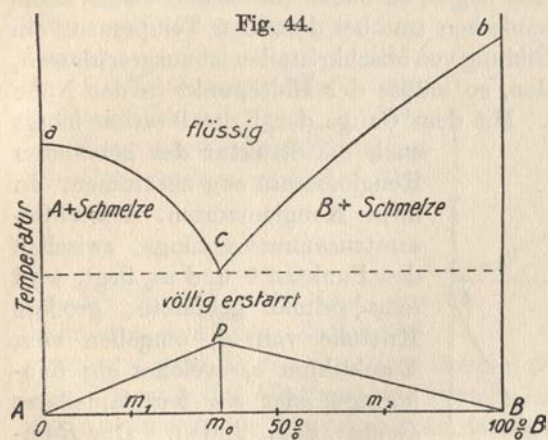
<sup>3)</sup> Vgl. auch die Monographie von *R. Kremann*, „Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen“, Stuttgart 1909.

<sup>4)</sup> Vgl. die letzten Jahrgänge der Zeitschr. anorg. Chem. und *Tammann*, Lehrbuch der Metallographie (Leipzig 1914 bei *L. Voß*); ferner *R. Ruer*, Metallographie (Hamburg 1907 bei *L. Voß*) und besonders *P. Goerens* u. *R. Ruer*, im Handbuch der Arbeitsmethoden der anorg. Chem. Bd. III, S. 294 ff. (1913).

keit verringert wird, und im Punkte  $b$  beginnen sich auch Kristalle von  $B$  abzuscheiden. Durch die gleichzeitige Kristallisation von  $A$  und  $B$  ist die Konzentration der Schmelze bestimmt, das Gleichgewicht also ein vollständiges (eutektisches), und daher ändert sich bei Wärmeentziehung die Temperatur des Gleichgewichts nicht. Man erhält auf der Abkühlungskurve einen Haltepunkt. Die Zeitdauer dieses Haltepunktes ist unter gleichen Abkühlungsbedingungen der freiwerdenden Wärmemenge, also der Menge der eutektisch kristallisierenden Schmelze proportional. Wie in Fig. 43 zu ersehen ist, fällt gegen Ende der



eutektischen Kristallisation die Temperatur langsam ab, weil die Schmelze nicht mehr mit dem Thermometer in Berührung ist, sondern in einem gewissen Abstände um das Thermometer herum kristallisiert. Um die



Zeitdauer der Kristallisation scharf zu bestimmen, hat man das Kurvenstück  $fc$  zu verlängern und durch den Punkt  $b$  eine Horizontale zu legen. Der Abstand des Schnittpunktes  $d$  vom Punkt  $b$  gibt dann die korrigierte Zeitdauer der Kristallisation.

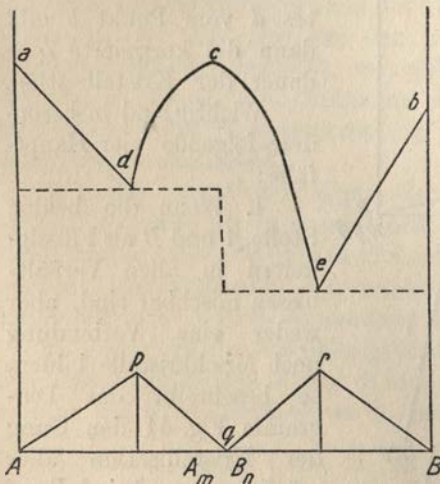
Wichtig sind insbesondere folgende vier Hauptfälle:

1. Wenn die beiden Stoffe  $A$  und  $B$  als Flüssigkeiten in allen Verhältnissen mischbar sind, aber weder eine Verbindung noch Mischkristalle bilden, so beschreibt das Diagramm Fig. 44 den Gang der Kristallisation aller möglichen aus  $A$  und  $B$  zusammengesetzten Schmelzen. Auf der Kurve  $ac$  beginnt die Kristallisation

mit der Ausscheidung von  $A$ , auf der Kurve  $bc$  mit der Ausscheidung von  $B$ . Durch die Kristallisation von  $A$  aus der Schmelze, entsprechend z. B. der Zusammensetzung  $m_1$ , wächst ihr Gehalt an  $B$ , bis der Punkt  $c$  erreicht ist, worauf die eutektische Kristallisation beginnt. Die Menge,

welche bei der Temperatur des Punktes  $c$  kristallisiert, wird in den Schmelzen verschiedener Zusammensetzung verschieden sein. Wenn die Schmelze die Zusammensetzung des Punktes  $c$  hat, so wird die ganze Schmelze eutektisch kristallisieren; wenn die Schmelze aus reinem  $A$  oder reinem  $B$  besteht, so wird die Menge des Eutektikums Null, und zwischen diesen Grenzen wird sich die Menge des Eutektikums proportional der Konzentration ändern. Wenn also die Menge des Eutektikums für die Schmelze  $m_0$  durch die Ordinate  $p m_0$  gegeben ist, so werden die Ordinaten der beiden Geraden  $A p$  und  $B p$  die Mengen des Eutektikums, welche aus verschiedenen Schmelzen kristallisieren, angeben. Diesen Mengen proportional wird für gleiche Mengen verschiedener Schmelzen bei gleichen Abkühlungsbedingungen die Zeitdauer der Haltepunkte auf den entsprechenden Abkühlungskurven sein; letztere sind ebenfalls in Fig. 44 entsprechend den Zusammensetzungen  $0, m_1, m_0, m_2, 100$  gezeichnet. Trägt man diese experimentell leicht zu bestimmende Zeitdauer auf der Konzentrationsachse auf, so ergeben sich zwei gerade Linien  $A p$  und  $B p$ , welche sich bei der Konzentration des eutektischen Punktes  $c$  schneiden. Wenn die Verhältnisse wie beschrieben liegen, so bilden die beiden Stoffe keine Verbindung, denn in allen Gemischen trat bei derselben Temperatur ein Haltepunkt auf, und auch die Bildung von Mischkristallen ist ausgeschlossen, denn würden sich solche bilden, so müßte der Haltepunkt in der Nähe von  $A$  oder  $B$  verschwinden. Mit dem Gange der Kristallisation hängt

Fig. 45.

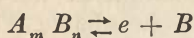


auch die Struktur der gebildeten Konglomerate eng zusammen. In allen Konglomeraten, deren Gesamtzusammensetzung zwischen den Punkten  $0$  und  $m_0$  liegt, wird man primär gebildete, größere Kristalle von  $A$ , umgeben vom Eutektikum  $c$ , welches ein feinkörniges oder ein fein lamellares Gefüge hat, finden. Die  $B$ -reicheren Gemische werden dagegen größere, primär gebildete Kristalle von  $B$ , umgeben vom Eutektikum  $c$ , enthalten.

2. Bilden die beiden Stoffe eine Verbindung von der Zusammensetzung  $A_m B_n$ , und sind sie als Flüssigkeiten miteinander in allen Verhältnissen mischbar, so gibt, wenn die Bildung von Mischkristallen nicht eintritt, das Diagramm Fig. 45 die Erscheinungen, welche bei der Kristallisation der Schmelzen beobachtet werden, wieder. Die Kurve  $dce$  gibt die Temperaturen, bei denen die Kristalle der Verbindung  $A_m B_n$  mit Schmelzen verschiedener Zusammensetzung im Gleichgewicht sind. Diese Kurve wird von den Schmelzkurven mit  $A$  und  $B$  als Bodenkörpern in den Punkten  $d$  und  $e$  geschnitten, wodurch

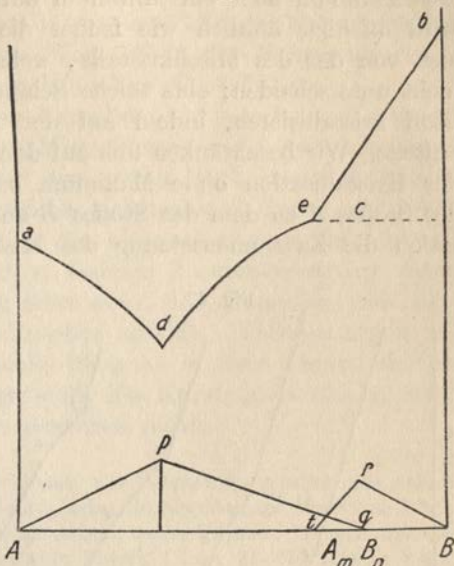
sich zwei eutektische Punkte bilden, bei deren Temperatur die Kristallisation der Schmelzen, deren Zusammensetzung zwischen  $A$  und  $A_m B_n$ , resp. zwischen  $B$  und  $A_m B_n$  liegt, vollständig zu Ende verläuft. Die Mengen, welche bei den Temperaturen der Punkte  $d$  und  $e$  kristallisieren, ändern sich wie die Ordinaten der Geraden  $Ap$ ,  $pq$ ,  $qr$  und  $rB$ . Man braucht also nur die experimentell bestimmte Zeitdauer der Kristallisation in Abhängigkeit von der Konzentration darzustellen, um durch Extrapolation den Punkt  $q$ , welcher der Zusammensetzung der Verbindung entspricht, zu finden. Arbeitet man mit Mengen von nur 20 g Substanz, so gelingt es leicht, den Punkt  $q$  bis auf wenige Promille der Konzentration festzulegen. Die direkte Ermittlung der Konzentration des Maximums  $c$ , welche mit der des Punktes  $q$  übereinstimmt, kann bei gleicher Anzahl von Beobachtungen viel weniger genau erfolgen.

3. Es kommt häufig vor, daß eine Verbindung  $A_m B_n$  nicht zu einer homogenen Flüssigkeit schmilzt, sondern nach der Gleichung:



in die Kristallart  $B$  und eine  $A$  Schmelze von der Zusammensetzung  $e$  zerfällt; ein derartiges Beispiel werden wir weiter unten in der Verflüssigung des Glaubersalzes kennen lernen. Infolgedessen wird bei der Abkühlung der Schmelzen, aus denen sich  $B$  auf der Kurve  $be$  ausgeschieden hat, bei der Temperatur des Punktes  $e$  (Fig. 46) jene Reaktion eintreten, und da es sich hier um ein vollständiges Gleichgewicht handelt, so werden auf den Abkühlungskurven der Schmelzen von  $B$  bis zur Zusammensetzung  $c$  Haltepunkte auftreten. Die Zeitdauer dieser Haltepunkte wird am größten sein bei derjenigen Schmelze, deren Zusammensetzung der Verbindung  $A_m B_n$  entspricht. Die Zeitdauer der Haltepunkte wird also durch die Ordinaten der Geraden  $tr$  und  $rB$  angegeben. Da ferner bei allen Schmelzen von der Zusammensetzung  $q$  bis  $p$  nach Bildung der Verbindung  $A_m B_n$  ein Rest übrig bleibt, welcher bei der Temperatur des Punktes  $d$  eutektisch kristallisiert, so wird die Zeitdauer dieser Kristallisation durch die Ordinaten der Geraden  $pq$  angegeben. Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindung  $A_m B_n$  hat man also zwei Wege, welche sich gegenseitig ergänzen: a) Die Zeitdauer der Haltepunkte bei der Temperatur des Punktes  $e$  hat ihren größten Wert bei der Zusammensetzung der Ver-

Fig. 46.

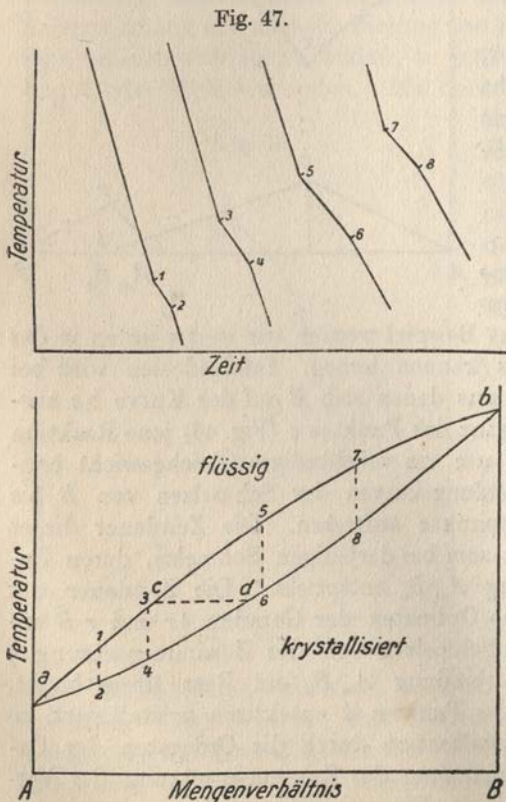




bindung, und b) wird die Zeitdauer der Kristallisation beim Punkte  $d$  Null gerade bei einer Schmelze, welche der Zusammensetzung der Verbindung  $A_m B_n$  entspricht.

Die Entfernung der Punkte  $e$  und  $c$  hängt davon ab, welche Mengen von Schmelze sich aus der Verbindung bei Ueberschreitung der Temperatur des Punktes  $e$  bilden. Ist diese Menge sehr groß, die Menge der Kristalle  $B$  also klein, so rückt der Punkt  $c$  nahe an den Punkt  $e$ .

4. Wenn die beiden Stoffe  $A$  und  $B$  eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden, so kann auf der Kurve des Beginns der Kristallisation ein Maximum oder ein Minimum auftreten. In einem solchen Punkte wird offenbar ähnlich wie früher die Zusammensetzung der Schmelze sich von der des Mischkristalls, welcher mit ihr im Gleichgewicht ist, nicht unterscheiden; eine solche Schmelze wird also wie ein einheitlicher Stoff kristallisieren, indem auf der Abkühlungskurve ein Haltepunkt auftritt. Wir beschränken uns auf den Fall, daß die Kurve des Beginns der Kristallisation ohne Maximum oder Minimum vom Schmelzpunkt des Stoffes  $A$  zu dem des Stoffes  $B$  ansteigt. Da während der Kristallisation die Zusammensetzung des Mischkristalls und die der Schmelze



sich beständig ändert, so wird auf den Abkühlungskurven kein Haltepunkt auftreten, sondern ein Kristallisationsintervall (Fig. 47). Der Beginn und das Ende der Kristallisation werden, weil die freiwerdende Wärme die Abkühlungsgeschwindigkeit verzögert, auf der Abkühlungskurve durch deutliche Knicke markiert sein. Trägt man die Temperaturen dieser Knicke, die in Fig. 47 oben für einige Konzentrationen gezeichnet sind, für die entsprechenden Konzentrationen in das Temperaturkonzentrationsdiagramm ein und verbindet die Punkte, welche sich auf den Beginn der

Kristallisation beziehen, durch eine Kurve, so erhält man die Kurve  $acb$  und in analoger Weise für die Temperaturen des Endes der Kristallisation die Kurve  $adb$ .

Oberhalb der Kurve  $acb$  sind alle Mischungen flüssig, unterhalb der Kurve  $adb$  Mischkristalle und im Zustandsfelde zwischen den beiden

Kurven  $acb$  und  $adb$  hat man Gemenge von Schmelze und Mischkristall.

Man kann nun aus dem Diagramm Fig. 47 für jede Schmelze die Konzentration des Mischkristalls ablesen, welcher mit ihr bei der Temperatur des Beginns der Kristallisation im Gleichgewicht ist; so ist z. B. die Schmelze  $c$  mit dem Mischkristall  $d$  im Gleichgewicht, weil bei Beginn der Kristallisation (z. B. in  $c$ ) die Schmelze, beim Ende derselben (z. B. in  $d$ ) die feste Phase die Zusammensetzung besitzt, welche der betreffenden Abszisse entspricht, und  $c$  und  $d$  zu gleichen Temperaturen gehören. Man orientiert sich also auch hier ohne Ausführung von Analysen, die auch wegen der Trennung der Mischkristalle von der Schmelze Schwierigkeiten machen würden, auf thermischem Wege über die Zusammensetzung der sich aus bestimmten Schmelzen bildenden Kristalle.

Voraussetzung für ein solches Verhalten ist jedoch, daß während der Abkühlung sich in jedem Augenblick Gleichgewicht zwischen Mischkristall und Schmelze herstellt; auf den ersten Blick erscheint es nicht sehr wahrscheinlich, daß dieses Verhalten sich realisiert findet, weil behufs Herstellung des Gleichgewichts sich die ausgeschiedenen Mischkristalle ja immer wieder verflüssigen und in anderer Zusammensetzung wieder ausfallen müssen. Die Erfahrung lehrt aber, daß, besonders bei hohen Temperaturen, dies tatsächlich sehr nahe zutrifft. Verzögerung in der Einstellung des Gleichgewichts wirkt übrigens in dem Sinne, daß das Ende der Kristallisation erniedrigt wird, die Kurve  $adb$  also in ihrem mittleren Verlaufe zu tieferen Temperaturen rückt.

Bezüglich der Frage, ob das Maximum der Schmelztemperatur eine scharfe Spitze, wie Fig. 45 im Punkte  $c$  angedeutet, oder ein abgeflachtes Maximum bildet, wie in Fig. 42 die Punkte  $C$ ,  $E$  usw. es aufweisen, seien folgende Bemerkungen gemacht (vgl. dazu Le Chatelier, Zeitschr. physik. Chem. 21. 557 [1896]; v a n 't H o f f, Vorlesungen I, S. 62 ff.):

Wenn die Verbindung im flüssigen Zustande praktisch gar nicht dissoziiert ist, so wird nach Maßgabe des Molekulargewichts der Komponenten der Gefrierpunkt der Verbindung durch den Zusatz einer Komponente erniedrigt werden und man wird eine scharfe Spitze erhalten. Wenn aber merkliche Dissoziation stattfindet, so wird nach dem Gesetze der Massenwirkung durch den Zusatz einer Komponente (gerade wie die elektrolytische Dissoziation des Wassers durch Wasserstoff- oder Hydroxylionen vermindert wird) die Dissoziation abnehmen und infolge der hierdurch bedingten Abnahme der Molekülzahl eine s c h w ä c h e r e Erniedrigung des Gefrierpunktes, somit eine Abflachung der Spitze eintreten, die sich bei weitgehender Dissoziation bis zur Ausbildung eines stetigen Maximums steigern kann. Solange die Dissoziation in mäßigen Grenzen bleibt, die Gesetze der verdünnten Lösungen also anwendbar bleiben, erscheint eine exakte theoretische Behandlung möglich; für den Fall sehr weitgehender oder praktischer vollständiger Dissoziation sind wir auf Näherungsformeln angewiesen. Eine quantitative Bearbeitung dieser Fälle, eventuell unter Benutzung der Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes von Flüssigkeiten (Buch II, Kap. 3), erscheint erwünscht; vgl. dazu G r o h, Ber. deutsch. chem. Ges. 45. 1441 (1912).

Da, wie wir im dritten Buche gesehen haben (vgl. auch w. u. S. 706), lediglich das Gleichgewicht im homogenen System für die Beurteilung der Stabilität chemischer Verbindungen maßgebend ist, so ist es klar, daß der Charakter der Gefrierpunktskurve in der Nähe des Maximums einen Rückschluß auf die Affinität der Komponenten zueinander in homogener Flüssigkeit gestattet.

**Systeme, die aus drei Molekülgruppen aufgebaut sind.** Die Untersuchung derartiger Systeme wird natürlich sehr viel komplizierter, indem die Mannigfaltigkeit der vollständigen Gleichgewichte bereits einen außerordentlich hohen Grad erreicht. Da neue, allgemeine theoretische Gesichtspunkte hierbei nicht auftreten, so sei auf die Darstellungen von van't Hoff, Vorlesungen I, und ferner auf die Monographie von Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre III 1, Braunschweig 1911, sowie ferner auf die Abhandlungen Roozebooms, Schreinemakers und ihrer Schüler in der Zeitschrift für physikalische Chemie verwiesen.

#### **Allgemeine Bemerkung über die vollständigen Gleichgewichte.**

Bereits S. 545 wurde darauf hingewiesen, daß die sogenannten „vollständigen Gleichgewichte“ keineswegs eine besondere theoretische Wichtigkeit besitzen. Wir haben dann ferner im dritten Buche gesehen, daß sich die Behandlung sämtlicher (nicht nur der „vollständigen“) heterogenen Gleichgewichte auf chemische Gleichgewichte im homogenen System und auf die mehr physikalischen Gleichgewichte der Verdampfung, Löslichkeit und Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Phasen zurückführen läßt.

Im Sinne dieser, vom Verfasser in der ersten Auflage dieses Werkes entwickelten und gegenwärtig wohl allgemein angenommenen Auffassung bekommt nun das heterogene Gleichgewicht einen fast zufälligen Charakter, weil es durch das Zusammenwirken ganz verschiedenartiger Phänomene gegeben ist. Das Interesse der wissenschaftlichen Forschung, das ersprießlicherweise, wie es insbesondere die glänzende Entwicklung der Physik gelehrt hat, immer auf die Klarstellung der einzelnen „Urphänomene“ gerichtet sein muß, kann daher nur auf eine immer tiefer gehende Kenntnis der Gleichgewichte in homogener Phase einerseits, der Gesetze der Dampfspannung, Löslichkeit und Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Phasen andererseits gerichtet sein, im letzteren Falle besonders auch auf Gemische beliebiger Konzentration (nicht nur auf verdünnte Lösungen, die den einfachsten Spezialfall bilden).

Ein Beispiel möge die Sachlage veranschaulichen. Der Widerstand einer Spule für Wechselströme hat bekanntlich einen ziemlich komplizierten Charakter; er setzt sich zusammen aus dem gewöhnlichen „Ohmschen“ Widerstand, der sich aus den Dimensionen des Drahtes und aus der Leitfähigkeit des benutzten Materials berechnen oder auch leicht mit konstantem Strom bestimmen läßt, und ferner aus der „Impedanz“, die durch die Selbstinduktion der Spule und durch die Frequenz des betreffenden Wechselstroms gegeben ist; schließlich superponiert sich bei rasch wechselnden Strömen noch ein besonderes Phänomen, das in dem Auseinanderdrängen der Stromlinien zur Oberfläche des Drahtes hin besteht und erhöhend auf den Widerstand einwirkt.

Es ist ganz klar, daß für bestimmte Fälle (z. B. für die Bedürfnisse der Elektrotechnik) der gesamte Widerstand einer Spule (gemessen durch die Spannung an ihren Enden bei gegebener Intensität des Wechsel-

stroms) von größter Wichtigkeit ist; ein unmittelbares Interesse für die Physik besitzen aber Messungen, bei denen die verschiedenartigsten Umstände mitspielen, nicht; Aufgabe der wissenschaftlichen Forschung ist es vielmehr, die einzelnen Phänomene nach Möglichkeit klarzustellen.

Geradeso kann die Untersuchung heterogener Gleichgewichte im speziellen Fall für das präparative Arbeiten, etwa zur Darstellung neuer Verbindungen, ferner für geologische und ähnliche Fragen von größter Wichtigkeit sein; ein unmittelbares theoretisches Interesse aber besitzen sie ihres komplizierten Charakters willen nicht. Die Aufgaben der theoretischen Forschung liegen meinem Erachten nach in anderer und zwar, wie oben dargelegt, klar vorgezeichneter Richtung.

**Thermodynamik des vollständigen Gleichgewichts.** Wenn wir ein vollständiges Gleichgewicht eine Grenzkurve (S. 690) überschreiten lassen, so verschwindet eine Phase und eine neue tritt dafür auf; in der Grenzkurve selber sind diese beiden Phasen mit den übrigen koexistent. Bezeichnet  $Q$  die Wärmemenge, die bei dem Uebergang absorbiert wird,  $V_0$  die gleichzeitige Volumzunahme des Systems und  $A$  die maximale äußere Arbeit, welche das System infolge der bezeichneten Veränderung erleidet, so liefert der zweite Hauptsatz die Gleichung

$$Q = T \frac{dA}{dT}.$$

$Q$  sowohl wie  $A$  beziehen sich auf eine bestimmte Volumänderung  $V_0$  des Systems (z. B. Volumzunahme um 1 ccm); bezeichnen wir mit  $p$  den Druck an dem Punkte der Grenzkurve, woselbst der Uebergang erfolgt, so wird

$$A = V_0 p \text{ und } dA = V_0 dp$$

und wir finden

$$Q = T \frac{dp}{dT} V_0 \dots \dots \dots (I)$$

Diese Gleichung enthält alles, was der zweite Hauptsatz für ein im vollständigen Gleichgewichte befindliches chemisches System zu lehren vermag; selbstverständlich sind die für die Verdampfung (S. 66) und für den Schmelzprozeß (S. 78) abgeleiteten thermodynamischen Formeln spezielle Fälle der Gleichung (I), weil eben, wie S. 544 ff. ausführlich gezeigt, das Gleichgewicht zwischen verschiedenen Aggregatzuständen den vollständigen beizuzählen ist. Da wir an den soeben zitierten Stellen des ersten Buches bereits wichtige Anwendungen der Gleichung (I) kennen gelernt haben und ihre Handhabung auch bei komplizierteren Fällen keine besonderen Schwierigkeiten bietet, so mag hier von der Besprechung weiterer spezieller Anwendungen Abstand genommen werden, um so mehr, als wir mit obiger Gleichung doch noch werden öfters zu operieren haben.

Gleichung (I) liefert einfache Resultate, wenn sie auf die Ueberschreitung der Grenzkurven in nächster Nähe ihres Schnittpunktes, d. h. des Uebergangspunktes, angewandt wird. Denken wir uns das System um den Uebergangspunkt in einem sehr kleinen Kreise herumgeführt, so werden sämtliche  $n$  Grenzkurven überschritten, und wir erhalten  $n$  Gleichungen der Form I

$$Q = T \frac{dp}{dT} V_0 \text{ oder } T V_0 = \frac{dT}{dp} Q.$$

Addieren wir die  $n$  Gleichungen, so folgt

$$\Sigma Q = \Sigma T \frac{dp}{dT} V_0 \text{ und } \Sigma T V_0 = \Sigma \frac{dT}{dp} Q;$$

nun ist  $\Sigma Q$  die beim Umkreisen des Uebergangspunktes in Summa entwickelte Wärme und demgemäß gleich Null, wie bei jedem reversiblen isothermen Kreisprozeß; dasselbe gilt von  $\Sigma V_0$ , weil das System zum ursprünglichen Volum zurückkehrt, und natürlich auch von  $\Sigma T V_0$ , weil  $T$  sich nur unendlich wenig während des Umkreisens ändert. Somit finden wir

$$\Sigma \frac{dp}{dT} V_0 = \Sigma \frac{dT}{dp} Q = 0;$$

dies sind die Beziehungen, welche zwischen den Werten der trigonometrischen Tangenten der Winkel, mit welchen die Grenzkurven in ihren gemeinschaftlichen Schnittpunkt einmünden, und den latenten Wärmen einerseits und den Volumänderungen anderseits bestehen müssen, die man beim Ersatz einer Phase durch eine andere wahrnimmt.

Wegen einer Anzahl weiterer allgemeiner Beziehungen, welche die Thermodynamik für die einzelnen Faktoren des vollständigen Gleichgewichts fordert, verweise ich auf die Untersuchungen von Riecke (Zeitschr. physik. Chem. 6. 268. 411 [1890]). Ueber die Lage der Kurven, die in einem Tripelpunkt einmünden, hat Tammann (vgl. die S. 104 zitierte Monographie S. 123 ff.) ein Theorem entdeckt, das sich folgendermaßen ausdrücken läßt: Die Verlängerung einer der Gleichgewichtskurven muß immer zwischen die beiden anderen Kurven fallen. Der Beweis dieses Satzes beruht auf der Betrachtung, daß einem Tripelpunkt, in der Entropievolumenebene graphisch dargestellt, ein Dreieck entspricht; für die Senkrechten auf den Dreieckseiten gilt offenbar der entsprechende Satz, der beim Uebergang zum Drucktemperaturdiagramm zum obigen Theorem führt.

**Kondensierte Systeme.** Obwohl ebenso wie die bisher besprochenen Fälle den allgemeinen Gesetzen des vollständigen chemischen Gleichgewichts unterworfen, bieten doch die von van't Hoff<sup>1)</sup> als „kondensierte Systeme“ bezeichnete Komplexe gewisse Eigenartigkeiten, die eine besondere Besprechung rechtfertigen; es sind dies inhomogene Systeme, deren einzelne reagierende Komponenten sämtlich in flüssigem oder festem Zustande, nicht in gasförmigem Zustande, zugegen sind. Das einfachste Prototyp derartigen Reaktionen ist das Schmelzen eines festen Körpers; der Gleichgewichtszustand, um welchen es sich hier handelt und der in der Koexistenz des festen Körpers und seines geschmolzenen Produktes besteht, ist ein vollständiger, weil es bei einer bestimmten Temperatur nur einen Druck gibt, unter welchem beide

<sup>1)</sup> Etudes de dyn. chim. S. 139.

Phasen des Systems nebeneinander beständig sind; mit der Temperatur ändert sich dieser Druck, und zwar in einer aus der Thomsonschen Formel mit Hilfe der Volumänderung beim Schmelzen und der damit verbundenen Wärmeabsorption berechenbaren Weise (S. 78). Der Temperaturpunkt, bei dem beide Phasen unter Atmosphärendruck koexistent sind, heißt der Schmelzpunkt des festen Körpers.

Im Gegensatz zu den Reaktionen, woselbst eine gasförmige Phase entsteht oder verschwindet, ist bei den kondensierten Systemen die durch die Umwandlung erzeugte Volumänderung relativ klein und demgemäß der Einfluß des Druckes auf die Gleichgewichtstemperatur nach Gleichung (I) (S. 707) nur relativ geringfügig; so ändert sich der Siedepunkt sehr stark, der Schmelzpunkt nur wenig mit dem äußeren Druck. Hierin allein haben wir die charakteristische Eigentümlichkeit der Reaktionen von kondensierten Systemen zu erblicken, die sie in einen offenbar rein quantitativen Gegensatz zu den Reaktionen stellt, bei denen Stoffe sich verflüchtigen.

Es ist daher meistens praktisch gleichgültig, ob wir die kondensierten Systeme bei Atmosphärendruck oder bei nicht allzusehr davon verschiedenen Drucken studieren, und noch viel weniger ist auf die geringfügigen Schwankungen des ersteren zu achten.

Die Temperatur, bei welcher alle Phasen des kondensierten Systems nebeneinander existieren können, bezeichnen wir als *Umwandlungstemperatur*; unterhalb dieser geht also die Reaktion vollständig (d. h. bis zum völligen Aufbrauch mindestens einer Phase) in dem einen, oberhalb im entgegengesetzten Sinne vor sich. Die Umwandlungstemperaturen der S. 692 und 696 besprochenen Systeme finden wir also, wenn wir auf denjenigen Grenzkurven, die das Bereich von lauter flüssigen oder festen Phasen scheiden, den zum Atmosphärendruck gehörigen Temperaturpunkt aufsuchen; übrigens liegen sie, wie wir weiter unten noch ausführlicher darlegen werden, fast stets in allernächster Nähe des Schnittpunktes der Grenzkurven, d. h. des Uebergangspunktes.

Lassen wir in einem kondensierten Systeme die Umwandlung nur wenig unterhalb der Umwandlungstemperatur sich in einem Sinne vollziehen, erwärmen hierauf bis nur wenig über die Umwandlungstemperatur, so daß nunmehr die Reaktion im entgegengesetzten Sinne sich abspielt, so befindet sich nach Abkühlung auf die ursprüngliche Temperatur das System wieder im anfänglichen Zustande; die beiden entgegengesetzten Umwandlungen vollzogen sich von selbst, sind also imstande, einzeln eine gewisse äußere Arbeit zu leisten. Es muß daher bei diesem Kreisprozesse Wärme von höherer auf tiefere Temperatur gesunken sein, d. h. es muß die Umwandlung unterhalb der Umwandlungstemperatur unter Wärmeentwicklung, oberhalb der Umwandlungstemperatur unter Wärmeabsorption sich abspielen, oder es muß das bei höherer Temperatur beständige aus dem bei tieferer Temperatur beständigen Systeme sich unter Wärmeabsorption bilden.

Bekanntlich bedarf es stets einer Temperatursteigerung, um eine

festen Substanz zu schmelzen; diese Erfahrung bedingt mit Notwendigkeit, daß es zum Schmelzen einer Wärmezufuhr bedarf.

**Schmelzpunkt.** Wie schon im vorhergehenden Abschnitt erläutert, kann der Schmelzpunkt als der einfachste und wichtigste Repräsentant aller Umwandlungstemperaturen bezeichnet werden, dessen Gesetze uns schon wiederholt beschäftigt haben. Nur über die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht in diesem Falle einstellt, sind hier noch einige Bemerkungen nachzutragen.

Daß Flüssigkeiten sich fast immer stark unterkühlen lassen, ohne daß Ausscheidung des festen Kristalls eintritt, ist eine altbekannte Tatsache; umgekehrt aber gelingt es in der Regel nicht, einen Kristall über seine Schmelztemperatur zu erhitzen.

Neuere Beobachtungen haben uns aber mit einzelnen Ausnahmefällen bekannt gemacht; so beobachteten *D a y* und *A l l e n*<sup>1)</sup> ein überaus langsames Schmelzen von Feldspaten und das gleiche hat *T a m m a n n*<sup>2)</sup> bei einzelnen Zuckerarten beobachtet; im Sinne unserer früheren Betrachtungen handelt es sich hier wohl um langsame Umwandlungen in der flüssigen Phase, die Schmelz- und Kristallisationsprozeß verzögern. Entsprechend beobachtet man natürlich in solchen Fällen sehr kleine lineare Kristallisationsgeschwindigkeiten (S. 662). Zur Bestimmung des Schmelzpunktes kann man sich, wie *T a m m a n n* a. a. O. gezeigt hat, in diesen Fällen der dilatometrischen Methode (s. w. u.) bedienen; die früher (S. 381) besprochenen Methoden versagen, weil sie auf der Annahme einer sehr raschen Einstellung des Gleichgewichts beruhen.

**Allotrope Umwandlung.** Ein wichtiges Beispiel eines kondensierten Systemes ist das Gleichgewicht zwischen zwei Modifikationen des gleichen Stoffes. Wohlstudiert ist u. a. die Umwandlung des rhombischen in den monoklinen Schwefel. Unter Atmosphärendruck sind diese beiden Phasen bei 95,6° im Gleichgewicht; wird der Druck konstant erhalten, so geht oberhalb dieser Temperatur der rhombische Schwefel in den monoklinen, unterhalb derselben umgekehrt der monokline in den rhombischen über, und zwar verläuft beide Male die Reaktion ohne Aenderung der Zusammensetzung einer der Phasen und demgemäß vollständig, wie es bei allen derartigen Reaktionen der Fall ist. Die Umwandlungstemperatur, welche also dem Schmelzpunkte vollkommen analog ist, variiert mit dem äußeren Druck und zwar, wie aus den Betrachtungen des vorstehenden Abschnittes sofort ersichtlich, in einer durch die gleiche (*T h o m s o n*sche) Formel gegebenen Weise, welche über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom äußeren Druck Aufschluß gibt.

Bezeichnen also  $d T$  die der Druckzunahme  $d p$  entsprechende Er-

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 54. 1 (1906).

<sup>2)</sup> Ibid. 68. 257 (1910).

höhung der Umwandlungstemperatur,  $\sigma$  und  $\tau$  die spezifischen Volumina von monoklinem und rhombischem Schwefel bei der Umwandlungstemperatur  $T$  (in absoluter Zählung),  $r$  die bei der Umwandlung von 1 g Schwefel absorbierte Wärme in cal., so wird nach S. 78

$$r = 24,19 \frac{T(\sigma - \tau)}{1000} \cdot \frac{dp}{dT},$$

und da nach T a m m a n n<sup>1)</sup>

$$T = 273 + 95,4^\circ, \quad \sigma - \tau = 0,01395 \text{ ccm}, \quad \frac{dp}{dT} = \frac{26,5}{1,0333} \text{ Atm. pro Grad},$$

so berechnet sich

$$r = 3,19 \text{ cal.},$$

während B r o e n s t e d direkt bei  $T = 273$   $r = 2,40$  fand und aus den von R e g n a u l t gemessenen spezifischen Wärmen beider Modifikationen für die Umwandlungstemperatur den Wert 3,05 ermittelt<sup>2)</sup>.

Wenn der Einfluß des Druckes auf die Umwandlungstemperatur allotroper Modifikationen also auch nur geringfügig ist, so besteht er doch in allen Fällen und kann sehr bedeutend werden, wenn es sich um die Mitwirkung enormer Drucke handelt<sup>3)</sup>. Dieser Punkt ist von großer Wichtigkeit für die Mineralogie; unter dem ungeheuren Druck erkaltenden Gesteins konnten Modifikationen entstehen, deren Darstellung im Laboratorium bisher nicht gelang, weil man die Bedingungen ihrer Bildung noch nicht herzustellen vermochte.

Uebrigens wird das Studium der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen allotropen Formen einer Substanz häufig durch die Trägheit der Umwandlung unmöglich gemacht; so können wir nicht direkt bestimmen, welche von den Modifikationen des Kohlenstoffs die stabilere ist und wo die Umwandlungstemperatur liegt; eine indirekte Berechnung aus Umwandlungswärme und den spezifischen Wärmen werden wir im fünften Kapitel dieses Buches kennen lernen.

In bezug auf die Geschwindigkeit der Umwandlung bestehen die allergrößten Unterschiede. In einzelnen Fällen, z. B. beim Tetrabrommethan, ist sie etwa so groß wie beim Erstarren eines geschmolzenen Körpers, in anderen ist sie so klein, daß sich beide Modifikationen jahrelang erhalten lassen, ohne daß die Umwandlung eintritt. Häufig wird der Uebergang in die stabilere Modifikation durch Berührung mit der schon umgewandelten Substanz beschleunigt, gerade wie das Gefrieren einer unterkühlten Flüssigkeit durch einen Kristall des festen Körpers eingeleitet werden kann. Ein schönes Beispiel hierfür ist das von E. C o h e n<sup>4)</sup> eingehend studierte Zinn. Die weiße Form desselben, in der das Zinn gewöhnlich bekannt ist, die eigentlich nur oberhalb  $20^\circ$  stabil

<sup>1)</sup> Schmelzen und Kristallisieren (Leipzig 1903) S. 274.

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 55. 375 (1906).

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu besonders die in dem soeben zitierten Werke T a m m a n n s mitgeteilten Versuche und Rechnungen.

<sup>4)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 30. 601 (1899); 33. 57 (1900); 35. 588 (1900).



ist, kann sehr tief abgekühlt werden, ohne daß eine Umwandlung in die graue eintritt. In sehr kalten Wintern kommt gelegentlich eine spontane Bildung des grauen Zinns zustande, die ganze Masse zerfällt dann zu Pulver. Wird nun aber weißes Zinn mit einer Spur des grauen Zinns „infiziert“, so schreitet der Zerfall des Zinns durch Umwandlung in die graue Form, die „Zinnpest“, auch bei gewöhnlicher (unterhalb  $20^{\circ}$  gelegener) Temperatur vorwärts<sup>1</sup>).

**Uebergangspunkt klar — trübe.** Anknüpfend an die sehr merkwürdige, durch bloßes Erwärmen zu erreichende reversible Klärung gewisser trüber Schmelzen wollen wir in diesem Abschnitt uns mit den sogenannten „flüssigen Kristallen“ oder „kristallinischen Flüssigkeiten“ kurz beschäftigen; es scheint in der allerneuesten Zeit gelungen zu sein, auch diese Erscheinungen zwanglos in unsere sonstigen molekulartheoretischen Anschauungen einzureihen.

Wie nämlich *Reinitzer* 1888 zuerst beobachtete<sup>2</sup>), gibt es Substanzen, welche beim Schmelzen trübe sind, sich oberhalb des Schmelzpunktes bei einer scharf definierten Temperatur plötzlich klären und bei der Abkühlung die umgekehrte Reihe von Erscheinungen durchmachen. Bald darauf konstatierte *Gattermann* dies Verhalten bei einer Reihe chemisch wohldefinierter Substanzen, nämlich bei verschiedenen Derivaten des p-Azoxyphenols, insbesondere auch beim p-Azoxyanisol. Letztere Substanz schmilzt bei  $116^{\circ}$  zu einer trüben, hellgelben, leicht beweglichen Flüssigkeit, welche sich bei  $135,2^{\circ}$  plötzlich aufhellt. Man hat es hier also mit einer Umwandlungstemperatur zu tun, welche an den Schmelzpunkt oder an das Gleichgewicht zwischen zwei Modifikationen erinnert.

*Schenck* und *Vorländer* erblickten in der trüben Flüssigkeit eine Art Kristallpulver; *Vorländer* vergleicht sie direkt mit einem Aggregat kleiner Kristalle, wie Marmor. Ich habe diese Auffassung schon in den früheren Auflagen dieses Lehrbuches als unvereinbar mit unseren sonstigen festbegründeten molekulartheoretischen Anschauungen bezeichnen müssen.

Welches wäre nämlich die Molekulargröße eines derartigen Systems? Jedes Flüssigkeitströpfchen in einem Gase ist, wie schon *Boltzmann* betont hat, gastheoretisch als ein Molekül, jedes suspendierte Teilchen in einer Flüssigkeit ist, wie ebenfalls von vornherein klar und wie die neueren Untersuchungen über die *Brown'sche* Bewegung in jeder Hinsicht bestätigt haben, ebenfalls als ein Molekül anzusehen. Demgemäß wäre in den anisotropen Flüssigkeiten die Molekulargröße gleich der mittleren Größe der einzelnen Kristallindividuen zu setzen, und da letztere, weil ihr Aggregat trübe ist, mit der Wellenlänge des Lichtes mindestens kommensurabel sein müssen, so gelangen wir zu ungeheuren Werten des

<sup>1</sup>) Wegen der Anwendung der Thermodynamik auf die Metallographie sei noch besonders auf das Werk von *R. Schenck*, *Physikalische Chemie der Metalle*, verwiesen (Halle 1909, bei Knapp).

<sup>2</sup>) Wegen Einzelheiten vgl. die Monographie von *R. Schenck*, *Kristallinische Flüssigkeiten* (Leipzig 1905, bei Engelmann) und *D. Vorländer*, *Kristallinisch-flüssige Substanzen* (Stuttgart 1908 bei Enke).

Molekulargewichtes, zu Werten von mindestens einigen Hunderttausend. Nun lehrt aber die Erfahrung, daß schon bei Molekulargewichten von 500 bis 1000 organische Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur klebrig und zähe werden, d. h. ihren Flüssigkeitscharakter verlieren. Außerdem hat auch noch Schenck nach der Methode von Eötvös normale Molekulargewichte gefunden. Die erwähnte Auffassung ist daher mit unseren sonstigen Erfahrungen unvereinbar.

O. Lehmann, der sich mit den fraglichen Erscheinungen am längsten beschäftigt hat, erklärt daher, von seinem Standpunkt in gewisser Hinsicht nicht inkonsequent, auf Grund der an den flüssigen Kristallen gemachten Wahrnehmungen unsere bisherigen molekulartheoretischen Anschauungen für gänzlich verfehlt<sup>1)</sup>. Zum Beispiel verwirft er völlig die Theorie der Flüssigkeiten von van der Waals; nach ihm kann man eine „Flüssigkeit als eine Art Schwamm betrachten, bestehend aus sich anziehenden Flüssigkeitsmolekülen, in dessen Poren sich die Gasmoleküle bewegen“. Die Theorie der kritischen Erscheinungen und das Gesetz von Avogadro werden ebenfalls in Zweifel gezogen.

Derartige Auffassungen sind natürlich vom Standpunkte dieses Werkes einfach undiskutierbar; da ferner Lehmann in der historischen Darstellung nicht minder willkürlich verfährt (man sehe Johnson<sup>2)</sup> Besprechung des Lehmannschen Buches: „Das Kristallisationsmikroskop“, 1910; bei Fr. Vieweg), so kann ein näheres Eingehen auf die Arbeiten dieses Autors in einem Werke, wie dem vorliegenden, unterbleiben, in welchem nicht sowohl experimentelle Einzelheiten, so interessant sie an sich sein mögen, als vielmehr Fragen allgemeiner Art zur Behandlung kommen sollen.

Ein, wie es scheint, rationeller und glücklicher Versuch, molekulartheoretisch die Existenz anisotroper Flüssigkeit von normalem Molekulargewicht zu erklären, rührt von Bose her. Indem ich wegen aller Einzelheiten auf die Originalarbeiten<sup>3)</sup> verweise, möchte ich hier nur kurz an der Hand einer Abbildung seine Auffassung erläutern. Von dem Befunde Vorländer's ausgehend, daß vorwiegend Moleküle von langgestrecktem Bau anisotrope Flüssigkeiten liefern, erklärt Bose die Anisotropie hervorgebracht durch eine parallele Lagerung der im übrigen frei beweglichen Moleküle, etwa wie in Fig. 48 angedeutet. Mit wachsender Temperatur wird die Molekularbewegung lebhaft, wir gelangen zu einer den Wahrscheinlichkeitsgesetzen mehr entsprechenden Anordnung, es bilden sich nebeneinander in fortwährender Umwandlung begriffene kleinere Molekülschwärme aus (Fig. 49). Bei noch höherer Temperatur treten nur vereinzelt Schwärme auf (Fig. 50) und schließlich haben wir den Fall (Fig. 51), daß eine merkliche Orientierung nicht mehr vorhanden ist, wie ihn die kinetische Theorie bisher für alle Flüssigkeiten annahm.

Die Beobachtung, daß bei tiefen Temperaturen häufig die Trübungen abnehmen oder ganz verschwinden, die starke Aufhellung, die eine zwischen

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 71. 355 (1910).

<sup>2)</sup> Physik. Zeitschr. 12. 461 (1911).

<sup>3)</sup> Physik. Zeitschr. 9. 708 (1908); 10. 32, 230 (1909).

gekreuzte Nicols gebrachte dünne Schicht der trüben Modifikation hervorbringt, die Zunahme des Volumens beim Klärungspunkt, das Verhalten der inneren Reibung bei langsamer und bei turbulenter Strömung, sowie manche andere Erscheinungen werden durch die Theorie von B o s e, wie man zugeben wird, sehr gut erklärt. Da im Sinne dieser Theorie die Flüssigkeitsmoleküle ihre lebendigen Kräfte, wenn auch in der Richtung ihrer Bewegung teilweise beschränkt, beibehalten, so wird auch S c h e n c k s Befund über die Größe des Molekulargewichts verständlich. Auch die Erscheinung der Polymorphie solcher Flüssigkeiten erklärt sich in un-



Fig. 48.



Fig. 49.



Fig. 50.



Fig. 51.

gezwungener Weise dadurch, daß bei kompliziert gebauten Molekülen und besonders, wenn man noch eine teilweise Assoziation der Moleküle bei tieferen Temperaturen annimmt, Orientierungen im Sinne der Fig. 49 in mannigfaltiger Weise möglich sind; überhaupt wird man die Fähigkeit von Flüssigkeiten, derartige Molekülschwärme zu bilden, weniger auf den langgestreckten Bau als auf die Besonderheit der Molekularkräfte schieben müssen.

Daß aber ein B o s e scher Schwarm ganz etwas anderes ist wie ein Kristallstückchen, ist natürlich klar; im ersten Falle bewegen sich die Moleküle frei, im zweiten sind sie an gewisse Gleichgewichtslagen gebunden.

Die erwähnte Auffassung gibt allerdings zunächst nicht von der Tatsache eines scharfen Klärungspunktes Rechenschaft, vielmehr sollte man erwarten, daß die Aufhellung kontinuierlich erfolgen und daß die Aufklärung von der Wellenlänge des Lichtes, bei der man sie beobachtet, abhängig sein müßte. Verfasser<sup>1)</sup> konnte jedoch durch eine einfache thermodynamische Betrachtung zeigen, daß, wenn die einzelnen Molekülschwärme infolge Temperatursteigerung sehr klein werden, ein rascheres Ansteigen der Dampfdruckkurve der trüben Modifikation ähnlich zu erwarten ist, wie die Dampfspannung sehr kleiner Tröpfchen einer Flüssigkeit größer ist als die mehr ausgedehnter Tröpfchen (vgl. Kap. IV). Dann ist aber ein Schneiden der Dampfdruckkurve der trüben Modifikation mit der vor Erreichung des Klärungspunktes ein wenig oberhalb verlaufenden Dampfdruckkurve (S. 81) der klaren Modifikation, d. h. das Auftreten eines scharfen Klärungspunktes, zu erwarten. Mit dieser Auffassung ist die Beobachtung im besten Einklang, daß in der Nähe des Trübungspunktes infolge der Kleinheit der Molekülschwärme die Flüssigkeit an Undurchsichtigkeit stark zunimmt.

Durch Orientierung der regellosen Molekülschwärme muß im Sinne der obigen Auffassung ebenfalls Aufklärung erfolgen und die Flüssigkeit

<sup>1)</sup> N e r n s t, Zeitschr. f. Elektrochem. 1910, 702.

muß dann optisch den Charakter eines einachsigen Kristalls annehmen; eine solche Orientierung kann unter Umständen bereits durch die Adhäsionskraft einer Glasplatte erfolgen, vollständiger läßt sie sich durch ein Magnetfeld erreichen, wie schon *B o s e* konstatierte und in neuester Zeit gleichzeitig eingehender durch die Untersuchungen von *M a u g u i n*<sup>1)</sup> und *v. W a r t e n b e r g*<sup>2)</sup> gezeigt wurde; die trübe Flüssigkeit wird in Richtung der magnetischen Kraftlinien vollkommen klar, im konvergenten polarisierten Licht tritt das Achsenkreuz auf, sie zeigt in jeder Beziehung das Verhalten eines einachsigen Kristalls.

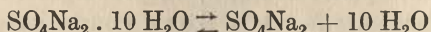
Die zahlreichen interessanten optischen Erscheinungen, die, wie *O. L e h m a n n* und andere Forscher nach ihm zeigten, bei den kristallinen Flüssigkeiten zu beobachten sind, können hier nicht besprochen werden, weil sie in das Gebiet der reinen Physik fallen; uns interessiert hauptsächlich vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus der Uebergangspunkt trübe-klar, dessen Natur durch die Betrachtungen dieses Abschnitts als im wesentlichen aufgedeckt anzusehen sein dürfte. Der Vollständigkeit willen sei bezüglich der rein optischen Seite der betreffenden Erscheinungen noch auf die Zusammenstellungen und Beobachtungen von *W. V o i g t* (Physik. Zeitschr. 17. 76, 128, 152 [1916]) und besonders von *F. S t u m p f* (Jahrbuch der Radioaktivität 15. I [1918]; daselbst auch ein eingehendes Literaturverzeichnis) verwiesen. Uebrigens sollte auch bei rein optischen Untersuchungen die physikalisch-chemische Seite der Frage mehr berücksichtigt werden. — Schließlich seien noch die sehr bemerkenswerten Beobachtungen von *H. Diesselhorst* und *H. Freundlich* (Physik. Zeitschr. 16. 419 [1915]) erwähnt, denen es gelang, an einer kolloidalen Lösung von Vanadinpentoxyd weitgehend die optischen Erscheinungen der kristallinen Flüssigkeiten zu imitieren. Nach ultramikroskopischer Beobachtung besitzen hier die gelösten Teilchen eine langgestreckte Form; richtet man dieselben durch geeignete mechanische Einwirkung (bereits lokale Störungen bewirken dies), so tritt höchst auffallend der kristallinisch-flüssige Charakter auf. Ein Uebergangspunkt existiert hier natürlich nicht.

**Schmelzung kristallwasserhaltiger Salze.** Zu den weiteren hierher gehörigen Erscheinungen, die im Gegensatz zu den obigen mehr physikalischer Natur bereits ins chemische Gebiet hineinfallen, gehört die sogenannte *S c h m e l z u n g k r i s t a l l w a s s e r h a l t i g e r* Salze. Daß man es hier nicht mit einer einfachen Schmelzung, nämlich einer glatten Verwandlung des festen Körpers in eine Flüssigkeit, zu tun hat, beweist der Umstand, daß die Schmelzung häufig von einer Ausscheidung eines kristallwasserärmeren Salzes begleitet ist. So entsteht bei der Verflüssigung des Glaubersalzes ( $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) neben dem flüssigen Produkte (an Glaubersalz gesättigter wässriger Lösung) auch das feste anhydrische Salz  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ . Man ersieht sofort, daß es sich hier um ein „vollständiges Gleichgewicht“ handelt; denn bei der Verflüssigung des Glaubersalzes z. B. haben wir drei Phasen:  $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (fest),  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  (fest),  $\text{H}_2\text{O} + x \text{SO}_4\text{Na}_2$  (gesättigte Lösung) zu unterscheiden, und da wir zum Aufbau aller drei Phasen mindestens zweier Molekülgattungen,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , bedürfen, so muß nach der Phasenregel einem gegebenen Drucke

<sup>1)</sup> Compt. rend. 152. 1680 (1911).

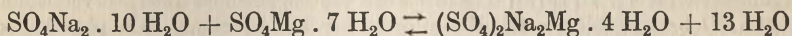
<sup>2)</sup> Physik. Zeitschr. 12. 837, 1230 (1911).

eine und nur eine Temperatur entsprechen, bei welcher die drei Phasen nebeneinander beständig sind. Unterhalb dieser Temperatur geht die Reaktion



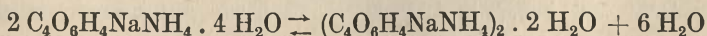
vollständig im Sinne von rechts nach links, oberhalb vollständig im Sinne von links nach rechts vor sich. Die dem Atmosphärendrucke entsprechende Temperatur (33°) nennen wir auch hier „Umwandlungstemperatur“. Sie ändert sich übrigens wegen der geringen Volumänderungen, die mit der Reaktion verbunden sind, nur wenig mit dem äußeren Druck (S. 703).

**Bildung von Doppelsalzen.** Es haben sich ferner<sup>1)</sup> eine Anzahl Umwandlungstemperaturen bei kondensierten Systemen nachweisen lassen, welche aus vier Phasen bestehen und die sich nach der Phasenregel demgemäß aus mindestens drei Molekülgattungen aufbauen lassen. Eine derartige Reaktion ist die Doppelsalzbildung, z. B. die Bildung des Blödits (Astrakanit, Symonit),  $(\text{SO}_4)_2\text{Na}_2\text{Mg} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , aus den Sulfaten des Natriums und Magnesiums, die nach der Gleichung



vor sich geht. Die vier im Gleichgewichte koexistierenden Phasen sind gebildet durch die drei festen Salze und die an ihnen gesättigte Lösung. Die Gleichgewichtstemperatur liegt bei 21,5°; oberhalb sind nur die rechts, unterhalb nur die links in der Reaktionsgleichung vorkommenden Phasen existenzfähig, wie aus folgenden Beobachtungen hervorgeht. Mischt man unterhalb 21,5° feingepulverten Blödit mit Wasser in obigem Verhältnisse, so erstarrt der anfangs dünne Brei in kurzer Frist zu einem vollkommen trockenen festen Gemenge der beiden Sulfate; oberhalb 21,5° findet dies nicht statt. Mischt man umgekehrt die beiden Sulfate des Natriums und Magnesiums in molekularen Verhältnissen zu einem feinen Pulver, so tritt oberhalb 21,5° nach kürzerer oder längerer Zeit Blöditbildung ein, während das frei gewordene Wasser eine teilweise Verflüssigung desselben veranlaßt; unterhalb 21,5° bleibt das Gemenge unverändert. Als eine weitere Komplikation ist hier übrigens die Verflüssigung des Glaubersalzes zu beachten, die, wie oben besprochen, ohne Gegenwart fremder Salze bei 33° erfolgt, hier aber infolge der Gegenwart des Magnesiumsulfats im molekularen Verhältnis eine Depression von ca. 7° erleidet, ähnlich wie der Schmelzpunkt des Wassers durch Gegenwart gelöster Salze heruntergedrückt wird.

Vollkommen analog liegen die Verhältnisse bei der Bildung des traubensauren Natriumammoniums, eines Doppelsalzes, welches oberhalb 27° sich durch Zusammenreiben eines trockenen Gemisches von rechts- und linksweinsaurem Natriumammonium herstellen läßt, unterhalb dieser Temperatur aber nicht. Bei der Umwandlungstemperatur selber sind auch hier vier Phasen, nämlich die drei festen Salze und ihre gesättigte Lösung, koexistent. Bei jeder anderen Temperatur geht die Reaktion

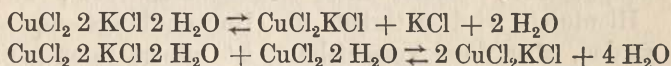


<sup>1)</sup> v a n t H o f f u n d v a n D e v e n t e r, Zeitschr. physik. Chem. 1. 170 (1887).

vollständig in dem einen oder anderen Sinne vor sich. Wenn man also nach der S. 388 beschriebenen Methode eine Spaltung eines optisch inaktiven Gemisches der Rechts- und Linksverbindung vornehmen will, so ist es notwendig, auf der richtigen Seite der Umwandlungstemperatur zu operieren (in obigem Falle z. B. unterhalb derselben).

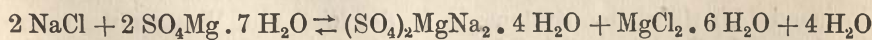
Die Bildung von Calciumkupferacetat ( $\text{CaCu}(\text{Ac})_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ) aus den beiden Einzelsalzen ( $\text{Ca}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) und der entsprechenden Menge Wasser, nämlich  $6 \text{H}_2\text{O}$ , bietet insofern Eigentümlichkeiten<sup>1)</sup>, als sie bei niederen Temperaturen wohl, nicht aber oberhalb  $76^\circ$  vor sich geht, daß also beim Ueberschreiten dieser Temperatur das Doppelsalz zersetzt wird, anstatt sich wie die bisher besprochenen zu bilden, und daß ferner die durch die Temperaturerhöhung veranlaßte Spaltung des Doppelsalzes von einer sehr bedeutenden Kontraktion und deutlich sichtbaren Farbänderung begleitet ist, indem das Doppelsalz blau, das Kupferacetat grün und das Calciumacetat farblos ist.

Von Meyerhoffer<sup>2)</sup> sind ferner die Bildungen des Kuprikaliumchlorids ( $\text{CuCl}_2\text{KCl}$ ) und Kupribikaliumchlorids ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{KCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) eingehend untersucht worden. Die Umwandlungstemperaturen der beiden Reaktionen



ergaben sich zu  $92$  bzw.  $55^\circ$ ; unterhalb derselben sind nur die links, oberhalb nur die rechts stehenden Systeme existenzfähig. Bei der Umwandlungstemperatur selber sind in beiden Fällen vier verschiedene Phasen koexistent, zu deren Aufbau wir in beiden Fällen dreier Molekül-gattungen ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ) bedürfen. Die links stehenden Systeme unterscheiden sich durch die Gegenwart eines Moleküls Kuprichlorid; der Umstand, daß hierdurch die Umwandlung des Kupribikaliumchlorids um  $37^\circ$  heruntergedrückt ist, erinnert wiederum an die Depression des Schmelzpunktes eines Lösungsmittels durch fremden Zusatz<sup>3)</sup>.

**Doppelte Umsetzung fester Salze.** Schließlich sind auch einige kondensierte Systeme bekannt, wo im Gleichgewichte fünf Phasen koexistieren und demgemäß es vier Molekül-gattungen bedarf, um sie einzeln aufbauen zu können. Dies ist der Fall bei der doppelten Umsetzung fester Salze, wie z. B. bei der Umsetzung von Magnesiumsulfat und Chlornatrium zum Doppelsalze Natriummagnesiumsulfat (Blödit) und Magnesiumchlorid, welche im Sinne der Gleichung



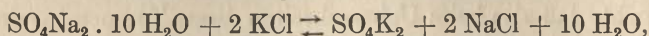
vor sich geht. Die Umwandlungstemperatur liegt bei  $31^\circ$ ; mischt man unterhalb derselben feingepulverten Blödit mit Magnesiumchlorid und

<sup>1)</sup> Reicher, Zeitschr. physik. Chem. 1. 221 (1887).

<sup>2)</sup> Ibid. 3. 336 (1889) und 5. 97 (1890).

<sup>3)</sup> Wegen einer Reihe weiterer Beispiele vgl. die S. 561 erwähnte Monographie v a n't Hoff's.

Wasser in obigem Verhältnis, so erstarrt der anfangs dünne Brei zu einer vollkommen trockenen festen Masse, die aus Kochsalz und Magnesiumsulfat besteht, während er oberhalb  $31^{\circ}$  ungeändert bleibt, und umgekehrt verwandelt sich ein äquimolekulares Gemenge von Chlornatrium und Magnesiumsulfat nur oberhalb  $31^{\circ}$  in Blödit und Magnesiumchlorid unter teilweiser, durch die Wasserabscheidung bedingter Verflüssigung der Masse. In der Umwandlungstemperatur selber sind also fünf, aus den vier festen Salzen und ihrer gesättigten Lösung gebildete Phasen nebeneinander beständig. Genau entsprechend liegen die Verhältnisse bei der Reaktion



deren Umwandlungstemperatur bei  $3,7^{\circ}$  liegt<sup>1)</sup>.

**Dampfspannung und Löslichkeit bei der Umwandlungstemperatur.** Wir haben bei allen obigen kondensierten Systemen den Fall vor uns gehabt, daß  $n$  Molekül-gattungen in  $n + 1$  Phasen reagierten, daß dieselben also in einem vollständigen Gleichgewichte sich befanden. Wir können nun aber in allen Fällen noch eine neue Phase dem System uns zugefügt denken, nämlich die gasförmige, indem wir das System unter seinem Dampfdrucke, anstatt unter Atmosphärendruck, uns stehend denken. Hierdurch wird natürlich die Umwandlungstemperatur verschoben werden, aber diese Verschiebung ist infolge ihrer geringen Abhängigkeit vom äußeren Drucke, in welcher wir eben die hervorstechende Eigentümlichkeit der kondensierten Systeme erblickten, nur relativ sehr gering. Unter diesen Umständen haben wir ein System von  $n + 2$  Phasen vor uns, zu dessen Aufbau wir nur  $n$  Molekül-gattungen bedürfen; der Punkt, in welchem die  $n + 2$  Phasen koexistieren, ist also ein „Uebergangspunkt“ in dem S. 688 definierten Sinne, und zwar ein  $(n + 2)$ -facher.

Der Dampfraum über den  $n$  kondensierten Phasen wird erfüllt sein von den Dämpfen, die jede der festen oder flüssigen Phasen entsendet, und wenn auch der Dampfdruck einzelner, z. B. der festen wasserfreien Salze, äußerst gering ist, so wird er doch nicht absolut Null sein, sondern einen wenn auch nur minimalen Beitrag zur Gesamtspannung liefern. Betrachten wir nun einerseits die links, andererseits die rechts in der Reaktionsgleichung stehenden Phasen, die also ineinander überführbar sind, so folgt aus dem Umstande, daß sie unter den betreffenden Bedingungen der Temperatur und des Druckes nebeneinander beständig sind, mit Notwendigkeit, daß bei der Gleichgewichtstemperatur der von den beiden Gruppen von Phasen gesondert ausgesandte Dampf gleiche Zusammensetzung und Dichte hat. Es müssen sich also die Dampfdruckkurven der beiden ineinander überführbaren Systeme, z. B. des Eises und Wassers, des rhombischen und monoklinen Schwefels, des Glaubersalzes und der an  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  gesättigten wässerigen Lösung usw. im Uebergangspunkte und somit annähernd auch in der sehr nahe gelegenen Umwandlungstemperatur schneiden — eine Folgerung, die sich in allen bisher untersuchten Fällen bewährt hat. Häufig ist es nun möglich, beide Systeme gesondert

<sup>1)</sup> van't Hoff und Reicher, Zeitschr. physik. Chem. 3. 482 (1889).

oberhalb und unterhalb der Umwandlungstemperatur, wo also einmal das eine, das andere Mal das andere im labilen Zustande sich befindet, auf ihren Dampfdruck zu untersuchen. Dann muß offenbar die Dampfspannung des stabilen Systems die kleinere, die des labilen die größere sein, und in der Tat haben die Messungen auch das Resultat ergeben, daß, während vor der Umwandlungstemperatur das stabile System den kleineren Dampfdruck zeigte, oberhalb derselben umgekehrt das gleiche, nun labil gewordene System den größeren Dampfdruck aufwies.

Eine analoge Folgerung ergibt sich für die Löslichkeit der beiden Gruppen von Phasen, die im Sinne der betreffenden Reaktionsgleichung ineinander überführbar sind. Behandeln wir beide bei der Umwandlungstemperatur mit irgend einem (chemisch nicht einwirkenden) Lösungsmittel, so müssen zwei Lösungen gleicher Zusammensetzung und Konzentration entstehen; andernfalls würde, wenn wir die beiden Lösungen miteinander kommunizieren ließen, ein Ausgleich der Unterschiede der Zusammensetzung vermöge Diffusion stattfinden, während dort, wo die beiden Gruppen von Phasen mit ihren beiden, miteinander in Verbindung gesetzten Lösungen in Berührung sind, die Konzentration durch erneute Auflösung oder Auskristallisation immer erhalten bliebe, und ein derartiger Prozeß würde notwendig zum Verschwinden einer oder mehrerer Phasen führen, was unmöglich ist, da sie doch tatsächlich im Gleichgewichte sind. Auch diese Folgerung ist von v a n't H o f f und seinen Schülern in einer großen Anzahl Fälle experimentell bestätigt worden. So kam z. B. einer gesättigten wässerigen Blöditlösung bei der Umwandlungstemperatur ( $21,5^{\circ}$ ) die gleiche Konzentration zu wie einer an dem Gemische von Natriumsulfat und Magnesiumsulfat gesättigten Lösung; vorher besaß das Gemisch der beiden Sulfate als stabiles System die kleinere, der Blödit als das labile System die größere Löslichkeit. Es hat also die Lösung des instabilen Systems den Charakter einer übersättigten Lösung, wie auch tatsächlich bei Berührung mit den Bestandteilen des anderen Systems Kristallisation erfolgt. Oberhalb des Uebergangspunktes tauschen die beiden Systeme ihre Rollen und im Uebergangspunkte selber schneiden sich die Löslichkeitskurven. — Dem a m o r p h e n Kondensationsprodukt (S. 104) muß, weil es einen instabilen Zustand darstellt, größere Dampfspannung und Löslichkeit zukommen als dem kristallisierten.

**Bestimmung der Umwandlungstemperatur.** Eine obere und eine untere Grenze für die Umwandlungstemperatur ist in den meisten Fällen leicht zu erhalten, indem man zwei Temperaturpunkte aufsucht, bei denen die Reaktion einmal in der einen, das andere Mal in der entgegengesetzten Richtung vor sich geht. Eine genauere Bestimmung ist aber auf diesem Wege wegen der häufig stattfindenden Verzögerungen der Reaktion in den seltensten Fällen zu erzielen; doch kann man zu diesem Ende fast immer mittels einer der nachstehenden, großenteils von v a n't H o f f ersonnenen Methoden gelangen, die zum Teil an die der Schmelzpunktsbestimmungen (S. 380) erinnern.

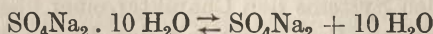
1. Der Umstand, daß die Umwandlung der einen Gruppe kondens-



sierter Systeme in die andere immer mit einer mehr oder weniger großen Volumveränderung verbunden ist, läßt sich in folgender Weise verwenden. Man füllt die Bestandteile der einen Gruppe innig gemischt in ein Dilatometer, welches im übrigen mit einer indifferenten Flüssigkeit (Oel) gefüllt ist; mit ganz allmählich zu vollziehender Aenderung der Temperatur des Wasserbades, in welches das Hohlgefäß des Dilatometers eintaucht, variiert das Oelniveau in der herausragenden Kapillare stetig, und nur in unmittelbarer Nähe der Umwandlungstemperatur zeigt sich eine plötzliche, durch die vollzogene Umwandlung hervorgerufene und im Vergleich zu den sonstigen stetigen Aenderungen sehr bedeutende Verschiebung des Oelniveaus. Um das Eintreten der Reaktion zu befördern und das Verharren des Systems im labilen Zustande möglichst zu verhüten, erweist es sich häufig als vorteilhaft, von den Produkten der Umwandlung anfänglich ein wenig beizumengen.

2. Der Umstand, daß die Umwandlung stets von Entwicklung oder Absorption von Wärme begleitet ist, kann zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur in ähnlicher Weise dienen, wie die Wärmeentwicklung beim Gefrieren eine genaue Bestimmung des Schmelzpunktes ermöglicht. Dasjenige System, welches unter Wärmeentwicklung in das andere übergeht, wird unterkühlt; tritt dann die Reaktion ein, so steigt die Temperatur bis zur Umwandlungstemperatur, die man an einem eingesenkten Thermometer abliest.

3. Man bestimmt die Dampfdruckkurven oder die Löslichkeitskurven der beiden Systeme und sucht ihren Schnittpunkt auf, welcher der gesuchten Temperatur entspricht. Zur Messung der geringen Dampfdruckunterschiede, um welche es sich hier handelt, bedient man sich passend des Differentialtensimeters<sup>1)</sup>. So ergab sich bei Ermittlung der Umwandlungstemperatur der Systeme



die Gleichheit der Dampftensionen bei 32,5—32,6°, während sich aus *Loewels* Löslichkeitsbestimmungen der beiden festen Salze

Temperatur	Lösungen von	
	$\text{SO}_4\text{Na}_2$	$\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
31,84°	40	50,37
32,78°	50,76	49,71

durch Interpolation die Gleichheit der Löslichkeiten bei 32,65° ergibt. Beide Temperaturen stimmen untereinander ausgezeichnet und mit dem direkt bestimmten sogenannten Schmelzpunkte (33°) hinreichend überein.

4. Die theoretische Berechnung von Umwandlungspunkten mit Hilfe des neuen Wärmesatzes werden wir im fünften Kapitel dieses Buches kennen lernen.

<sup>1)</sup> Bremer, Zeitschr. physik. Chem. 1. 424; Frowein, ibid. 1. 10 (1887).

**Verzögerungserscheinungen bei der Bestimmung von Umwandlungspunkten.** Wie schon im vorhergehenden oft betont, ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Umwandlung häufig so klein, daß eine scharfe Bestimmung der Umwandlungstemperatur auf Schwierigkeiten stößt. Es gibt aber noch eine zweite Klasse von Verzögerungserscheinungen, die auf inneren Umsetzungen der betreffenden Phasen beruht und auf die in neuerer Zeit besonders A. S m i t s die Aufmerksamkeit gelenkt hat. Wenn z. B. eine Flüssigkeit aus zwei (oder mehreren) verschiedenen Molekül-gattungen besteht, die in einem dem tautomerem Gleichgewicht (S. 649) analogen Gleichgewichtszustande sich befinden, so wird dieselbe einen bestimmten Erstarrungspunkt besitzen, wenn bei der Abkühlung in jedem Momente das Gleichgewicht sich einstellt. Falls letzteres aber nicht der Fall ist, so wird der Erstarrungspunkt variabel sein, und zwar um so mehr von dem normalen Werte sich entfernen, je schneller die Abkühlung erfolgt. Aehnliche Betrachtungen sind auch auf den Uebergang zweier allotroper Modifikationen zu übertragen, obwohl natürlich der Begriff des chemischen Gleichgewichts in einer kristallisierten Phase diskutabel ist (vgl. hierzu auch T a m m a n n s Beobachtungen S. 663).

Es ist jedenfalls von hohem Interesse, daß es A. S m i t s<sup>1)</sup> gelungen ist, an einer Anzahl Beispiele tatsächlich Verzögerungserscheinungen nachzuweisen, die offenbar ganz im Sinne der Auffassung tautomerer Gleichgewichte verlaufen. So erstarrt rasch abgekühlter (sehr sorgfältig gereinigter) weißer Phosphor 0,5° und mehr oberhalb des normalen Erstarrungspunktes, je nach der Geschwindigkeit der Abkühlung; es hängt letzterer mit anderen Worten von der Vorgeschichte der Substanz ab.— Läßt man violetten Phosphor rasch im Vakuum teilweise verdampfen, und zwar bei einer Temperatur, bei der das innere Gleichgewicht sich langsam einstellt, so bleibt ein Phosphor von abnorm kleinem Dampfdruck zurück, der allmählich, indem das durch die schnelle Verdampfung gestörte innere Gleichgewicht sich wieder einstellt, auf den Normalwert ansteigt.

Während die obigen Erscheinungen bei Aggregatzustandsänderungen auftreten, konnte A. S m i t s<sup>2)</sup> z. B. beim Quecksilberjodid, das unterhalb 127° eine rote, oberhalb 127° eine gelbe Modifikation bildet, ein analoges Verhalten auch für die allotrope Umwandlung nachweisen. Erhitzt man die gelbe Modifikation längere Zeit auf 212° und kühlt dann sehr rasch auf 140° ab, so entsteht die rote Modifikation, die jedoch wegen der hier sehr großen Einstellungsgeschwindigkeit des inneren Gleichgewichts nach wenigen Sekunden in die bei 140° stabile gelbe Modifikation übergeht. Im Einklang hiermit steht übrigens die Tatsache, daß die gelbe Modifikation in der Nähe des Schmelzpunktes (225°) immer deutlicher sich rot färbt und eine dunkelrote Schmelze liefert, daß mit anderen Worten in h o m o g e n e r Phase das Gleichgewicht nach der Seite einer Zunahme der roten Modifikation sich verschiebt.

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 76. 421 (1911); A. S m i t s und H. L. de Leeuw, ibid. 77. 367 (1911); A. S m i t s und S. C. Bokhorst, ibid. 91. 249 (1916).

<sup>2)</sup> Ibid. 92. 345 (1917).

Ob die obigen, gewiß äußerst wichtigen Einzelbeobachtungen als Grundlage einer allgemeinen Theorie der Allotropie<sup>1)</sup> dienen können, wie A. S m i t s annimmt, möchte ich dahingestellt sein lassen; die Ergebnisse der neueren röntgenspektroskopischen Untersuchungen legen jedenfalls die Annahme nahe, daß, unbeschadet einzelner Fälle des Auftretens chemischer Gleichgewichte, selbst innerhalb von Kristallen, im allgemeinen die Allotropie auf die verschiedenartige valenzchemische Verketzung der Atome oder Radikale im Kristall zurückzuführen sein wird, im Grunde also mit der Isomerie z. B. organischer Verbindungen identisch ist; die Rolle, die hier das einzelne Molekül spielt, übernimmt dort der ganze Kristall.

### III. Kapitel.

## Thermochemie III. Temperatur und unvollständiges Gleichgewicht.

**Thermodynamik des unvollständigen Gleichgewichts.** Während der Einfluß der Temperatur bei einem vollständigen Gleichgewichte immer derart ist, daß bei konstant erhaltenem Drucke die geringste Aenderung der Temperatur genügt, um eine der Phasen zum gänzlichen Verschwinden zu bringen, also eine durchgreifende Umgestaltung des Systems erzeugt, hat die gleiche Aenderung eine ganz andere Wirkung beim unvollständigen Gleichgewicht; eine sehr kleine Temperaturänderung erzeugt hier stets nur eine sehr geringfügige Aenderung des Gleichgewichts, indem sich das Massenverhältnis der reagierenden Bestandteile durch Verschiebung des Gleichgewichts im einen oder anderen Sinne immer so ändert, daß die geringfügige Aenderung, die der Gleichgewichtskoeffizient durch eine kleine Temperaturänderung erfährt, gerade kompensiert wird.

Ganz entsprechend liegen die Verhältnisse, wenn man bei konstanter Temperatur den äußeren Druck nur wenig ändert; im ersten Falle beobachtet man dann wiederum den völligen Aufbrauch einer Phase, im zweiten eine nur sehr geringfügige Verschiebung des Gleichgewichts.

Bezeichnen wir mit  $\frac{\partial p}{\partial T} dT$  die Aenderung, die der Druck eines Reaktionsgemisches durch die Temperatursteigerung  $dT$  bei konstant erhaltenem Volumen erfährt, mit  $\frac{\partial Q}{\partial V} dV$  die Wärmeabsorption, die stattfindet, wenn man bei konstanter Temperatur das Volumen des Reaktionsgemisches um  $dV$  vergrößert, so gilt nach S. 26

$$\frac{\partial Q}{\partial V} = T \frac{\partial p}{\partial T} \dots \dots \dots \text{(II)}$$

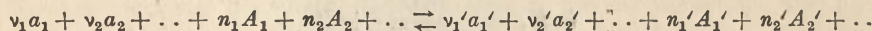
Die Gleichung (II), von der die Gleichung (I) S. 707 ein spezieller Fall ist, zu dem wir gelangen, wenn die latente Wärme  $Q$  und die Volum-

<sup>1)</sup> Vgl. die erwähnten Arbeiten und ferner die Zusammenfassung A. S m i t s, *Revue générale des Sciences* vom 15. März 1914 (Paris).

änderung  $V$  einander proportional sind, ist anwendbar sowohl auf ein gasförmiges System wie auf eine Lösung, wenn man in ersterem Falle den Gleichgewichtsdruck  $p$  mittels eines gewöhnlichen Manometers, im letzteren mittels einer osmotischen Vorrichtung mißt; sie behält ihre Anwendbarkeit auch dann, wenn die Gase oder die gelösten Stoffe im Zustande beliebiger starker Konzentration<sup>1)</sup> reagieren und beliebige feste Stoffe am Gleichgewicht teilnehmen. Man überzeugt sich auch leicht, daß man durch Anwendung obiger Formel auf das Gleichgewicht zwischen Lösung und ihrem Dampfe zu der Kirchhoffschen Gleichung gelangt, die wir auf einem prinzipiell nicht verschiedenen Wege S. 122 abgeleitet haben.

Allein gerade wegen ihrer Allgemeinheit wird Gleichung (II) unhandlich, so daß der Wunsch nach einer bequemeren Fassung rege wird; eine solche ergibt sich, wenn wir wiederum, wie bei Behandlung des unvollständigen Gleichgewichts im vorigen Buche, den Fall ins Auge fassen, daß die Phasen variabler Zusammensetzung des Systems entweder gasförmige von nicht zu hohem Drucke, oder Lösungen von nicht zu hoher Konzentration sind.

**Reaktionsisotherme und Reaktionsisochore.** Es ist van't Hoff gelungen, die Gleichungen, welche sich aus der Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf die obigen speziellen chemischen Vorgänge ergeben, auf eine sehr einfache Form zu bringen. Für ein chemisches System, das aus einer Phase variabler Zusammensetzung (Gasgemisch oder verdünnter Lösung) und beliebig vielen Phasen konstanter Zusammensetzung besteht, gilt, wenn es sich um eine nach dem Schema



verlaufende Reaktion handelt, worin  $a_1, a_2 \dots a_1', a_2' \dots$  mit den Moleküllzahlen  $\nu_1, \nu_2 \dots \nu_1', \nu_2' \dots$  reagierende feste Körper bedeuten, nach dem Gesetze der Massenwirkung die Gleichung (S. 577):

$$K = \frac{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots}{c_1'^{\nu_1'} c_2'^{\nu_2'} \dots} \quad \text{(III)}$$

worin  $c_1, c_2 \dots c_1', c_2' \dots$  die Konzentrationen der Moleküllgattungen  $A_1, A_2 \dots A_1', A_2'$  bedeuten.

Der Gleichgewichtskoeffizient  $K$  ist bei gegebener Temperatur konstant, d. h. unabhängig von dem Massenverhältnis der reagierenden Stoffe; seine Aenderung mit der Temperatur ist es, welche durch die Gleichung bestimmt wird:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{U}{RT^2};$$

hierin bedeutet  $\ln$ , wie immer, den natürlichen Logarithmus,  $U$  die Wärmetönung der Reaktion, gemessen bei der absoluten Temperatur  $T$ , und  $R$

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. van Deventer und van der Stadt, Zeitschr. physik. Chem. 9. 43 (1891).

die Gaskonstante. Diese Gleichung, die im folgenden Abschnitt bewiesen werden wird, ist von höchster Wichtigkeit und vielseitiger Anwendung, wie wir im folgenden sehen werden, und es muß derjenige, welcher tiefer in die Beziehungen zwischen Wärme und chemischer Energie eindringen will, durchaus mit ihrer Bedeutung und Handhabung vertraut sein.

Während die Gleichung von *Guldberg* und *Waage*

$$K = \frac{c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots}{c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \dots}$$

den Einfluß von Konzentrationsänderungen bei konstant gehaltener Temperatur kennen lehrt, unterrichtet uns die thermodynamische Gleichung

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{U}{RT^2}$$

über den Einfluß der Temperatur auf den Gleichgewichtszustand eines Systems bei konstant gehaltenem Volumen; ich schlage daher vor, jene als Gleichung der *Reaktionsisotherme* und diese entsprechend als Gleichung der *Reaktionsisochore* zu bezeichnen.

Letztere ist eine Differentialgleichung; ihr Integral ergibt sich zu

$$\ln K = -\frac{U}{RT} + B,$$

worin *B* eine Integrationskonstante vorstellt.

Beträgt der Wert von *K* bei den Temperaturen *T*<sub>1</sub> und *T*<sub>2</sub> bzw. *K*<sub>1</sub> und *K*<sub>2</sub>, so ergibt sich

$$\ln K_1 = -\frac{U}{RT_1} + B$$

$$\ln K_2 = -\frac{U}{RT_2} + B$$

und durch Subtraktion

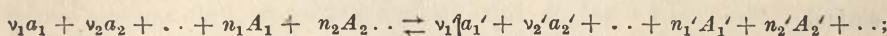
$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Bei Ausführung der Integration war aber vorausgesetzt, daß *U* sich mit der Temperatur nicht ändert, was in Wirklichkeit nur annähernd erfüllt ist. Wenn aber die Änderungen nur klein sind und vor allem die Temperaturen *T*<sub>1</sub> und *T*<sub>2</sub> einander nicht fern liegen, so wird obige Gleichung durchaus brauchbar sein und einen der Temperatur  $\frac{T_1 + T_2}{2}$  entsprechenden Wert von *U* liefern.

**Ableitung der Reaktionsisotherme.** Die Gleichung der Reaktionsisotherme, die wir als den allgemeinen Ausdruck des Gesetzes der chemischen Massenwirkung anzusehen haben, läßt sich, wie bereits S. 515 dargelegt, durch kinetische Betrachtungen mindestens sehr wahrscheinlich machen. Eine überaus reichhaltige Erfahrung berechtigt uns ferner, wie

wir es im dritten Buche eingehend gezeigt haben, das Gesetz der Massenwirkung als eine experimentell wohl begründete Tatsache anzusehen. Trotz alledem wird bei der fundamentalen Wichtigkeit jenes chemischen Grundgesetzes eine nähere Untersuchung der Frage nicht überflüssig sein, wie sich die Forderungen der Thermodynamik zu ihm stellen.

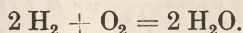
Wir wollen mit v a n't H o f f folgenden Vorgang betrachten. Gegeben sei ein im Gleichgewichte befindliches gasförmiges oder eine verdünnte Lösung bildendes System, das außerdem mit beliebigen festen Stoffen in Berührung sei. Die Reaktion, bezüglich deren Gleichgewicht eingetreten ist, verlaufe nach dem oben (S. 723) charakterisierten Schema



die Konzentrationen der Molekül-gattungen  $A$  bezeichnen wir mit  $c$  (versehen mit den entsprechenden Indizes). Gegeben seien ferner die sämtlichen Molekül-gattungen im freien Zustande, und zwar diejenigen  $a_1, a_2 \dots a_1', a_2'$  im festen Zustande, wie sie ja auch am Gleichgewicht teilnehmen, diejenigen  $A_1, A_2 \dots A_1', A_2'$  aber in den Konzentrationen  $C$  (ebenfalls versehen mit den entsprechenden Indizes wie  $A$ ) entweder als Gas, wenn die Phase variabler Zusammensetzung des betrachteten Systems gasförmig ist, oder gelöst in dem betreffenden Lösungsmittel, wenn sie eine Lösung bildet. Wir denken uns nun je  $\nu_1, \nu_2, \dots$  und  $n_1, n_2, \dots$  Moleküle der auf der linken Seite der Gleichung befindlichen Substanzen in das Gemisch hineinbefördert und gleichzeitig je  $\nu_1', \nu_2', \dots$  und  $n_1', n_2', \dots$  Moleküle der auf der rechten Seite der Gleichung befindlichen Substanzen dem Reaktionsgemische entzogen; und zwar wollen wir uns diesen Prozeß so geleitet denken, daß das Reaktionsgemisch unverändert seine Zusammensetzung beibehält, daß wir also in jedem Augenblick die äquivalente Menge von Molekülen  $A$  hinein- wie von Molekülen  $A'$  herausbefördern, so daß im Reaktionsgemisch der Umsatz von links nach rechts sich fortwährend vollzieht, ohne daß seine Konzentrationsverhältnisse eine merkliche Aenderung erfahren.

Auf diesem Wege ist es offenbar möglich, die Reaktion isotherm und reversibel zu leiten; es fragt sich, ob wir die damit verbundenen Arbeitsleistungen zu berechnen vermögen.

Es wird einfacher sein, zunächst ein spezielles Beispiel zu betrachten, z. B. die Bildung des Wasserdampfes nach der Gleichung



Die reagierenden Molekül-gattungen mögen im Gleichgewicht die Konzentration  $c_1, c_2, c_1'$  besitzen, und gegeben seien sie im freien Zustande in den Konzentrationen  $C_1, C_2, C_1'$ .

Wir betrachten zuerst die Aufgabe, die Arbeit zu berechnen, die bei der Ueberführung eines Mols eines Gases aus einem Raum, in dem seine Konzentration  $C$  ist, in einen Raum, in dem sie  $c$  ist, gewonnen wird, und zwar nehmen wir der Einfachheit willen die beiden Räume so groß an, daß durch Entziehung oder Zuführung eines Mols die Konzentrationen nicht merklich verändert werden. Ist Druck und Volumen in beiden Räumen

$P$ ,  $V$  bzw.  $p$ ,  $v$ , so wird das Mol zunächst dem Raum I entzogen, wobei die Arbeit  $P V$  gewonnen wird; hierauf vom Volumen  $V$  auf das Volumen  $v$  ausgedehnt, welcher Vorgang die äußere Arbeit  $R T \ln \frac{v}{V}$  leistet, und schließlich unter dem konstanten Druck  $p$  dem Raume II beigemischt, wozu es der Arbeit  $p v$  bedarf: somit wird die gesuchte Arbeitsgröße

$$P V + R T \ln \frac{v}{V} - p v,$$

oder, da

$$P V = p v,$$

einfach

$$R T \ln \frac{v}{V} = R T \ln \frac{C}{c},$$

weil ja  $V : v = c : C$  ist.

Bei der Ueberführung von  $n$  Molen erhalten wir natürlich die Arbeit

$$n R T \ln \frac{C}{c}.$$

Nunmehr können wir sofort die Arbeit berechnen, die in maximo gewonnen werden kann, wenn Wasserstoff und Sauerstoff von den Konzentrationen  $C_1$  und  $C_2$  isotherm und reversibel übergeführt werden in Wasserdampf von der Konzentration  $C_1'$ . Wenn zwei Mole  $H_2$  aus dem Raum, wo seine Konzentration  $C_1$  beträgt, in den Raum, wo seine Konzentration  $c_1$  beträgt und Gleichgewicht zwischen sämtlichen reagierenden Molekülgattungen herrscht, übergeführt werden, so gewinnen wir die Arbeit  $2 R T \ln \frac{C_1}{c_1}$ , für ein Mol  $O_2$  die Arbeit  $R T \ln \frac{C_2}{c_2}$ , und um gleichzeitig den sich bildenden Wasserdampf aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, bedarf es der Arbeit  $2 R T \ln \frac{C_1'}{c_1'}$ . Wir finden somit für die bei dem Prozeß zu gewinnende Arbeit

$$A = 2 R T \ln \frac{C_1}{c_1} + R T \ln \frac{C_2}{c_2} - 2 R T \ln \frac{C_1'}{c_1'}$$

oder

$$A = R T \ln \frac{C_1^2 C_2}{C_1'^2} - R T \ln \frac{c_1^2 c_2}{c_1'^2}.$$

Diese maximale Arbeit muß nun aber unabhängig von der Natur des Reaktionsgemisches sein, das ja nur die Rolle eines Zwischenkörpers spielt, der während der Reaktion keine sichtbare Veränderung erfährt. Dies ist aber nur möglich, wenn bei konstanter Temperatur der Ausdruck

$$R T \ln \frac{c_1^2 c_2}{c_1'^2} \text{ und somit auch } \frac{c_1^2 c_2}{c_1'^2}$$

konstant ist; dies ist aber nichts anderes als das Gesetz der chemischen Massenwirkung.

Die Behandlung des Falles, daß eine Reaktion nach dem obigen ganz allgemeinen Schema sich abspielt, bietet nunmehr keine Schwierigkeit. Wir haben wie im obigen speziellen Falle die Arbeit zu berechnen, die bei der Hineinförderung der auf der linken Seite der Reaktionsgleichung befindlichen Molekül-gattungen in das Reaktionsgemisch und bei der Herausförderung der auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung befindlichen Molekül-gattungen aus dem Reaktionsgemisch gewonnen wird, wenn wir, wie vorher beschrieben, den Prozeß isotherm und reversibel leiten. Die Arbeit bei der Hinein- wie Herausförderung der Molekül-gattungen  $a$  und  $a'$ , die sämtlich in festem Zustande zugegen sind, ist natürlich gleich Null; die bei der Hineinförderung der auf der linken Seite der Reaktionsgleichung befindlichen Molekül-gattungen gewonnene Arbeit beträgt

$$[n_1 R T \ln \frac{C_1}{c_1} + n_2 R T \ln \frac{C_2}{c_2} \dots;$$

bei der Herausförderung der auf der rechten Seite der Gleichung befindlichen Molekül-gattungen beträgt die entsprechende Arbeit

$$- (n_1' R T \ln \frac{C_1'}{c_1'} + n_2' R T \ln \frac{C_2'}{c_2'} + \dots).$$

Wir finden also in Summa

$$A = R T \ln \frac{C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots}{C_1'^{n_1'} C_2'^{n_2'} \dots} - R T \ln \frac{c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots}{c_2'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \dots}.$$

Da  $A$  nicht von der Natur des Reaktionsgemisches abhängen kann, so muß

$$K = \frac{c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots}{c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \dots}$$

konstant sein, d. h. wir haben nunmehr das Gesetz der chemischen Massenwirkung in der allgemeinen Form.

Wählen wir die Konzentrationen  $C_1, C_2 \dots C_1', C_2' \dots$  sämtlich gleich eins, so wird einfach

$$A = - R T \ln K;$$

die Konstante  $K$  erlaubt also sehr einfach die maximale Arbeit eines chemischen Prozesses zu berechnen.

Vorausgesetzt, daß der oben beschriebene Vorgang in allen Fällen realisierbar ist, beansprucht der obige Beweis strenge Gültigkeit, d. h. das Gesetz der chemischen Massenwirkung ist eine notwendige Folgerung aus der Thermodynamik. Wir werden die Realisierbarkeit nicht bezweifeln dürfen in den Fällen, wo sowohl auf der linken als auf der rechten Seite mehrere Molekül-gattungen sich befinden. Ist dies nicht der Fall, handelt es sich also um eine Dissoziation, so entsteht das Bedenken, daß die betreffende Molekül-gattung sich dem Reaktionsgemische gar nicht rein entziehen läßt, sondern sich alsbald dissoziiert, daß also, wenn wir z. B. einem Gemische von Phosphor-pentachlorid, Phosphor-trichlorid und freiem Chlor die erstgenannte Molekül-gattung entziehen wollten, sie sich unmittelbar dissoziierte. Ueber dies Bedenken hilft uns aber die Bemerkung hinweg, daß wir die betreffende Molekül-gattung nur schnell genug dem Reaktionsgemische zu entziehen und in einen Zustand zu bringen brauchen, in welchem die Dissoziation nicht mehr stattfindet, z. B. in einen Zustand



starker Kondensation oder in ein nichtdissoziierendes Lösungsmittel, wodurch der beschriebene Vorgang in einer für das Endresultat gänzlich belanglosen Weise modifiziert wird. Gibt man nur die Möglichkeit zu, daß man schnell genug zu operieren vermag, so ist der beschriebene Vorgang in allen Fällen realisierbar, und wir finden das Gesetz der Massenwirkung als ein strenges Postulat der Thermodynamik.

Die maximale Arbeit  $A$  ist nun aber nicht nur unabhängig von den Konzentrationsverhältnissen, sondern auch von der ganzen Natur des Reaktionsgemisches, z. B. auch von der Natur des Lösungsmittels, in welchem sich das Gleichgewicht für die betrachtete Reaktion hergestellt hat. Durch einfache Ueberlegungen findet man so leicht, daß, wenn man die Gleichgewichtskonstante  $K$  für eine einzige Phase und die Teilungskoeffizienten der reagierenden Molekülgattungen gegenüber einer beliebigen anderen Phase kennt, man auch den Gleichgewichtszustand in dieser Phase anzugeben vermag. Auch dies Resultat haben wir bereits S. 578 auf ganz anderen Wegen gewonnen.

Befindet sich unter den reagierenden Molekülgattungen das Lösungsmittel, so ergibt sich, daß es zur Ueberführung von  $n$  Molekülen desselben der Arbeit

$$n R T \ln \frac{c}{c_0}$$

bedarf, worin  $c$  und  $c_0$  die Konzentrationen des gesättigten Dampfes bei der betreffenden Temperatur für das mit den reagierenden Stoffen versetzte und für das reine Lösungsmittel bedeuten;  $c_0$  ist bei gegebener Temperatur konstant, woraus folgt, daß das Lösungsmittel mit der aktiven Masse  $c$  eintritt, d. h. wir dürfen die aktive Masse des Lösungsmittels proportional der Konzentration des von ihm entsandten Dampfes setzen, wodurch der S. 541 mitgeteilte Satz bewiesen ist. Dies Resultat wäre durch kinetische Betrachtungen nicht zu erhalten gewesen und ist auch erst von mir auf diesem Wege gefunden worden. Die Thermodynamik vermag uns also hierin weiter zu führen, und es sei betont, daß bei der Behandlung konzentrierter Reaktionsgemische sie allein gegenwärtig die theoretische Führung zu übernehmen imstande ist; wären wir im Besitze von Regeln über die Dampfdrucke beliebig konzentrierter Gemische, so würden wir die Reaktionen solcher Systeme mit der gleichen Vollständigkeit behandeln können wie diejenigen verdünnter Lösungen.

Um schließlich den Fall der elektrolytischen Dissoziation noch kurz vom Standpunkte der Thermodynamik zu betrachten, so folgt die Kapitel 4 vorigen Buches durchgeführte Anwendung des Massenwirkungsgesetzes mit Notwendigkeit aus dem rein experimentellen Ergebnis, daß es zur Kompression eines in  $n$  Ionen dissoziierten Elektrolyten der  $n$ -fachen Arbeit bedarf wie bei einem nichtdissoziierten Stoffe.

**Ableitung der Reaktionsisochore.** Die Gleichung der Reaktionsisochore ergibt sich nunmehr unmittelbar durch Anwendung der Fundamentalgleichung S. 25

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

auf den S. 725 betrachteten Vorgang; wir fanden die maximale Arbeit  $A$

$$A = R T \ln \frac{C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots}{C_1'^{n_1'} C_2'^{n_2'} \dots} - R T \ln K;$$

$$\frac{dA}{dT} = R \ln \frac{C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots}{C_1'^{n_1'} C_2'^{n_2'} \dots} - R \ln K - R T \frac{d \ln K}{dT},$$

die Abnahme der Gesamtenergie  $U$  ist aber nichts anderes als die Wärme-

tönung des chemischen Prozesses, worunter wir also die Wärme verstehen, die entwickelt wird, wenn der Vorgang ohne Leistung äußerer Arbeit verläuft. Nunmehr folgt nach Einsetzung der Werte für  $A$  und  $\frac{dA}{dT}$

$$U = RT^2 \frac{d \ln K}{dT};$$

dies ist aber die Gleichung der Reaktionsisochore. Es sei noch ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß, wie aus der Ableitung der Gleichung der Reaktionsisochore zweifellos sich ergibt, mit den Konzentrationen und nicht mit den Partialdrücken der einzelnen Molekülarten zu rechnen ist. Bei Anwendung der Gleichung der Reaktionsisotherme war es gleichgültig, ob wir mit der einen oder der anderen Größe rechneten; bei Anwendung der Reaktionsisochore ist dies aber nicht der Fall, weil bei Temperaturänderung wohl die Konzentration eines Stoffes bei konstant erhaltenem Volum konstant bleibt, nicht aber der Druck.

Im folgenden wollen wir eine Anzahl Anwendungen der integrierten Form (S. 724) obiger Gleichung

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

machen; drücken wir die Wärmetönung  $U$ , wie immer, im kalorischen Maße aus, so beträgt  $R$  1,985 (S. 56). Rechnen wir mit gewöhnlichen Logarithmen anstatt mit natürlichen, so wird schließlich

$$U = \frac{4,571 (\log K_2 - \log K_1) T_1 T_2}{T_2 - T_1} \text{ cal.}$$

**Verdampfung.** Für das Gleichgewicht zwischen einer einheitlichen Flüssigkeit und ihrem gesättigten Dampfe hatten wir die Beziehung

$$K = c = \frac{p}{RT},$$

d. h. jeder Temperatur entspricht eine bestimmte Konzentration des gesättigten Dampfes; bezeichnen wir die zwei (wenig verschiedenen) Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  entsprechenden Werte des Dampfdrucks mit  $p_1$  und  $p_2$ , so erhalten wir aus obigen Gleichungen

$$\ln \frac{p_2}{T_2} - \ln \frac{p_1}{T_1} = \frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Aus den Zahlen, welche Regnault für Wasser fand,

$$\begin{array}{ll} T_1 = 273^\circ & p_1 = 4,54 \text{ mm} \\ T_2 = 273 + 11,54^\circ & p_2 = 10,02 \text{ mm} \end{array} \text{ ergibt sich } U = 10\,030,$$

während vom gleichen Beobachter die molekulare Verdampfungswärme  $\lambda$  bei  $5,77^\circ$  zu 10 854 gefunden wurde; subtrahieren wir die äußere Arbeit  $2T = 558$ , so folgt

$$U = 10\,296$$

in genügender Uebereinstimmung mit obigem Werte; nach neueren Messungen von Henning<sup>1)</sup> folgt für  $U$

$$U = 10\,663 - 558 = 10\,105,$$

welcher Wert noch erheblich besser mit der berechneten Zahl übereinstimmt.

Wir haben früher (S. 68) gefunden

$$\lambda = R T^2 \frac{d \ln p}{d T}.$$

Vergleichen wir diese Gleichung mit derjenigen, zu welcher die Anwendung der Reaktionsisochore hinführt, nämlich

$$U = R T^2 \frac{d \ln \frac{p}{T}}{d T},$$

so ergibt sich im Einklange mit obigem

$$\lambda - U = R T^2 \frac{d \ln T}{d T} = R T.$$

Bei einer genauen Anwendung des zweiten Wärmesatzes auf den Dampfdruck des Wassers ist zu beachten, daß Wasserdampf Doppelmoleküle bildet und daher auch bei großer Verdünnung nicht unmerklich von den Gasgesetzen abweicht. Trägt man diesem Umstande Rechnung, so findet man zwischen den von Henning gemessenen Werten der Verdampfungswärme einerseits und der von Holborn, Henning und Scheel gemessenen Dampfdruckkurve andererseits eine so vollständige Uebereinstimmung, daß sich hier dank der Genauigkeit der erwähnten Messungen eine der schärfsten Bestätigungen des zweiten Wärmesatzes ergab (vgl. Nernst, Verhandl. d. Phys. Ges. 12. 565 [1910]).

**Dissoziation fester Stoffe.** Die Sublimationswärme eines festen Stoffes ist aus seiner Dampfspannung bei zwei Temperaturen in genau der gleichen Weise zu berechnen wie die Verdampfungswärme einer Flüssigkeit; wir wollen uns demgemäß hier nur noch mit dem Falle beschäftigen, daß die Sublimation mit gleichzeitiger Dissoziation vor sich geht. Wenn der feste Stoff sich in  $n_1$  Moleküle des Stoffes  $A_1$ ,  $n_2$  Moleküle des Stoffes  $A_2 \dots$  spaltet, und wenn die Partialdrucke der einzelnen Molekül-gattungen  $p_1, p_2 \dots$  betragen, so ist (S. 524)

$$K = c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots = \frac{p_1^{n_1} p_2^{n_2} \dots}{(RT)^{n_1 + n_2 + \dots}}.$$

Wenn in dem mit dem festen Körper in Berührung befindlichen Dampftraume die Zersetzungsprodukte in dem Mengenverhältnisse zugegen sind, in welchem sie bei der Reaktion entstehen, so wird

$$p_1 = P \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \dots}, \quad p_2 = P \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \dots},$$

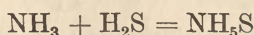
indem wir mit  $P$  den Gesamtdruck (Dissoziationsspannung) der Gase

<sup>1)</sup> Ann. d. Physik [4] 21. 849 (1906).

bezeichnen. Beträgt derselbe für die beiden Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  bzw.  $P_1$  und  $P_2$ , so berechnet sich leicht

$$\ln K_2 - \ln K_1 = (n_1 + n_2 + \dots) \left( \ln \frac{P_2}{T_2} - \ln \frac{P_1}{T_1} \right) = \frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Bei der Dissoziation des Ammoniumhydrosulfids



ist  $n_1 = 1$  und  $n_2 = 1$ ; somit wird

$$\ln \frac{P_1}{T_1} - \ln \frac{P_2}{T_2} = \frac{U}{2R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Aus den Zahlen

$$\begin{aligned} T_1 &= 273 + 9,5^\circ & P_1 &= 175 \text{ mm} \\ T_2 &= 273 + 25,1^\circ & P_2 &= 501 \text{ mm} \end{aligned} \quad \text{folgt } U = 21\,410 \text{ cal.}$$

Die thermochemischen Messungen lieferten für die molekulare Sublimationswärme des Ammoniumhydrosulfids 22 800; subtrahieren wir den Betrag der äußeren Arbeit  $4T = 1160$ , so folgt  $U$  beob. = 21 640 cal.<sup>1)</sup>

Des historischen Interesses willen sei darauf hingewiesen, daß durch eine der obigen vollkommen analoge Rechnung Horstmann<sup>2)</sup> 1869 die Sublimationswärme des Salmiaks theoretisch ermittelte und so zum ersten Male den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie auf chemische Vorgänge anwandte, dessen eminente Fruchtbarkeit gerade auf diesem Gebiete durch die Forschungen Horstmanns und seiner Nachfolger in ein deutliches Licht gerückt worden ist.

Natürlich kann die gleiche Rechnung auch für die Dissoziation kristallwasserhaltiger Verbindungen durchgeführt und so die Bindungswärme des Kristallwassers aus der Aenderung der Dissoziationsspannung mit der Temperatur theoretisch berechnet werden, worauf bereits Horstmann aufmerksam machte und was später eingehend Frowein<sup>3)</sup> durchgeführt hat; die Kurve der Dissoziationstension des Calciumkarbonats<sup>4)</sup> ferner erlaubt die Berechnung der Bildungswärme dieses Stoffes aus Kohlensäure und Calciumoxyd usw.

**Auflösung fester Stoffe.** Die Analogie zwischen den Vorgängen der Auflösung in einem beliebigen Lösungsmittel und der Verdampfung zeigt sich auch darin, daß man nach der gleichen Formel die Lösungswärme aus der Aenderung der Löslichkeit mit der Temperatur berechnen kann, mittels welcher wir soeben aus der Aenderung der Dichte des gesättigten Dampfes mit der Temperatur die Verdampfungswärme fanden. Da jedem Stoffe bei gegebener Temperatur einem bestimmten Lösungsmittel gegenüber eine bestimmte Löslichkeit zukommt, so haben wir einfach

$$K = c,$$

<sup>1)</sup> van't Hoff, Études p. 139.

<sup>2)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 2. 137 (1869); ausführlicher 14. 1242 (1881).

<sup>3)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 1. 5 (1887).

<sup>4)</sup> Le Chatelier l. c. S. 98.

wenn  $c$  die Konzentration der bei der Temperatur  $T$  gesättigten Lösung bedeutet. Besitzt  $c$  bei  $T_1$  und  $T_2$  die Werte  $c_1$  und  $c_2$ , so ergibt sich für die beim Auskristallisieren entwickelte Wärme  $U$ , d. h. den negativen Wert der Lösungswärme (S. 677) eines Mols des gelösten Stoffes

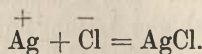
$$\ln c_2 - \ln c_1 = \frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Aus der Löslichkeit der Bernsteinsäure in Wasser berechnete van't Hoff<sup>1)</sup>

$$\begin{aligned} c_1 &= 2,88, & T_1 &= 273^\circ \\ c_2 &= 4,22, & T_2 &= 273 + 8,5^\circ \end{aligned} \quad U = + 6900,$$

während die direkte Messung Berthelots 6700 ergab. Die Werte der Löslichkeit bedeuten Gewichtsprozente. Unter Mol des gelösten Stoffes versteht man natürlich diejenige Menge, welche bei gleichem Volum und gleicher Temperatur denselben (osmotischen) Druck ausübt wie ein Mol eines idealen Gases, und es setzt demgemäß die Anwendbarkeit obiger Formel die Kenntnis des Molekularzustandes in dem betreffenden Lösungsmittel voraus. In dem betrachteten speziellen Falle besitzt Bernsteinsäure, die nur sehr wenig elektrolytisch dissoziiert ist, normale Molekulargröße. Umgekehrt kann man natürlich auch aus dem Vergleich der beobachteten mit der berechneten Lösungswärme einen Schluß auf die Molekulargröße der Substanz in dem betreffenden Lösungsmittel ziehen. Die Korrektion wegen Leistung äußerer Arbeit, wie sie an der Verdampfungswärme  $\lambda$  (s. o.) anzubringen war, kommt bei der Lösungswärme in Wegfall, weil mit der Auflösung fester Stoffe keine in Betracht kommende äußere Arbeit verbunden ist. (Vgl. auch S. 151, wo jedoch  $Q$  die Auflösungswärme unter dem osmotischen Drucke der gesättigten Lösung bedeutete, die sich von  $q$  um die äußere Arbeit, nämlich  $RT$ , unterscheidet.)

**Dissoziation fester Stoffe bei der Auflösung.** Dieser Fall ist natürlich genau in der gleichen Weise zu behandeln wie derjenige der Dissoziation fester Stoffe bei der Verdampfung (S. 730). Als Beispiel betrachten wir die Auflösung von Silberchlorid



Ist die Löslichkeit dieses Stoffes bei  $T_1$  und  $T_2$  bzw.  $c_1$  und  $c_2$ , so ergibt sich

$$\ln c_1 - \ln c_2 = \frac{U}{2R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

F. Kohlrausch und F. Rose<sup>2)</sup> haben die Leitfähigkeit von an Chlorsilber gesättigten wässrigen Lösungen bei einer Reihe Temperaturen bestimmt und geben für die daraus berechnete Löslichkeit die Formel

$$c_t = c_{18} [1 + 0,049 (t - 18) + 0,00089 (t - 18)^2],$$

<sup>1)</sup> Lois de l'équilibre etc. p. 37 (1885).

<sup>2)</sup> Wied. Ann. 50. 136 (1893); vgl. auch F. Kohlrausch, Zeitschr. physik. Chem. 44. 197 (1903).

die oberhalb 18° ihre Beobachtungen gut wiedergibt. Wir verwenden hier daher passender die nicht integrierte Formel:

$$U = 2 R T^2 \frac{d \ln c}{d T};$$

darin ist

$$\frac{d \ln c}{d T} = \frac{0,049 + 2 \cdot 0,00089 (t - 18)}{1 + 0,049 (t - 18) + 0,00089 (t - 18)^2};$$

berechnen wir diesen Ausdruck für 22°, so folgt  $U = 16\,000$ , während wir S. 684 15 800 fanden. Die Uebereinstimmung ist vollkommen. —

$c_{18}$  beträgt  $1,05 \times 10^{-5} \frac{\text{g-Aequivalente}}{\text{Liter}}$ .

**Auflösung von Gasen.** Für die Gase ist

$$K = \frac{c'}{c},$$

wenn  $c$  die Konzentration im Gaszustande,  $c'$  diejenige in der Lösung bezeichnet (Gesetz von H e n r y); bezeichnen wir mit  $\alpha$  den B u n s e n s Absorptionskoeffizienten, so wird (S. 562)

$$K = \alpha \frac{T}{273}$$

und somit

$$U = R T^2 \frac{d \ln K}{d T} = \frac{R T^2}{\alpha} \cdot \frac{d \alpha}{d T} + R T.$$

Die Lösungswärme  $Q$  beträgt

$$Q = R T - U,$$

und es wird mit K i r c h h o f f (1858)

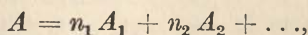
$$Q = - \frac{R T^2}{\alpha} \cdot \frac{d \alpha}{d T}.$$

Für Kohlensäure fanden N a c c a r i und P a g l i a n i<sup>1)</sup>

$$\alpha = 1,5062 - 0,03651 t + 0,000292 t^2,$$

woraus sich für  $t = 20$ , d. h.  $T = 273 + 20$ ,  $Q = 4820$  berechnet, während T h o m s e n 5880 durch direkte Messung fand. Vermutlich sind die Messungen des Absorptionskoeffizienten für diese Berechnung nicht genau genug; die älteren Messungen B u n s e n s sind z. B. für diesen Zweck gänzlich unbrauchbar.

**Dissoziation gasförmiger Stoffe.** Wenn eine Molekülgattung  $A$ , sei es als Gas oder in verdünnter Lösung, nach der allgemeinen Reaktionsgleichung der Dissoziation zerfällt,



<sup>1)</sup> N. Cim. [3] 7. 71 (1880).

so lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$K c = c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots,$$

worin  $c, c_1, c_2 \dots$  die Konzentrationen von  $A, A_1, A_2 \dots$  bezeichnen; sind die Dissoziationsprodukte in äquivalentem Verhältnis zugegen und bedeutet  $x$  den Dissoziationskoeffizienten, so wird, wenn ein g-Mol. das Volumen  $v$  erfüllt,

$$c = \frac{1-x}{v}, \quad c_1 = \frac{n_1 x}{v}, \quad c_2 = \frac{n_2 x}{v} \dots,$$

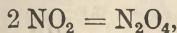
und somit

$$K = \frac{n_1^{n_1} n_2^{n_2} \dots x^{n_1+n_2+\dots}}{(1-x) v^{n_1+n_2+\dots-1}}.$$

Wenn das betrachtete Mol bei den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  die Volumina  $v_1$  und  $v_2$  erfüllt und zum Bruchteile  $x_1$  und  $x_2$  dissoziiert ist, so liefert die Gleichung der Reaktionsisochore zur Berechnung der Dissoziationswärme die Beziehung:

$$\ln \frac{x_2^{n_1+n_2+\dots}}{(1-x_2) v_2^{n_1+n_2+\dots-1}} - \ln \frac{x_1^{n_1+n_2+\dots}}{(1-x_1) v_1^{n_1+n_2+\dots-1}} = -\frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Wenden wir diese Gleichung auf die Dissoziation des Stickstoffdioxids an



so ist  $n_1 = 2, n_2 \dots = 0$ , und wir erhalten

$$\ln \frac{x_2^2}{(1-x_2) v_2} - \ln \frac{x_1^2}{(1-x_1) v_1} = \frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Die Dampfdichte bei  $T_1$  und  $T_2$  unter Atmosphärendruck betrage  $\Delta_1$  und  $\Delta_2$ ; dann wird (S. 406)

$$x_1 = \frac{3,179 - \Delta_1}{\Delta_1} \quad \text{und} \quad x_2 = \frac{3,179 - \Delta_2}{\Delta_2},$$

worin 3,179 der Dampfdichte ohne Dissoziation entspricht, wie sie sich aus der Molekulargröße  $\text{N}_2\text{O}_4 = 92$  berechnet. Das von einem g-Mol.  $\text{N}_2\text{O}_4$  eingenommene Volum beträgt nun aber in beiden Fällen

$$v_1 = 0,0821 T_1 \frac{3,179}{\Delta_1} \quad \text{und} \quad v_2 = 0,0821 T_2 \frac{3,179}{\Delta_2},$$

weil das g-Mol. eines idealen Gases unter Atmosphärendruck bei  $T$  das Volum  $0,0821 T$  Liter erfüllt und das Volum eines g-Mol.  $\text{N}_2\text{O}_4$  infolge teilweisen Zerfalls im Verhältnis  $\frac{3,179}{\Delta}$  vergrößert wird. Indem wir ferner beachten, daß

$$1+x = \frac{3,179}{\Delta}$$

ist, wird schließlich

$$\ln \frac{x_2^2}{T_2 (1-x_2^2)} - \ln \frac{x_1^2}{T_1 (1-x_1^2)} = \frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Aus den Zahlen

$$\begin{aligned} T_1 &= 273 + 26,7^\circ, \Delta_1 = 2,65, x_1 = 0,1996 \\ T_2 &= 273 + 111,3^\circ, \Delta_2 = 1,65, x_2 = 0,9267 \end{aligned} \text{ folgt } U = 12\,900.$$

Die Dissoziation von 92 g  $N_2O_4$  verbraucht also die sehr erhebliche Wärmemenge von 12 900 cal., wenn sie ohne Leistung äußerer Arbeit, also etwa in der Weise vor sich geht, daß ein mit Stickstoffdioxid gefüllter Ballon mit einem zweiten, leergepumpten in Verbindung gesetzt wird; während des Druckausgleiches müßte mit der Zunahme des von der eingeschlossenen Gasmasse eingenommenen Volums ein aus der Gleichung der Dissoziationsisotherme zu berechnender Bruchteil sich in die Einzelmoleküle spalten. Ein derartiger Versuch, welcher zu einer direkten Messung von  $U$  führen würde, ist bisher noch nicht angestellt worden; aus der von Berthelot und Ogier (S. 407) unter Atmosphärendruck zwischen 27 und  $150^\circ$  gemessenen mittleren spezifischen Wärme des Stickstoffdioxids berechnet van't Hoff<sup>1)</sup> die Dissoziationswärme in der Weise, daß er von der zu einer derartigen Temperaturerhöhung erforderlichen Wärmemenge die zur bloßen Erwärmung des Gases und zur Leistung äußerer Arbeit verbrauchte Energiemenge subtrahiert und so zu der auf die Dissoziation aufgewendeten gelangt; es ergibt sich in guter Uebereinstimmung mit dem berechneten Werte

$$U = 12\,500^2).$$

Daß sämtliche Dichtebestimmungen des Stickstoffdioxids mit obiger Formel im Einklang sind, und daß überdies der von Berthelot und Ogier beobachtete Verlauf der spezifischen Wärme dieses Gases sich vollständig theoretisch hätte vorherberechnen lassen, wurde später eingehender von Swart<sup>3)</sup> gezeigt.

Führen wir

$$K = \frac{4 x^2}{(1-x)v} = \frac{4 x^2 P}{(1-x^2) R T}$$

( $P$  = Gesamtdruck des Gases) in die integrierte Gleichung der Reaktionsisochore ein, so resultiert

$$\ln \frac{x^2 P}{(1-x^2) T} = -\frac{U}{R T} + \text{konst.},$$

oder nach Einführung der theoretischen Dampfdichte  $\delta$  und der beobachteten  $\Delta$ :

$$\ln \frac{(\delta - \Delta)^2 P}{(2\Delta - \delta) T} = -\frac{U}{R T} + \text{konst.}$$

als allgemeine Zustandsgleichungen von im binären Dissoziationszustande befindlichen Gasen; zur Be-

<sup>1)</sup> Études p. 133; Chem. Dynamik S. 140.

<sup>2)</sup> Vgl. auch Boltzmann, Wied. Ann. 22. 68 (1884).

<sup>3)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 7. 120 (1891); vgl. auch Schreiber, ibid. 24. 651 (1897).



stimmung von  $U$  und der Integrationskonstanten gebraucht man zwei bei verschiedenen Temperaturen ausgeführte Bestimmungen der Dampfdichte, worauf dann die beiden obigen Formeln die Berechnung des Dissoziationsgrades und der Dampfdichte bei beliebigen Temperatur- und Druckverhältnissen liefern ( $U$  als unabhängig von  $T$  vorausgesetzt).

Bei Ausführung derartiger Rechnungen ist zu beachten, daß die Konstanten der beiden Gleichungen verschiedene Werte besitzen, wie aus der Ableitung ersichtlich; die erstere Fassung ist wohl bequemer zu handhaben, besonders wenn man sich für  $\ln \frac{x^2}{1-x^2}$  ein für allemal eine Tabelle berechnet hat. Daß man sämtliche Beobachtungen über die Dampfdichten von Ameisensäure, Essigsäure und Phosphor-pentachlorid durch obige Gleichungen befriedigend darstellen kann, wurde bereits 1879 von G i b b s<sup>1)</sup> gezeigt.

**Dissoziation gelöster Stoffe.** Auf diesen Fall sind die im vorigen Abschnitt abgeleiteten Formeln ohne weiteres zu übertragen; es bedeuten  $v_1$  und  $v_2$  dann die Volumina der Lösungen bei  $T_1$  und  $T_2$ , die ein g-Mol. enthalten, und  $x_1$  und  $x_2$  die Dissoziationsgrade unter diesen Bedingungen. Speziell wird für einen binären Elektrolyten

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \ln \frac{x_2^2 (1-x_1) v_1}{x_1^2 (1-x_2) v_2} = \frac{U}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right);$$

wegen der geringfügigen Wärmeausdehnung der wässerigen Lösungen kann man unbedenklich  $v_1 = v_2$  setzen, wenn man die gleiche Lösung bei zwei Temperaturen untersucht.

Zur Berechnung der Dissoziationswärme der gewöhnlichen Dissoziation in Lösungen liegen bisher nur wenige Zahlenangaben vor<sup>2)</sup>. — Da die Messung des elektrischen Leitungsvermögens zu einer genauen Bestimmung des elektrolytischen Dissoziationsgrades führt, so liefert die sehr einfach und genau auszuführende Messung des Temperaturkoeffizienten des Leitungsvermögens die Daten zur Berechnung der Dissoziationswärme. Auf diesem Wege fand Arrhenius<sup>3)</sup> die in nachstehender Tabelle verzeichneten Dissoziationswärmen der nebenstehenden Elektrolyte; die Zahlen beziehen sich auf 21,5°.

Elektrolyt	$U$
Essigsäure . . . . .	— 28
Propionsäure . . . . .	183
Buttersäure . . . . .	427
Phosphorsäure . . . . .	2103
Flußsäure . . . . .	3200

<sup>1)</sup> Sill. Journ. 18. 277 (1879); vgl. auch S. 565.

<sup>2)</sup> Aus den Werten, die Hendrixson (S. 568) aus der Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln abgeleitet hat, berechnet er für die Dissoziationswärme der Benzoesäure in Benzol 8710 cal., also einen relativ beträchtlichen Wert.

<sup>3)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 4. 96 (1889); 9. 339 (1892); vgl. dazu auch Petersen, ibid. 11. 174 (1893).

Bei höherer Temperatur vergrößert sich  $U$ , d. h. die spezifische Wärme der elektrisch neutralen Moleküle ist größer als die der freien Ionen; so wird diejenige der Essigsäure bei höherer Temperatur positiv. — Also auch auf diesem Wege finden wir das Resultat, daß die Dissoziation in Ionen häufig mit Wärmeentwicklung verbunden ist. Der Wert für Flußsäure stimmt in beachtenswerter Weise mit dem S. 683 gefundenen (2570) überein, besonders wenn wir bedenken, daß letzterer nur geschätzt werden konnte. Eine strengere Rechnung zeigt sogar, daß die Uebereinstimmung der aus dem Leitvermögen berechneten Dissoziationswärme mit den thermochemischen Messungen Thomsons ganz vorzüglich ist, wie folgende, nach einer genaueren Formel von Arrhenius ausgeführte Berechnung beweist, wobei die Dissoziationswärme  $x$  des Wassers 13 210 gesetzt und die Größen  $W$ ,  $W_1$  und  $W_2$  aus den Bestimmungen der Leitfähigkeit ermittelt wurden.

Säure	beob.	ber.
HCl	13 700	13 740
HBr	13 760	13 750
HNO <sub>3</sub>	13 810	13 680
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	13 400	13 450
HF	16 120	16 270

Die Zahlen geben die Wärmeentwicklung bei Neutralisation von Natron an, wobei Säure und Basis  $\frac{1}{3.6}$ -fach normal waren.

Es sei noch besonders darauf aufmerksam gemacht, daß die Größe der Neutralisationswärme zur Stärke der Säure in keiner direkten Beziehung steht. Buttersäure und Flußsäure sind beides schwache Säuren, und die erstere besitzt eine kleinere, die zweite eine viel größere Neutralisationswärme als die drei starken Säuren HCl, HBr und HNO<sub>3</sub>. Es rührt dies daher, daß die Dissoziationswärme der Säuren keine einfache Beziehung zu ihrer Stärke erkennen läßt. Man darf also keineswegs, wie man irrtümlich oft gewollt hat, die Affinität zwischen einer Säure und Basis nach der Wärmeentwicklung bemessen, mit welcher sie sich neutralisieren (vgl. Kap. 5).

Wenn ein Elektrolyt beim Zerfall in die Ionen Wärme entwickelt, so muß seine Dissoziation mit zunehmender Temperatur abnehmen. Erwärmt man also die Lösung eines solchen Elektrolyten, so vermindert sich die Zahl der leitenden Moleküle, was auf seine Leitfähigkeit natürlich verkleinernd einwirkt. Andererseits aber wächst infolge der verminderten Ionenreibung die Leitfähigkeit erheblich an, und da letzterer Einfluß überwiegt, so beobachtet man fast stets eine Zunahme der Leitfähigkeit wässriger Lösungen mit wachsender Temperatur. Erst Arrhenius entdeckte, geleitet von solchen Erwägungen, Elektrolyte, bei denen umgekehrt die verkleinernde Wirkung des Rückgangs der Dis-

soziation überwiegt, indem er fand, daß Phosphorsäure und unterphosphorige Säure bei 54° bzw. 75° ein Maximum der Leitfähigkeit und oberhalb dieser Temperaturen sogar negative Temperaturkoeffizienten besitzen; niemand hätte die Existenz derartiger Elektrolyte vorher vermutet.

**Elektrolytische Dissoziation des Lösungsmittels.** Für die Dissoziation des Wassers fanden wir S. 589

$$K = c_0^2$$

und somit folgt für die Verbindungswärme der Ionen des Wassers

$$U = RT^2 \frac{2}{c_0} \frac{dc_0}{dT}.$$

In dieser Gleichung ist nach S. 683  $U$  bekannt, sie gestattet also den Temperaturkoeffizienten der Dissoziation des Wassers zu berechnen. Da ferner der Temperaturkoeffizient der Ionenreibung bekannt ist, so läßt sich der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit reinen Wassers theoretisch angeben, und zwar berechnen ihn Kohlrausch und Heydweiller<sup>1)</sup> für 18° zu 5,81 %; er ergibt sich also ganz ungewöhnlich groß, weil sich hier die Zunahme der Ionenbeweglichkeit vereinigt mit einem sehr starken Anwachsen der Dissoziation mit der Temperatur. In der Tat konstatierten die genannten Forscher, daß mit wachsender Reinheit des Wassers der Temperaturkoeffizient rapide ansteigt, und zwar von 2,4 %, wie ihn gewöhnliches „reines Wasser“ besitzt, bis zu 5,32 % nach möglichster Reinigung desselben. Wie man sieht, wird der theoretische Temperaturkoeffizient fast erreicht, jedoch nicht völlig, weil auch das möglichst gereinigte Wasser immer noch nicht völlig rein war. Indem aber die erwähnten Forscher aus der Differenz des gefundenen Temperaturkoeffizienten ihres reinsten Wassers vom theoretischen Werte die Größe der noch relativ sehr geringen übrig bleibenden Verunreinigung durch leitende Bestandteile schätzten, konnten sie zu einer verhältnismäßig recht genauen Bestimmung der Dissoziation des Wassers gelangen. Sie fanden so für die Temperaturen

$$\begin{array}{cccccc} t = & 0^\circ & 10^\circ & 18^\circ & 34^\circ & 50^\circ \\ c_0 = & 0,35 & 0,56 & 0,80 & 1,47 & 2,48; \end{array}$$

$c_0$  ist in Molen dissoziierten Wassers pro 10 Millionen Liter ausgedrückt.

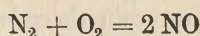
**Entstehung endothermischer Verbindungen bei hohen Temperaturen.** Die Gleichung der Reaktionsisochore lehrt, daß die Dissoziation einer Verbindung mit wachsender Temperatur zunimmt, wenn dieselbe unter Wärmeabsorption erfolgt oder, was dasselbe ist, wenn die Verbindung exotherm ist, d. h. unter Wärmeentwicklung sich aus den Komponenten bildet. Umgekehrt müssen also endotherme Verbindungen mit wachsender Temperatur stabiler werden, und wenn, wie Wasserstoffsperoxyd, die betreffende Substanz bei gewöhnlichen Tem-

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 53. 209 (1894).

peraturen praktisch völlig in die Komponenten (Wasser und Sauerstoff) zerfällt, so wird sie bei hohen Temperaturen in immer zunehmendem Grade stabil werden (vorausgesetzt natürlich, daß nicht bei hohen Temperaturen etwa die Wärmetönung ihr Vorzeichen wechselt).

So wird es verständlich, daß in der Wasserstoffflamme, wie schon M. Traube (1885) zeigte, merkliche Mengen von Wasserstoffsperoxyd vorhanden sind; ebenso erklärt sich die Bildung von Stickoxyd in hoch erhitzter atmosphärischer Luft, von Ozon in hoch erhitztem Sauerstoff usw.

Im Falle des Stickoxyds ließ sich die Gleichung der Reaktionsisochore sogar im weitesten Umfange anwenden<sup>1)</sup>; folgende Tabelle enthält die Volumprocente  $x$ , die sich bei den danebenstehenden absoluten Temperaturen in atmosphärischer Luft bilden; den thermodynamisch berechneten Werten liegt die Annahme zugrunde, daß die Reaktion



unter der (konstanten) Wärmeabsorption von 43 200 cal. verläuft.

$T$	$x$ (beob.)	$x$ (ber.)
1811	0,37	0,35
1877	0,42	0,43
2023	zwischen 0,52 u. 0,80	0,64
2033	0,64	0,67
2195	0,97	0,98
2580	2,05	2,02
2675	2,23	2,35

In solchen Fällen haben wir also die Erscheinung, daß bei niederen Temperaturen die betreffende Verbindung eine scheinbare Stabilität besitzt, weil sie sehr langsam zerfällt; so läßt sich Stickoxyd bei Zimmertemperatur praktisch beliebig lange aufheben, obwohl das Gleichgewicht nach der Seite eines fast völligen Zerfalls hin liegt. Bei sehr hohen Temperaturen hingegen, bei denen das Gleichgewicht sich sehr rasch einstellt, kann ein Gebiet wahrer Stabilität vorhanden sein.

#### Allgemeine Integration der Gleichung der Reaktionsisochore.

Die Erfahrung lehrt, daß in weiten Grenzen die spezifischen Wärmen mit der Temperatur immerhin nur langsam veränderlich sind, so daß es statthaft ist, dafür einen einfachen Ausdruck von der Form

$$C = c_0 + a T + b T^2 + \dots \dots \dots (1)$$

als gültig anzunehmen;  $c_0$  würde also die spezifische Wärme bei sehr niedrigen Temperaturen bedeuten. Bei Gasen ist  $C_v$  einzusetzen.

Da nun ferner nach S. 674 die Wärmetönung  $U$  in ihrer Abhängig-

<sup>1)</sup> Nernst, Zeitschr. anorg. Chem. 49. 213 (1906).

keit von der Temperatur durch die spezifischen Wärmen der an der Reaktion teilnehmenden Stoffe bestimmt ist, so dürfen wir auch setzen

$$U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots, \dots \quad (2)$$

worin also  $U_0$  die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt bedeutet.

In die Gleichung der Reaktionsisochore

$$U = R T^2 \frac{d \ln K}{dT}$$

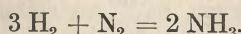
eingesetzt und integriert finden wir leicht

$$\ln K = -\frac{U_0}{RT} + \frac{\alpha}{R} \ln T + \frac{\beta}{R} T + \frac{\gamma}{2R} T^2 \dots + I, \dots \quad (3)$$

worin  $I$  die Integrationskonstante bedeutet.

In obiger Gleichung befinden sich also auf der rechten Seite außer der Integrationskonstanten nur rein thermische Größen (Wärmetönung, spezifische Wärmen bzw. ihre Temperaturkoeffizienten). Es ist jedoch die Entwicklung nach ganzen Potenzen von  $T$  offenbar nur ein Notbehelf; wir haben S. 275 ff. Funktionen kennen gelernt, die den Verlauf der spezifischen Wärme mit viel größerer Genauigkeit wiedergeben und durch ihren Anschluß an die Strahlungsformel eine größere innere Berechtigung erhalten. Beispiele derartiger Berechnung werden wir weiter unten kennen lernen.

Als Beispiel für die Anwendung der obigen Gleichung betrachten wir den bekanntlich auch technisch sehr wichtigen Fall des Ammoniakgleichgewichts



Die Wärmeentwicklung, die der Bildung von einem Mol Ammoniak entspricht, ermittelten J. Thomsen (1880) und Berthelot (1880) in guter Uebereinstimmung von 11 900 bzw. 12 200 cal., indem sie einmal Ammoniakgas, ein zweites Mal Wasserstoff mit Sauerstoff verbrannten. Wir nehmen als wahrscheinlichsten Wert 12 100 bei  $t = 20^\circ$ , welche Zahl sich auf konstanten Druck bezieht. Unter Berücksichtigung der S. 285 mitgeteilten Molekularwärmen der reagierenden Gase, die natürlich ebenfalls auf konstanten Druck zu reduzieren sind, folgt dann, bezogen auf 2 Mole Ammoniak,

$$Q = 24\,000 + 9,70 t - 0,0002 t^2 - 3,6 \frac{t^4}{10^9}, \dots \quad (4)$$

woraus sich berechnet:

$t =$	$20^\circ$	$300^\circ$	$700^\circ$	$1000^\circ$
$Q =$	24 200	26 870	29 830	29 900 (Nernst)
$Q =$	24 200	26 730	28 944	28 440 (Haber).

Die von mir berechneten Werte<sup>1)</sup> differieren ein wenig von den nach Haber<sup>2)</sup> (unter der Annahme  $Q_0 = 24\,000$ ) berechneten Werten, weil

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 1910, S. 96.

2) Ibid. 1914, S. 597.

die von Haber bei höheren Temperaturen gemessenen Molekularwärmern des Ammoniaks etwas höher sind, als die von mir gemessenen. Uebrigens erstrecken sich diese Messungen nur bis etwa 700°, so daß die Zahl für 1000° in beiden Fällen auf einer Extrapolation beruht.

Der Ausdruck (3) bezieht sich auf die Wärmeentwicklung bei konstantem Volumen und enthält in  $K$  die betreffenden Konzentrationsprodukte. Führen wir aber die Beziehung

$$c = \frac{p}{RT}$$

in  $K$  ein, so geht der obige Ausdruck, ähnlich, wie wir es S. 729 am Beispiel der Verdampfung gesehen haben, über in die Formel

$$\ln K' = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{\alpha'}{R} \ln T + \frac{\beta}{R} T + \frac{\gamma}{2R} T^2 + \dots + I',$$

worin jetzt (vgl. S. 520)  $K'$  das entsprechende Produkt der Partialdrucke bedeutet und in Formel (1) bzw. (2) die  $C_p$ - anstatt der  $C_v$ -Werte für Gase einzuführen sind.  $I'$  ist eine neue Integrationskonstante, die übrigens leicht aus  $I$  zu berechnen ist.

Behufs bequemerer Integration empfiehlt es sich, in Gleichung (4) die absoluten Temperaturen einzuführen; der Ausdruck

$$Q = 21980 + 7,0 T + 0,00331 T^2 - 2,44 \frac{T^4}{10^9} \dots \quad (5)$$

stimmt im Gebiete von  $T = 273$  bis  $T = 1273$  mit der Formel (4) praktisch vollkommen überein und darf also in diesem Temperaturintervall verwandt werden, wobei es natürlich gänzlich unsicher ist, ob die mit Benutzung von (5) gewonnenen Ergebnisse auch außerhalb desselben zutreffen.

Durch Integration von Formel (5) folgt nunmehr leicht, indem wir unter  $[H_2]$  usw. den Partialdruck von  $H_2$  usw. verstehen, die im Gebiete von  $T = 273$  bis etwa  $T = 1273$  gültige Gleichung:

$$\log K' = \log \frac{[H_2]^3 [N_2]}{[NH_3]^2} = -\frac{21980}{4,57 T} + 3,5 \log T + \frac{0,00331}{4,57} T - \frac{0,81}{4,57} \cdot \frac{T^3}{10^9} + I'.$$

Setzen wir die unbestimmte Integrationskonstante auf Grund der Messungen von F. Jost<sup>1)</sup>  $I' = 0,440$ , so ergeben sich folgende Zahlen:

T	$\sqrt{K'}$			100 x			
	Formel	Jost	Haber I	Formel	Jost	Haber I	Haber II
973	1 780	1 880	1470	0,0183	0,0174	0,0221	0,0223
1073	3 644	3 700	2790	0,0089	0,0088	0,0117	0,0117
1203	7 826	7 606	5000	0,0042	0,0043	0,0065	0,0059
1273	11 066	10 200	6757	0,0029	0,0032	0,0048	0,0044

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 1907, S. 521; Zeitschr. anorg. Chem. 57. 414 (1908).

Unter „Jost“ sind die Werte von  $\sqrt{K'}$  verzeichnet, zu denen F. Jost gelangte, dem wir die ersten Präzisionsmessungen in der Frage des Ammoniakgleichgewichts verdanken; unter Haber I befinden sich die Zahlen von Haber und Le Rossignol<sup>1)</sup>, die nicht unbeträchtlich von denen Josts differieren. Unter  $100x$  befindet sich der Partialdruck des gebildeten Ammoniaks in Prozenten, der sich herstellen würde, wenn ein unter Atmosphärendruck befindliches äquivalentes Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff sich ins Gleichgewicht setzt; da, solange der Partialdruck des gebildeten Ammoniaks klein ist, die Beziehung gilt:

$$\sqrt{K'} = \frac{(0,75)^3 (0,25)^2}{x} P$$

( $P$  Gesamtdruck), so ergibt sich  $x$ , indem wir  $P = 1$  setzen. Hier sind außerdem noch unter Haber II die Ergebnisse der neueren Messungen (l. c. 1914) verzeichnet; dieselben nähern sich sehr merklich bei höheren Temperaturen den Zahlen von Jost.

Vergleichen wir die berechneten und die von Jost beobachteten  $x$ -Werte, so erkennen wir, daß die berechneten Zahlen rascher mit steigender Temperatur abfallen, als die Messungen ergeben haben; dies würde so zu deuten sein, daß die Bildungswärme des Ammoniaks von Thomsen und Berthelot merklich zu groß gefunden wäre. Dies scheint in der Tat der Fall zu sein (vgl. w. u.).

Wegen der großen praktischen Bedeutung des Ammoniakgleichgewichts seien folgende historischen Bemerkungen hinzugefügt. Die erste Untersuchung des Ammoniakgleichgewichts verdankt man Haber und v. Oordt (1905), doch führte mich eine Berechnung dieser Ergebnisse zu der Vermutung, daß sie ziemlich weit von den genauen Werten entfernt liegen dürften (vgl. Kap. 5). In der Tat fand ich (Thermodynamics and chemistry 1906, S. 92), als ich gemeinsam mit Dr. Jellinek die Versuchsanordnung von Haber und v. Oordt so variierte, daß die Gase zur Erzielung höherer Ausbeuten an Ammoniak bei höheren Drucken reagierten (wohl die erste Ammoniaksynthese unter erhöhtem Druck), obige Vermutung bestätigt. Auf meine Mitteilung wiederholte Haber seine Messungen und überzeugte sich ebenfalls von der Unrichtigkeit seiner früheren Zahlen. Die hieraufhin von Haber und Le Rossignol gewonnenen Werte sind oben neben den Zahlen von Jost vermerkt, der auf meine Veranlassung vor Haber und Le Rossignol die ersten Präzisionsbestimmungen auf diesem Gebiete lieferte. Die Fortsetzung dieser Messungen führte, wie ebenfalls oben bemerkt, zu einer Korrektur der Zahlen von Haber und Le Rossignol, die sie merklich denen von Jost näherte. Zur Illustration der Entwicklung des Gegenstandes diene folgende kleine Zusammenstellung (vgl. dazu Haber, Techn. Gasreaktionen, München 1905, S. 187):

1000  $x$  bei  $T = 1273$ .

Haber 1905	Jost 1907	Haber 1907	Haber 1914
0,13	0,032	0,048	0,044

Der jetzt nur noch vorhandene Unterschied (0,032 gegen 0,044 · 10<sup>-3</sup>) ist angesichts der Schwierigkeit der Messungen nicht sehr erheblich und kann, selbst wenn

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 1908, S. 181.

der Wert 0,044 endgültig sein sollte, das Verdienst von J o s t nicht beeinträchtigen, als erster zuverlässige Bestimmungen des Ammoniakgleichgewichts ausgeführt zu haben.

Wie oben bemerkt, lassen die Zahlen J o s t s vermuten, daß die Bildungswärme des Ammoniaks von Thomsen und Berthelot zu hoch bestimmt sei. Es scheint in der Tat (vgl. S. T a m m a r u und S. W. O e h o l m, Zeitschr. f. Elektrochem. 1915, S. 206), als ob der Fehler sogar recht erheblich sei, indem bei Versuchen, bei denen Ammoniakgas in einem elektrischen Oefchen zersetzt wurde, sich  $Q_0 = 21\,900$  (anstatt 24 000) ergab. Eine Nachprüfung dieses Resultats durch Neubestimmung der Verbrennungswärmen erscheint erwünscht.

**Satz von der Vertretbarkeit der Phasen.** Wenn zwei Phasen bezüglich einer bestimmten Reaktion bei einer gewissen Temperatur mit einer dritten im Gleichgewicht sind, so sind sie bei derselben Temperatur bezüglich jener Reaktion auch miteinander im Gleichgewicht.

Dieser an sich einleuchtende Satz ist eine unmittelbare Folge der S. 689 angestellten Betrachtungen; er folgt übrigens auch mit Notwendigkeit aus dem S. 17 besprochenen Satze, daß es keine Vorrichtung gibt, die, auf konstanter Temperatur erhalten, fortwährend von sich aus äußere Arbeit zu liefern imstande ist. Wenn nämlich zwei Phasen *A* und *B* mit einer dritten *C* im Gleichgewichte sich befänden, aber nicht miteinander, so würde bei der kreisförmig angeordneten Kombination



zunächst eine Veränderung von *A* und *B* vor sich gehen, die das Gleichgewicht mit *C* störte; es würde also bei konstanter Temperatur die betreffende Reaktion zwischen *A* und *B*, *B* und *C*, *C* und *A* fortwährend sich abspielen, ohne daß je Gleichgewicht sich herstellen könnte.

Anwendungen dieses Satzes haben wir bereits wiederholt gemacht, die seine Fruchtbarkeit in ein helles Licht rücken. Betrachten wir als Reaktion z. B. die gegenseitige Entziehung von Wasser verschiedener Phasen, so lehrt obiger Satz, daß zwei flüssige oder feste Phasen, die mit Wasserdampf von gleichem Drucke im Gleichgewichte sind, es auch untereinander sein müssen. Behandeln wir eine Flüssigkeit mit einem festen Salze, so wird letzteres um so mehr Wasser aufnehmen, je kleiner die Dissoziationsspannung seines Kristallwassers ist (S. 549); diese Bemerkung liefert uns die Theorie der Trockenmittel. Haben wir das Gleichgewicht zwischen Wasserdampf und wasserhaltigem Aether einmal untersucht, so ergibt umgekehrt die Bestimmung der Wassermenge, die einem kristallwasserhaltigen Salze von Aether entzogen wird, die Dissoziationsspannung des Salzes, wie von L i n e b a r g e r (Zeitschr. physik. Chem. 13. 500 [1894]) gezeigt worden ist. — Auch die Identität der Gesetze der relativen Löslichkeitserniedrigung (S. 147) mit denen der relativen Dampfspannungserniedrigung ist eine unmittelbare Folge obigen Prinzips. — Nach S. 555 ist über festem Salmiak das Produkt der Partialdrucke von Chlorwasserstoff und Ammoniak konstant; nach obigem Satze muß für eine gesättigte Lösung von Salmiak dies Produkt den gleichen Wert besitzen. Infolge des Umstandes, daß wegen Hydrolyse der gesättigten Lösung freies Ammoniak in merklicher Menge vorhanden ist, nichtdissoziierte Salzsäure aber nur sehr viel



weniger, ist der Partialdruck des Ammoniaks größer als derjenige der Salzsäure, und so folgt, daß beim Eindampfen das Destillat alkalisch, der Rückstand sauer reagiert.

**Einfluß der Ausdehnung einer Phase.** Wir haben S. 544 den allgemeinen Satz kennen gelernt und schon häufig angewandt, daß das Gleichgewicht in heterogenen Systemen von der Ausdehnung einer Phase unabhängig, daß also z. B. Flüssigkeiten eine von ihrer Menge unabhängige Dampfspannung, feste Körper eine von ihrer Menge unabhängige Löslichkeit besitzen. Eine einfache thermodynamische Betrachtung lehrt aber, daß dieser Satz nur so lange exakt gilt, als die Ausdehnung der Phase nicht unter gewisse Grenzen sinkt.

Lassen wir nämlich in einem beliebigen heterogenen System etwa ein Mol einer Phase durch Druckänderung verschwinden, so wird dabei vom System eine gewisse Arbeit  $A_0$  geleistet werden können. Denken wir uns aber diese Gewichtsmenge zuerst in  $n$  gleiche, räumlich gesonderte Teile zerlegt, wozu es der Zufuhr der Arbeit  $A_n$  bedürfen möge, und hierauf erst zum Verschwinden gebracht, so muß offenbar die Beziehung

$$A_0 = A' - A_n$$

bestehen, worin  $A'$  die Arbeit bedeutet, die beim Verschwinden eines Mols der in  $n$  Teile zerlegten Phase geleistet wird.

Solange die Zerteilung nicht sehr weit getrieben wird, bleibt  $A_n$  verschwindend klein und damit behält auch der eingangs erwähnte Satz seine Gültigkeit; sobald aber die Zerteilungsarbeit merkliche Beträge annimmt, wird  $A'$  von  $A_0$  verschieden werden und damit auch die aktive Masse der Phase sich ändern; für den veränderten Gleichgewichtszustand gilt einfach

$$A_0 = R T \ln K = R T \ln K' - A_n,$$

wenn  $K'$  die neue Gleichgewichtskonstante bedeutet; letztere wird berechenbar, wenn  $A_n$  bekannt ist.

Bei Flüssigkeiten läßt sich  $A_n$  sehr einfach aus der Oberflächenspannung berechnen; es folgt so

$$A_n = R T \ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma}{\rho s} M.$$

Es bedeutet die linke Seite der Gleichung die durch isotherme Destillation zu gewinnende Arbeit bei der Vereinigung einer Anzahl Tröpfchen vom Radius  $\rho$  zu einem einzigen Tropfen, der einem Mol entsprechen soll;  $p_0$  ist die Dampfspannung des letzteren, die mit der normalen Dampfspannung praktisch identisch ist,  $p$  ist die Dampfspannung der einzelnen (gleich großen) Tröpfchen. Auf der rechten Seite steht die bei der gleichen Vereinigung zu gewinnende Oberflächenarbeit der Kapillarkräfte ( $M$  Molekulargewicht,  $s$  spezifisches Gewicht,  $\frac{M}{s}$  somit Molekularvolum). Diese Formel wurde schon 1870 von Lord Kelvin gefunden<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. auch R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 27. 509 (1886); W. J. Jones, Ann. d. Physik [4] 41. 441 (1913).

Bei festen Körpern ist die Zerteilungsarbeit meistens nicht bekannt; die Erscheinung aber, daß die Löslichkeit sehr feiner Pulver größer ist als diejenige größerer Kristalle, wurde von G. A. H u l e t t<sup>1)</sup> experimentell nachgewiesen; z. B. zeigte Baryumsulfat, das bis zu Teilchen von ein zehntausendstel Millimeter Durchmesser zerrieben wurde, fast die doppelte Löslichkeit, als der Sättigung mit größeren Kristallen entspricht. Es ist diese Erscheinung besonders für die Theorie der spontanen Kristallisation von Wichtigkeit.

Der Vorgang der Kristallisation erscheint auch bemerkenswert vom molekulartheoretischen Standpunkte aus. Wir haben uns nämlich offenbar vorzustellen, daß zur Entstehung eines Kristalls (z. B. in einer unterkühlten Schmelze oder in einer übersättigten Lösung) eine nicht unbedeutende Anzahl von Molekülen in einem Punkte und zwar in einer zur Bildung des Kristalls geeigneten Konstellation zusammentreffen muß; höchstwahrscheinlich besteht sogar das kleinste überhaupt existenzfähige Kristallindividuum bereits aus einer sehr großen Zahl von Molekülen. Wir erkennen also, daß die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Kristallen sehr klein werden kann, und die Erfahrung lehrt denn auch in Uebereinstimmung damit, daß es in unterkühlten Schmelzen u. dgl. bisweilen sehr langer Zeiträume bedarf, bis es zu einer Bildung von Kristallen kommt, und daß kristallinische Niederschläge u. dgl. aus einer im Verhältnis zur Zahl der kristallisierenden Moleküle stets nur ungeheuer kleinen Zahl von Kristallisationszentren (Kristallisationsflitterchen) bestehen.

Der Umstand, daß es in scheinbar völlig homogenen Schmelzen oder Lösungen zur Bildung von Kristallen an diskreten Punkten kommen kann, ist übrigens zugleich ein Beweis für die Brauchbarkeit der kinetischen Molekulartheorie überhaupt, die es uns allein erklärlich macht, daß infolge besonderer Konstellationen der Molekularbewegungen auch im Inneren scheinbar homogener Flüssigkeiten Verschiedenheiten an räumlich im Verhältnis zu den Molekulardimensionen weit getrennten Orten zur Sichtbarkeit gelangen können.

Nach G. T a m m a n n (Zeitschr. physik. Chem. 25. 441 [1898]) dürfte die Zahl der Punkte, von denen aus die Kristallisation in einer unterkühlten Schmelze beginnt, auch unter günstigen Umständen 1000 pro Minute und Kubikmillimeter kaum übersteigen. Mit zunehmender Unterkühlung nimmt ihre Zahl (sogenannte „Kernzahl“) zunächst zu, um bei stärkerer Unterkühlung abzunehmen und bei sehr starker Unterkühlung praktisch auf Null zu sinken (vgl. auch S. 662).

Die molekulartheoretische Deutung dieses auffallenden Verhaltens scheint folgende zu sein. Je stärker die Unterkühlung ist, um so kleiner wird das kleinste noch existenzfähige Kristallindividuum und um so größer daher die Wahrscheinlichkeit einer zu seiner Bildung geeigneten Konstellation der Molekularbewegung. Andererseits aber nimmt mit abnehmender Temperatur die Lebhaftigkeit der Molekularbewegung ab, wodurch der Eintritt der geeigneten Konstellation erschwert wird, und beim absoluten Nullpunkt selber wird die Bildung eines Kristalls zur Unmöglichkeit. Das Zusammenwirken beider Faktoren führt offenbar zu dem von T a m m a n n beobachteten Ergebnis. — Vgl. hierzu besonders auch K i s t e r, Zeitschr. anorg. Chem. 33. 363 (1903).

**Einfluß der Temperatur und des Druckes auf den chemischen Gleichgewichtszustand.** — 1. Wir haben bisher unsere thermochemische Fundamentalformel

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{U}{RT^2}$$

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 37. 385 (1901). Vgl. auch W. J. Jones und J. R. Partington, Journ. Chem. Soc. London 107. 1019 (1916).

vorwiegend dazu benutzt, um aus der Verschiebung eines chemischen Gleichgewichtszustandes die Wärmetönung zu berechnen, welche mit der Reaktion verbunden ist, bezüglich deren wir den Gleichgewichtszustand untersuchten. Umgekehrt können wir aber natürlich auch aus der Wärmetönung auf den Einfluß der Temperatur schließen und gelangen so zu dem Satze:

Erwärmen wir ein chemisches System bei konstant erhaltenem Volumen, so findet eine Verschiebung des Gleichgewichts nach derjenigen Seite hin statt, nach welcher die Reaktion unter Wärmeabsorption verläuft.

Denn wenn  $U > 0$ , so nimmt  $K$  mit der Temperatur ab, d. h. das Gleichgewicht verschiebt sich mit wachsender Temperatur im Sinne der Reaktionsgleichung von rechts nach links, also in dem Sinne, in welchem die betrachtete Reaktion unter Wärmebindung verläuft.

Die obige Formel beweist den Satz zunächst natürlich nur für solche Systeme, für die sie exakt gilt, nämlich für das Gleichgewicht in Gasen und verdünnten Lösungen. Daß er auch für kondensierte Systeme zutreffend ist, haben wir bereits S. 708 gesehen. Er besitzt aber offenbar allgemeine Gültigkeit; es werden eben stets durch Temperatursteigerung diejenigen chemischen Kräfte, die eine Wärmeentwicklung bedingen, geschwächt, diejenigen, die eine Wärmeabsorption bedingen, dagegen gestärkt, und dieser Umstand ist es, der die allgemeine Gültigkeit obigen Satzes notwendig macht.

Dieser Satz, welcher von van't Hoff als „Principe de l'équilibre mobile“ bezeichnet wurde, erleichtert die Orientierung häufig ungemein; er läßt sofort erkennen, daß z. B. der Druck eines Gases, die Dampfspannung, der Dissoziationsgrad usw. mit der Temperatur zunehmen muß, weil mit der Ausdehnung eines Gases, der Verdampfung, dem Zerfall komplexer Moleküle in einfachere usw. eine Wärmeabsorption verbunden ist. Der Umsatz von Essigsäure und Alkohol zu Wasser und Ester ist von keiner merklichen Wärmeentwicklung (S. 681) begleitet; demgemäß ist der Gleichgewichtszustand zwischen diesen Stoffen von der Temperatur unabhängig (S. 530). Substanzen, die sich unter Wärmeabsorption bilden, wie Ozon, Acetylen, Wasserstoffsperoxyd usw., und bei gewöhnlichen Temperaturen in merklichen Konzentrationen unstabil sind, müssen bei hohen Temperaturen stabiler werden (vgl. auch S. 738).

2. Mit obigem Satze ist vollkommen in Parallele zu stellen ein zweiter, welcher über den Einfluß des Druckes auf einen chemischen Gleichgewichtszustand Aufschluß gibt:

Komprimieren wir ein chemisches System bei konstant erhaltener Temperatur, so findet eine Verschiebung des Gleichgewichts nach derjenigen Seite hin statt, nach welcher die Reaktion mit einer Volumverminderung verknüpft ist.

Für gasförmige Systeme läßt sich dieser Satz leicht aus dem Gesetz der Massenwirkung ableiten (vgl. S. 521); doch gilt er allgemein. Die Lös-

lichkeit eines Salzes in Wasser wird z. B. durch Druck zunehmen, wenn sie mit einer Kontraktion von Lösung + Salz verbunden ist, und umgekehrt abnehmen, wenn das Ausfallen von Salz eine Volumverminderung des Systems hervorbringt<sup>1)</sup> usw. Es werden eben durch Kompression diejenigen chemischen Kräfte gestärkt, die eine Volumverminderung, und diejenigen Kräfte geschwächt, die eine Volumvermehrung bedingen.

Der Einfluß des Druckes auf das Gleichgewicht in einer verdünnten Lösung ergibt sich folgendermaßen. Betrachten wir ein reaktionsfähiges Gemisch, so wird, wenn sich  $d v$  Mole umsetzen, nach S. 727 die Arbeit  $d v R T (\ln K - \ln K_0)$  im System aufgespeichert, wenn  $K$  bzw.  $K_0$  die Gleichgewichtskoeffizienten beim Drucke  $p$  bzw.  $0$  bedeuten; befindet sich andererseits das Reaktionsgemisch unter dem Drucke  $p$ , so wird bei einer Volumänderung  $d v$  die Arbeit  $p d v$  vom System geleistet. Es wird also

$$d A = R T (\ln K - \ln K_0) d v - p d v;$$

diese Gleichung hat aber die Form

$$d A = \mathfrak{R}_1 d w_1 + \mathfrak{R}_2 d w_2 [T \text{ konstant}]$$

und dafür gilt nach S. 27

$$\frac{\partial \mathfrak{R}_1}{\partial w_2} = \frac{\partial \mathfrak{R}_2}{\partial w_1}$$

und somit finden wir für unsern Fall

$$\frac{\partial R T \ln K}{\partial v} = - \frac{\partial p}{\partial v}$$

oder umgeformt

$$R T \frac{\partial \ln K}{\partial p} = - \frac{\partial v}{\partial p} = - V_0;$$

darin bedeutet also  $V_0$  die Volumzunahme, die man beim Fortschritt der Reaktion um soviel Mole beobachtet, wie die  $K$  entsprechende chemische Gleichung verlangt. — Diese Gleichung (in unwesentlich verschiedener Form) hat zuerst P l a n c k (Wied. Ann. 32, 491 [1887]) erhalten.

Angewandt wurde die obenstehende Gleichung von F a n j u n g (Zeitschr. physik. Chem. 14. 673 [1894]), welcher den Einfluß des Druckes auf den Dissoziationszustand schwacher organischer Säuren untersuchte. Zu diesem Zweck bestimmte er mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit die Dissoziationskonstante bei verschiedenen Drucken und fand z. B. für Essigsäure

$$\begin{aligned} p_1 &= 1 \text{ Atm.} & \log K_1 &= 0,254 - 5 \\ p_2 &= 260 \text{ „} & \log K_2 &= 0,305 - 5. \end{aligned}$$

Da sich innerhalb sehr weiter Grenzen  $\ln K$  und  $p$  einander proportional ändern, so wird

$$\frac{d \ln K}{d p} = 2,302 \frac{\log K_2 - \log K_1}{p_2 - p_1}$$

und wir finden

$$V_0 = -0,0821 (273 + 18) 2,302 \frac{0,305 - 0,254}{259} = -0,0108;$$

da wir  $p$  in Atmosphären,  $R$  (= 0,0821) in Literatmosphären gezählt haben, so erhalten wir  $V_0$  in Litern ausgedrückt, d. h. wenn Essigsäure sich elektrolytisch spaltet,

<sup>1)</sup> F. B r a u n, Wied. Ann. 30. 250 (1887); Zeitschr. physik. Chem. 1. 259 (1887).

so haben wir eine Volumabnahme von 10,8 ccm zu erwarten, während wir S. 447 fanden, daß das Molekularvolumen gelöster Essigsäure von 51,1 auf 40,5 sinkt, d. h. eine Volumabnahme von 10,6 ccm stattfinden muß, wenn Essigsäure sich dissoziiert. Die Uebereinstimmung ist so gut, wie nur zu erwarten; eine ähnlich gute Uebereinstimmung fand Fanjng bei den anderen untersuchten Säuren.

3. Man kann mit Le Chatelier<sup>1)</sup> die beiden obigen Sätze in folgendem Prinzip vereinigen: Jede Aenderung eines der Faktoren des Gleichgewichts erzeugt eine Umwandlung im System nach derjenigen Richtung hin, durch welche der betreffende Faktor eine Aenderung im entgegengesetzten Sinne erfährt als dem der ursprünglichen Aenderung; ein Prinzip, das an das mechanische von Aktion und Reaktion erinnert.

**Einfluß ungleichförmigen Druckes.** Bisher war immer vorausgesetzt, daß der äußere (manometrisch gemessene) Druck in allen Teilen des chemischen Systems der gleiche ist. Von Le Chatelier<sup>2)</sup> ist der interessante Fall behandelt worden, daß man eine Flüssigkeit oder einen festen Körper mit einem nicht gasdicht schließenden Stempel komprimiert, so daß die eine Phase des Systems einen ganz anderen Druck haben kann, als die damit in Berührung und im Gleichgewicht befindliche zweite Phase. Die thermodynamische Behandlung auch dieses Falles ist exakt durchzuführen.

Wenn  $d v$  Moleküle eines festen Körpers oder einer Flüssigkeit vom Dampfdruck  $\pi$  isotherm überdestillieren in eine Phase vom Dampfdruck  $\pi_0$ , so wird die Arbeit

$$RT \ln \frac{\pi}{\pi_0} \cdot d v$$

gewonnen; kontrahiert sich gleichzeitig das System, das sich unter dem Drucke  $p$  befindet, um  $d v$ , so wird die äußere Arbeit  $p d v$  zugeführt; somit wird

$$dA = RT \ln \frac{\pi}{\pi_0} d v - p d v,$$

und genau wie oben S. 747 ergibt sich

$$\frac{\partial RT \ln \pi}{\partial v} = - \frac{\partial p}{\partial v}$$

oder

$$\frac{RT}{\pi} \cdot \frac{\partial \pi}{\partial p} = - \frac{\partial v}{\partial p}.$$

Die prozentische Aenderung, welche die Dampfspannung durch äußeren Druck erfährt, beträgt also

$$- \frac{100}{RT} V_0$$

wenn wir unter  $\frac{\partial v}{\partial p} = V_0$  die Volumzunahme verstehen, die der feste oder flüssige Stoff durch Verdampfung eines Mols erfährt, die übrigens natürlich immer negativ

<sup>1)</sup> Équilibres p. 210.

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 9. 335 (1892); vgl. auch die eingehenderen Betrachtungen von E. Riecke, Gött. Nachr. 1894, Nr. 4.

ist. Für Eis ist z. B.  $V_0 = -19,65$  ccm;  $RT = 22\,420$  ccm, wenn wir den Druck  $p$  in Atmosphären zählen. Somit wird  $\frac{d\pi}{\pi}$  pro Atmosphäre Druckerhöhung 0,00088, d. h. der Dampfdruck des Eises vermehrt sich pro Drucksteigerung einer Atmosphäre um 0,088 %. — Diese Vermehrung ist übrigens, wie die obigen Formeln lehren, gleich der Verminderung der Dampfspannung, welche durch einen osmotischen Druck gleicher Größe im Innern einer Flüssigkeit erzeugt werden würde. — Ganz entsprechend läßt sich nachweisen, daß die Löslichkeit eines festen Körpers wächst, wenn er in Berührung mit dem Lösungsmittel etwa durch eine siebartige Vorrichtung komprimiert wird; auch lehrt die Betrachtung des S. 148 Fig. 15 gezeichneten Diagramms sofort, daß der Schmelzpunkt gepreßten Eises (und jedes anderen festen Körpers), das mit der nicht gepreßten Schmelze in Berührung ist, durch äußeren Druck in leicht berechenbarer Weise sinken muß; denn der Schmelzpunkt ist ja auch unter diesen Versuchsbedingungen offenbar derjenige Punkt, wo flüssige und feste Phase gleichen Dampfdruck besitzen.

Bekannt ist der Versuch, daß durch einen Draht, der auf einen Eiszapfen drückt, letzterer durchschnitten werden kann. Auch das Zusammenbacken pulverförmiger feuchter Niederschläge durch starken Druck fällt in die Kategorie der hier betrachteten Erscheinungen.

**Thermodynamisches Potential.** Betrachten wir zwei in Berührung befindliche Phasen, so kann Arbeit geleistet werden, indem eine Phase auf Kosten der anderen wächst; nimmt das Volum um  $d v$  zu, so wird die Arbeit  $p d v$  geleistet, wenn  $p$  den Druck in beiden Phasen bedeutet. Andererseits aber können Bestandteile der ersten Phase zur zweiten oder umgekehrt übertreten, und dies wird für den Uebertritt von  $d v$  Molekülen einer Komponente der ersten Phase die Arbeit  $(\mu_1 - \mu_2) d v$  bedeuten, worin  $\mu_1$  und  $\mu_2$  den betreffenden beiden Phasen und den betreffenden Komponenten eigentümliche Proportionalitätsfaktoren sind. Somit finden wir

$$d A = p d v - \Sigma (\mu_1 - \mu_2) d v [T \text{ konstant}], \quad \dots \quad (1)$$

worin über alle Komponenten zu summieren ist. Das negative Vorzeichen von  $d v$  rührt daher, daß wir unter  $v$  je die Menge der betreffenden Komponenten in der ersten Phase verstehen und diese ja bei der betrachteten Reaktion in  $v - d v$  übergeht.

$(\mu_1 - \mu_2)$  bezeichnet man nach Gibbs als thermodynamische Potentialdifferenz der betreffenden Komponenten;  $\mu_1$  und  $\mu_2$  sind dementsprechend die thermodynamischen Potentiale der Komponenten in beiden Phasen.

Im Gleichgewicht muß nach S. 30 für alle isothermen und mit den Bedingungen des Systems verträglichen Veränderungen

$$\delta A = 0 \quad \dots \quad (2)$$

sein. Erhalten wir das System bei konstantem Volum, so wird

$$\delta A = \Sigma (\mu_1 - \mu_2) \delta v,$$

und da letztere Beziehung unabhängig von dem Betrage der (wenn nur unendlich kleinen) Variationen  $\delta v$  gelten muß, so folgt

$$\mu_1' = \mu_2', \quad \mu_1'' = \mu_2'' \text{ usw.}, \quad \dots \quad (3)$$

d. h. es müssen die thermodynamischen Potentiale jeder beliebigen Komponente gleiche Werte besitzen, damit die beiden Phasen bei konstant erhaltenem Volum und konstant erhaltener Temperatur im Gleichgewichte sich befinden.

**Beispiel.** Aendert eine im Gaszustand oder in verdünnter Lösung befindliche Molekül-gattung ihre Konzentration von  $c$  auf  $c_0$ , so wird dabei die Arbeit  $R T \ln \frac{c}{c_0}$  geleistet; somit erhalten wir für

$$\mu d v = (R T \ln c - A) d v,$$

wenn wir

$$A = R T \ln c_0$$

setzen. Es wird also

$$\mu = R T \ln c - A$$

das thermodynamische Potential der betrachteten Molekül-gattung.

Für zwei koexistierende Phasen muß also im Gleichgewicht für jede Molekül-gattung

$$R T \ln c' - A' = R T \ln c'' - A''$$

oder

$$\frac{c'}{c''} = e^{\frac{A' - A''}{R T}}$$

sein. Da aber der rechtsstehende Ausdruck bei konstanter Temperatur für jede Molekül-gattung konstant ist, so folgt, daß im Gleichgewicht für jede Molekül-gattung ein konstantes Teilungsverhältnis bestehen muß, d. h. es ergibt sich der S. 563 erläuterte Verteilungssatz.

Im Gleichgewicht haben die verschiedenen Aggregatzustände einer Substanz nach obigem gleiches thermodynamisches Potential (keineswegs aber gleiche freie Energie). — Wegen weiterer Anwendungen des thermodynamischen Potentials vgl. die S. 685 ff. erwähnte Literatur; betont sei noch, daß die Theorie des thermodynamischen Potentials natürlich im Grunde auf dasselbe wie die in diesem Buche mitgeteilte thermodynamische Behandlungsweise hinausläuft.

#### IV. Kapitel.

### Thermochemie IV. Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur. — Weitere thermodynamische Anwendungen.

**Beschleunigung chemischer Reaktionen durch Temperatursteigerung.** Während wir in den beiden vorhergehenden Kapiteln den Einfluß der Temperatur auf das chemische Gleichgewicht zu formulieren gesucht haben, wenden wir uns nunmehr wiederum der chemischen Kinetik zu. In dem letzten Kapitel des vorigen Buches lernten wir die Gleichungen kennen, die den Verlauf von bei konstanter Temperatur sich abspielenden Reaktionen zu berechnen gestatten, und es muß daher der Einfluß der Temperatur in den Zahlenwerten der Geschwindigkeitskoeffizienten zum Ausdruck kommen.

Rein empirisch hat sich folgendes Resultat ergeben: alle messenden Versuche haben gelehrt, daß die Geschwindigkeit, mit welcher ein chemisches System seinem Gleichgewichtszustande zustrebt, mit wachsender Temperatur außerordentlich ansteigt; es scheint dies eine allgemeine Erscheinung zu sein, deren Wichtigkeit für den Verlauf der chemischen Umsetzung und deren Bedeutung für die Existenz der sogenannten „stürmischen Reaktionen“ (Verpuffungen, Explosionen) alsbald einleuchten wird.

Als ein Beispiel für jenen Satz seien einige für die Geschwindigkeit, mit welcher unter sonst gleichbleibenden Umständen Rohrzucker bei den danebenstehenden Temperaturen  $t$  invertiert wird (S. 625), erhaltene Zahlen angeführt:

$t$	Inversions- koeffizient
25°	9,67
40	73,4
45	139
50	268
55	491

Eine Temperaturerhöhung von nur etwa 30° genügt bereits, um die Reaktionsgeschwindigkeit auf das Fünfzigfache zu vergrößern, und ähnlich rapide ist ihr Anwachsen in vielen anderen bisher untersuchten Fällen<sup>1)</sup>.

Vom Standpunkte der Molekulartheorie kann man allerdings sich leicht davon Rechenschaft geben, daß in homogenen, gasförmigen oder flüssigen Systemen die Stoffe in um so schnellere Wechselwirkung treten, je höher die Temperatur steigt, weil mit der Temperatur die Lebhaftigkeit der Wärmebewegung und somit auch die Zahl der Zusammenstöße der reagierenden Substanzen zunimmt; allein wenn man bedenkt, daß die Geschwindigkeit der Molekularbewegung in Gasen und aller Wahrscheinlichkeit nach auch in Flüssigkeiten der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional, also bei Zimmertemperatur nur um etwa  $\frac{1}{6}$  % pro Grad ansteigt, so stößt man offenbar auf eine gewisse Schwierigkeit. Wenn man aber die Annahme einführt, daß nur diejenigen Moleküle reagieren, deren Geschwindigkeit einen extrem hohen Mittelwert übersteigt, so wird der gewaltige Temperatureinfluß auch kinetisch verständlich (vgl. S. 667).

Betrachten wir bei gleicher Temperatur verschiedene Systeme, so finden wir die denkbar größten Abstufungen der Reaktionsgeschwindigkeit; während z. B. bei der Neutralisation einer Basis durch eine Säure die Vereinigung der reagierenden Bestandteile so schnell vor sich geht, daß die Reaktionsgeschwindigkeit sich bisher jeder Schätzung entzog, so wirken auf der anderen Seite Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Tem-

<sup>1)</sup> In der Regel bringt eine Temperatursteigerung von 10° eine Verdopplung bis Verdreifachung der Reaktionsgeschwindigkeit mit sich; vgl. darüber die Zusammenstellung bei v a n't H o f f Chem. Dynamik S. 225.



peratur so außerordentlich träge aufeinander ein, daß aus diesem Grunde eine Messung zur Unmöglichkeit wird. Erst Temperatursteigerung im letzteren und Temperaturenniedrigung im ersteren Falle ermöglicht es bisweilen, die Versuchsbedingungen in einer der Beobachtung zugänglichen Weise abzuändern.

**Nichtumkehrbare Zersetzungen.** Der Umstand, daß in chemischen Systemen die Reaktionsgeschwindigkeit sehr häufig ganz außerordentlich klein ist, trotzdem dieselben weit vom Gleichgewichte entfernt sind, besitzt für unsere Kenntnis der chemischen Verbindungen die allergrößte Wichtigkeit. Die große Mehrzahl aller organischen Verbindungen wäre der Forschung verschlossen geblieben, wenn sie mit großer Geschwindigkeit in den stabileren Zustand übergingen. Die vielen polymeren Kohlenwasserstoffe der Formel  $C_nH_n$  könnten in reinem Zustande gleichzeitig nicht existieren, wenn sie sofort in das System, das der größten Stabilität und der Formel  $C_nH_n$  entspricht, übergingen; daß gerade die organische Chemie recht eigentlich das Gebiet der im obigen Sinne instabilen Verbindungen ist, die aber dabei in meßbarer Zeit äußerst langsam oder überhaupt nicht in beständigere Formen übergehen, findet in der Trägheit der Kohlenstoffbindung (S. 334) die Erklärung.

Chemische Systeme, die von der stabilen Form weit entfernt sind, verändern sich häufig bei Temperatursteigerung, wenn diese nämlich der Geschwindigkeit, mit der sie dem Gleichgewichtszustande zustreben, einen hinreichenden Wert erteilt. Man denke an die unzähligen Zersetzungen, Verkohlungen, Verpuffungen usw. organischer Verbindungen beim Erhitzen, an die Verbrennungen vieler Stoffe im Sauerstoff usw. In den meisten dieser Fälle beschleunigt die Erwärmung nur eine Reaktion, sei es eine Zersetzung, sei es eine Verbindung, die nach hinreichend langer Zeit, die freilich häufig z. B. nach vielen Jahrtausenden zählen dürfte, auch von selbst vor sich gegangen wäre. Ist einmal durch Erwärmung die Umwandlung vollzogen, so kann sie natürlich bei Abkühlung nicht wieder rückgängig werden, weil das System sich nach Abkühlung in einem stabileren Zustande befindet wie vorher. Hierdurch erklärt sich die Existenz der vielen nichtumkehrbaren Zersetzungen, die wesentlich von den eigentlichen Dissoziationserscheinungen verschieden sind, sowie diejenige der vielen nur in einem Sinne verlaufenden Reaktionen.

**Anwendung der Thermodynamik.** Obwohl strenggenommen die Lehrsätze der Thermodynamik über die Geschwindigkeit eines Vorgangs nichts zu lehren vermögen, weil letztere außer von der treibenden Kraft noch von Größen, die von der Natur der Reibung sind, abhängt, die aber außerhalb des Bereiches der Thermodynamik liegen, so lassen sich doch wenigstens einige theoretische Schlußfolgerungen aus der Formel, die schon so viele treffliche Dienste leistete,

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{U}{RT^2}$$

auch auf die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur ziehen. Wenn wir uns nämlich der Bedeutung erinnern, welche  $K$  im Sinne der Theorie von Guldberg und Waage besitzt (S. 519) und wonach diese Größe gleich dem Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten der beiden entgegengesetzten Reaktionen ist, deren Differenz die totale Reaktionsgeschwindigkeit bedingt.

$$K = \frac{k}{k'}$$

so gelangen wir zunächst zu dem Resultate, daß in dem Falle, wo  $U = 0$ ,  $K$  also von der Temperatur unabhängig ist,  $k$  und  $k'$  die gleiche Temperaturfunktion darstellen. Es wächst also z. B. die Geschwindigkeit, mit welcher Alkohol und Essigsäure zusammentreten, um Ester und Wasser zu bilden, in genau der gleichen Weise wie die Geschwindigkeit, mit welcher Ester und Wasser zusammentreten, um Alkohol und Essigsäure zu bilden.

Die Gleichung

$$\frac{d \ln \frac{k}{k'}}{dT} = \frac{U}{RT^2}$$

können wir in die beiden allgemeineren

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2} + B$$

$$\frac{d \ln k'}{dT} = \frac{A'}{T^2} + B$$

auflösen, worin  $A' - A = \frac{U}{R}$  ist und  $B$  eine beliebige Temperaturfunktion sein kann. Van't Hoff<sup>1)</sup> findet aber, daß in vielen Fällen

$$B = 0$$

ist, indem häufig der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient  $k$  sich nach der Gleichung

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2}$$

oder integriert

$$\ln k = -\frac{A}{T} + C,$$

worin  $C$  eine Konstante (keine Temperaturfunktion) bedeutet, bei passender Wahl der Werte von  $A$  und  $C$  mit gutem Anschluß an die Beobachtungen berechnen läßt. Der Ausdruck ähnelt den Interpolationsformeln, deren man sich zur Darstellung der Dampfspannungskurve bedient, wie überhaupt das riesige Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit an die Zunahme der Dampftension mit der Temperatur erinnert.

<sup>1)</sup> Études p. 114.

Nimmt man  $U$  nicht konstant, sondern mit der Temperatur veränderlich an, so kann der obige Ausdruck passend ergänzt werden

$$\ln k = -\frac{A}{T} + C + DT;$$

bei hohen Temperaturen verschwindet der Einfluß des ersten Gliedes auf der rechten Seite der Gleichung immer mehr und derjenige des letzten Gliedes steigt an.

Da das chemische Gleichgewicht sich aperiodisch herstellt, so folgt, daß es sich hier um einen Vorgang handelt, ähnlich wie die Bewegung eines materiellen Punktes mit sehr großer Reibung (S. 15) oder wie die Verschiebung der Ionen im Lösungsmittel (S. 419) oder wie die Diffusion gelöster Stoffe (S. 427). In allen diesen Fällen ist die Geschwindigkeit des Vorganges in jedem Augenblick der wirkenden Kraft direkt und dem Reibungswiderstand umgekehrt proportional; wir kommen also zu dem Resultate, daß auch für den chemischen Umsatz eine Gleichung der Form

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{chemische Kraft}}{\text{chemischer Widerstand}}$$

gelten muß, die ein Analogon zum Ohm'schen Gesetze bildet. Die „chemische Kraft“ in jedem Augenblick ließe sich aus der Aenderung der freien Energie berechnen; über den „chemischen Widerstand“ wissen wir noch wenig, aber es ist nicht ausgeschlossen, daß man ihn für sich allein direkt bestimmen könnte. Dann wäre das Problem der Berechnung chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten in absolutem Maße in analoger Weise gelöst, wie wir S. 429 die Diffusionsgeschwindigkeit von Elektrolyten in absolutem Maße berechnen konnten. Nur über eine, vielleicht bedeutungsvolle Regel verfügen wir, die bereits 1861 von J. u. L. Thomson (vgl. dazu Bjerrum, Ber. deutsch. chem. Ges. 42. 4975 [1909]) aufgestellt wurde; hiernach haben Reaktionen, die mit kleiner Wärmetönung verlaufen, im allgemeinen eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit, so daß die entwickelte Wärme also ein Minimum wird; diese Regel erklärt, daß Verbindungen sich um so leichter bilden (in der Regel, keineswegs immer!), je instabiler sie sind, wofür die organische Chemie viele Beispiele liefert. Doch sind diese Verhältnisse noch wenig geklärt und es ist nicht statthaft, wie neuerdings geschehen, hier von einem „Stufengesetz“ sprechen zu wollen.

Es steht zu hoffen, daß die Quantentheorie auch auf diese Erscheinungen neues Licht werfen wird; qualitativ wird zunächst verständlich, daß eine Reaktion mit sehr großer Wärmeabsorption nur langsam verlaufen kann, weil das zerfallende Molekül nur schwierig sein zum Zerfall erforderliches Energiequantum erhält (vgl. S. 667). Wenn man nun die unter großer Wärmeentwicklung verlaufenden und im Sinne der Regel von Thomson bei tieferen Temperaturen langsam sich abspielenden Prozesse (z. B.  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ ) näher betrachtet, so wird man fast stets finden, daß dieselben mit stark endothermischen Reaktionen (im obigen Beispiel der Aufspaltung des äußerst stabilen  $\text{O}_2$ -Moleküls) gekoppelt sind, womit ihr langsamer Verlauf verständlich wird. Wenn ich also auch glaube, damit die Regel von Thomson und somit auch den richtigen Teil des sogenannten „Stufengesetzes“ erklärt zu haben, so scheinen andererseits, wie ebenfalls S. 667 dargelegt, der quantitativen Anwendung der Quantentheorie sehr große Hindernisse im Wege zu stehen; die hier vorhandenen Unstimmigkeiten sind so gewaltig, daß M. Polanyi (Zeitschr. f. Physik 3. 31 [1920]) angesichts des Umstandes, daß Moleküle offenbar dissoziieren, ohne daß ihnen die erforderliche Energie durch Stoß oder Wärmestrahlung zugeführt wird, die Vermutung äußert, daß bei chemischen Prozessen eine uns unbekanntes Energieübertragung mitspielen könnte.

Nach allen bisherigen Erfahrungen nimmt ferner der chemische Widerstand mit sinkender Temperatur stark zu, um wahrscheinlich beim absoluten Nullpunkt (im Einklang mit den kinetischen Anschauungen) unendlich groß zu werden. Es würde

hiernach beim absoluten Nullpunkt also jede Reaktionsfähigkeit aufhören, weil daselbst der Nenner obigen Bruches unendlich wird.

Die Reaktionsgeschwindigkeit heterogener Systeme wird bei der Umwandlungstemperatur (S. 709) Null, weil daselbst Gleichgewicht vorhanden, d. h. die chemische Kraft Null ist; mit sinkender Temperatur muß sie anfänglich immer größere Werte annehmen, weil der Zähler obigen Bruches, die chemische Kraft, mit der Entfernung von der Gleichgewichtstemperatur wächst. Bei hinreichend starker Temperaturerniedrigung hingegen muß sie wieder abnehmen, weil, wie oben bemerkt, dann der Nenner obigen Bruches ungeheuer ansteigt. Beispiele für ein solches Verhalten zeigen die S. 662 mitgeteilten Versuche über Kristallisationsgeschwindigkeit und ferner die Versuche von E. Cohen über Umwandlungsgeschwindigkeit (Zeitschr. f. Elektrochemie 6. 85 [1899]).

**Explosionen und Entflammungen.** Die Größe des Temperatureinflusses auf die Geschwindigkeit des chemischen Umsatzes gibt uns zunächst die Regel an die Hand, daß man bei messender Verfolgung eines Reaktionsverlaufes dafür sorgen muß, das System auf einer konstanten und genau bestimmbareren Temperatur zu erhalten, was man am einfachsten dadurch erreicht, daß man das System in einen Thermostaten bringt.

Häufig ist es aber wegen der mit dem chemischen Umsatze verbundenen Wärmetönung überhaupt nicht möglich, eine Erwärmung oder Abkühlung zu vermeiden, wenn nämlich der Umsatz mit zu großer Geschwindigkeit vor sich geht, als daß ein Temperatureausgleich mit der Umgebung erfolgen kann; die messende Verfolgung eines solchen Vorganges bietet also sehr erhebliche Schwierigkeiten.

Betrachten wir zunächst den Fall, daß die Reaktion in dem Sinne verläuft, welcher mit einer *Entwicklung* von Wärme verbunden ist; infolge des Fortschrittes der Reaktion erfolgt eine Temperaturerhöhung, welche ihre Geschwindigkeit vergrößert. Diese vermehrte Geschwindigkeit hat aber wiederum einen schnelleren Umsatz und demgemäß eine vermehrte Wärmeentwicklung zur Folge, welche ihrerseits wiederum auf den Umsatz fördernd zurückwirkt; man erkennt so, wie es unter geeigneten Umständen zu einem außerordentlich beschleunigten Reaktionsverlaufe kommen kann. Hieraus erklären sich die *stürmischen Reaktionen*; man wird stets finden, daß diese mit einer Wärmeentwicklung verknüpft sind.

Bei vielen Systemen ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur sehr gering oder überhaupt von keinem wahrnehmbaren Betrage; in diesem Falle vermag das soeben beschriebene Phänomen der gegenseitigen Beschleunigung von Reaktionsgeschwindigkeit und Wärmeentwicklung nicht zur Geltung zu gelangen, weil die minimale entwickelte Wärme zur Umgebung abgeleitet wird, bevor eine merkliche Temperaturerhöhung erfolgt ist. Dies ist z. B. der Fall beim Knallgase; eine gegenseitige Einwirkung und eine dementsprechende Wärmeentwicklung findet sicherlich zwischen Sauerstoff und Wasserstoff unter allen Umständen statt; aber weil jene bei gewöhnlicher Temperatur mit der allergrößten Langsamkeit vor sich geht, kann diese keinen wahrnehmbaren Betrag erreichen, und demgemäß bleibt auch die Erhöhung der Temperatur des Knallgas-

gemisches über die der Umgebung unmeßbar klein. Anders wird es bei 530 bis 600°; hier besitzt die Reaktionsgeschwindigkeit bereits eine genügende Größe, um zu einer lebhaften Wärmeentwicklung zu führen, welche die Vereinigung der beiden Gase außerordentlich beschleunigt; hier erfolgt also eine Entflammung oder Verpuffung des Systems.

Es ist nun aber keineswegs nötig, das ganze System auf eine Temperatur zu bringen, bei welcher die Reaktionsgeschwindigkeit von hinreichendem Betrage ist, sondern es genügt zur Entzündung bereits eine lokale Erwärmung von gewisser Größe, wie sie etwa durch einen elektrischen Funken erzeugt wird. Betrachten wir der Einfachheit willen wieder ein homogenes System, etwa ein Knallgasgemisch, so wird in jedem Falle in dem Punkte, welcher auf eine höhere Temperatur gebracht ist, die Einwirkung der beiden Gase schneller vor sich gehen und demgemäß die Temperatur des Punktes steigen. Es kann nun aber zweierlei passieren: entweder wird die entwickelte Wärme aus der Umgebung des Punktes rascher durch Strahlung und Leitung entfernt, als neue erzeugt, und dann findet nach kurzer Zeit ein Sinken der Temperatur statt, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit alsbald wieder auf eine minimale Größe fällt, oder aber die Wärmeentwicklung in dem betrachteten Punkte ist groß genug, um auch die Umgebung bis zu einer Temperatur heftiger Einwirkung zu erhitzen; dann wird sich mit der hohen Temperatur die rapide Einwirkung der Gase im ganzen Systeme verbreiten, und es findet eine Entflammung statt, die zu einer fast vollständigen Verbindung der reaktionsfähigen Gase des Systems führt. Die Temperatur, bis zu welcher ein Punkt des Systems erhitzt werden muß, um die Verpuffung einzuleiten, nennt man die „Entzündungstemperatur“; ihr Wert ist, wie aus dem Vorangegangenen ersichtlich, durch eine große Anzahl Faktoren bedingt, wie Reaktionswärme, thermische Leitfähigkeit und Diffusionsvermögen der Gase, Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur, und außerdem wird sie sich mit der Temperatur der Umgebung und dem Drucke des Systems ändern<sup>1)</sup>. Die Entzündungstemperatur ist somit ziemlich sekundärer Natur; keineswegs aber darf man sie, wie aus obigem klar ersichtlich, als die Temperatur ansprechen, wo die gegenseitige Einwirkung der Gase erst beginnt; dies wäre etwa ebenso verkehrt, wie wenn man die Siedetemperatur als den Punkt ansprechen wollte, wo die Verdampfung ihren Anfang nimmt. Die ganz entsprechenden Betrachtungen sind auch auf Explosionsvorgänge in heterogenen Systemen, wie die Entzündung des Schießpulvers u. dgl., zu übertragen.

Ganz anders liegen die Verhältnisse in dem Falle, in welchem mit dem Fortschreiten der Reaktion eine Absorption von Wärme, also eine Abkühlung verbunden ist; hier sinkt die Temperatur während des Reaktionsverlaufs und der chemische Umsatz verlangsamt sich um so stärker, je schneller er vor sich geht. Das Phänomen der vom chemischen Umsatze

<sup>1)</sup> In der Tat fanden V. Meyer und Freyer, daß auf diesem Wege eine scharfe Bestimmung der Explosionstemperatur nicht ausführbar zu sein scheint; Ber. deutsch. chem. Ges. 25. 622 (1892); eine andere, von diesen Fehlerquellen befreite Methode werden wir weiter unten besprechen.

selber erzeugten Verlangsamung beobachtet man u. a. bei der Verdampfung, mit welchem Vorgange eine starke Absorption von Wärme verbunden ist; infolge der hierdurch erzeugten Abkühlung sinkt dann der Dampfdruck rapide. Der Umstand, daß Schießpulver ein explosiver Körper ist, feste Kohlensäure aber z. B. nicht, trotzdem beide einer gleichen Reaktion, nämlich Verwandlung in gasförmige Produkte, fähig sind, erklärt sich eben daraus, daß die einmal eingeleitete Reaktion im ersten Fall infolge der heftigen Wärmeentwicklung sich schnell fortpflanzt und selber beschleunigt, im zweiten hingegen sich selber durch Abkühlung alsbald fast zum völligen Stillstande bringt.

**Reaktionsfähigkeit der Gase.** Die im vorstehenden Abschnitt angedeuteten Betrachtungen wollen wir für gasförmige Systeme in einigen Punkten weiter ausführen. Es ist sehr auffallend, daß viele Gase, die miteinander unter sehr heftiger Wärmeentwicklung Verbindungen zu liefern imstande sind, wie Sauerstoff und Wasserstoff, Kohlenoxyd und Chlor, bei gewöhnlicher Temperatur so außerordentlich träge dem Gleichgewichtszustande, welcher in einer fast völligen Vereinigung besteht, sich nähern, daß man sie für chemisch indifferent ansehen darf. Es kann aber, wie wiederholt betont, keinem Zweifel unterworfen sein, daß auch bei gewöhnlicher Temperatur eine Einwirkung stattfindet, daß aber die Reaktionsgeschwindigkeit hier nur sehr gering ist und daß der im Verlaufe von Jahren erfolgende Umsatz einen viel kleineren Betrag ausmacht, als er ihn einige Hunderte von Graden höher in Bruchteilen einer Sekunde erreicht; wir haben hierin eben weiter nichts als ein neues Beispiel für den gewaltigen Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu erblicken.

Man kann von der Erscheinung, daß durch Abkühlung die gegenseitige Einwirkung von Gasen zu einem fast völligen Stillstand gebracht werden kann, Gebrauch machen, um zu einem Einblick in den Gleichgewichtszustand bei hoher Temperatur zu gelangen; dies Mittel hat zuerst *D e v i l l e* (1863) bei Konstruktion seiner *k a l t w a r m e n R ö h r e* in Anwendung gebracht, mittels welchen Apparates er den Zerfall des Kohlendioxyds, der schwefligen Säure und des Chlorwasserstoffs nachzuweisen vermochte; indem diese Gase durch ein weißglühendes Porzellanrohr geleitet wurden, in dessen Achse sich ein von kaltem Wasser durchströmtes Silberrohr befand, wurden die durch die hohe Temperatur erzeugten Dissoziationsprodukte, sobald sie von der Wand nach dem Inneren der Röhre diffundierten, plötzlich durch das Silberrohr abgekühlt und so wenigstens teilweise ihr Zusammentritt zur ursprünglichen Verbindung verhindert.

In gleicher Weise ist die dissoziierende Wirkung starker elektrischer Funken aufzufassen; ein Teil des Gases wird auf eine sehr hohe Temperatur und dadurch zu einem mehr oder weniger weitgehenden Zerfall gebracht; die Abkühlung geht zu schnell vor sich, als daß eine völlige Wiedervereinigung der durch Diffusion alsbald teilweise voneinander getrennten Zerstellungsprodukte erfolgen könnte. Man kann daher, wie *A. W. H o f*

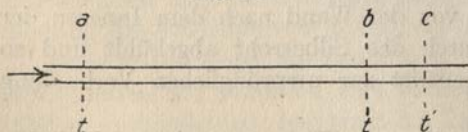
mann<sup>1)</sup> fand, die Dissoziation der Kohlensäure und des Wasserdampfes sehr einfach in der Weise demonstrieren, daß man die Gase durch ein Glasrohr leitet, in welchem eine von einem kräftigen Induktionsapparate erzeugte und durch Zuschalten von Leydener Flaschen verstärkte Funkenstrecke sich befindet. Natürlich kann der Zerfall nicht eine gewisse Grenze übersteigen, weil anderenfalls explosive Wiedervereinigung der durch den Zerfall gebildeten Gase eintritt; so beobachteten Hoffmann und Buff (1860), daß unter passend gewählten Verhältnissen ein in einem Eudiometer abgeschlossenes Kohlensäurevolum durch einen konstant erhaltenen Funkenstrom alternierend teilweise in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerlegt und wieder zur schwachen Verpuffung gebracht werden kann. Die Zerlegung geht hier eben nur so weit vor sich, bis das Gasgemisch explosionsfähig wird und unter Entzündung Wiedervereinigung der Zeretzungsprodukte eintritt, worauf das alte Spiel von neuem beginnt.

**Bestimmung chemischer Gleichgewichte in gasförmigen Systemen bei hohen Temperaturen.** Der Umstand, daß in gasförmigen Systemen sich das Gleichgewicht bei niederen Temperaturen meistens sehr langsam einstellt und außerdem, wie im Falle der Dissoziation des Wasserdampfes, bei niederen Temperaturen häufig so sehr nach der einen Seite zu verschoben ist, daß auch bei richtiger Einstellung des Gleichgewichts die Ermittlung desselben untunlich wäre, zwingt den Experimentator, das Gebiet der hohen Temperaturen aufzusuchen.

Zu einer vorläufigen Orientierung genügen häufig die S. 293 besprochenen Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichts bei hohen Temperaturen; bei Reaktionen, die unter Volumveränderung verlaufen, führt eine manometrische Messung zum Ziel, und zwar ist, wie neuerdings Bodenstein<sup>2)</sup> u. a. gezeigt haben, diese Methode mit großer Genauigkeit auf ziemlich hohe Temperaturen anwendbar. Zu Messungen bei sehr hohen Temperaturen hat Verfasser in den letzten Jahren im Verein mit seinen Schülern eine Reihe Methoden ausgearbeitet, die im nachfolgenden näher beschrieben seien:

1. **Durchströmungsmethode.** Die oben erwähnte Methode von Deville kann leicht in eine Form gebracht werden, welche sie zu quantitativen Bestimmungen geeignet macht, indem man nämlich das zu untersuchende Gasgemisch durch einen auf konstanter hoher Temperatur erhaltenen Raum hindurchleitet und dann analysiert. Doch sind dabei gewisse Vorsichtsmaßregeln zu beachten.

Fig. 52.



Am einfachsten betrachten wir zunächst die in Fig. 52 erläuterte Versuchsanordnung; durch ein langes Rohr ströme das zu untersuchende

<sup>1)</sup> Sitzungsber. der Berl. Akad. 1889, S. 183. Ber. deutsch. chem. Ges. 23. 3303 (1890).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 1910, S. 961.

Gasgemisch hindurch. Zwischen den Punkten  $a$  und  $b$  herrsche die Temperatur  $t$ , bei der das Gleichgewicht untersucht werden soll; von  $b$  bis  $c$  falle die Temperatur, und zwar möglichst rasch, ab; es sei beim Punkte  $c$  die Temperatur  $t'$  bereits so weit gesunken, daß die Reaktionsgeschwindigkeit einen praktisch verschwindenden Betrag erreicht hat. Offenbar müssen folgende beide Bedingungen erreicht sein, damit das austretende Gasgemisch eine der Gleichgewichtstemperatur entsprechende Zusammensetzung besitzt: erstens muß die Strecke  $ab$  hinreichend lang sein, damit das Gas Zeit hat, sich ins Gleichgewicht zu setzen, und zweitens muß die Abkühlungsperiode von  $b$  bis  $c$  hinreichend kurz sein, damit das Gleichgewicht sich nicht wieder verschiebt.

Die erste Bedingung läßt sich theoretisch stets dadurch beliebig gut realisieren, daß man die Strecke  $ab$  hinreichend groß wählt; praktisch erzielt man dies natürlich am einfachsten dadurch, daß man das Rohr zwischen  $a$  und  $b$  gefäßförmig erweitert. Man kann zuweilen auch dadurch sich helfen, daß man zwischen  $a$  und  $b$  eine katalytisch wirkende Substanz bringt, wie es zuerst von K n i e t s c h<sup>1)</sup> bei seiner Arbeit über die Bildung von Schwefeltrioxyd geschehen ist. Die Frage, ob die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Temperatur  $t$  nicht gar zu klein ist, wird sich experimentell übrigens in allen Fällen leicht dadurch entscheiden lassen, daß man Gemische durch das Rohr hindurchsendet, die einmal nach der einen, das andere Mal nach der anderen Seite hin vom Gleichgewichte abweichen.

Die zweite Bedingung wird sich dadurch am besten erfüllen lassen, daß man das Stück  $bc$  in Gestalt einer engen Kapillare wählt, um möglichst große Gasgeschwindigkeiten zu erzielen und ferner das Wärmegefälle möglichst groß zu machen. Freilich kommt man hier wegen der Wärmeleitfähigkeit des Materials des Rohres nicht über eine gewisse Grenze und man kann keineswegs schließen, daß, wenn das austretende Gasgemisch eine von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängige Zusammensetzung besitzt, notwendig diese Fehlerquelle vermieden sei. Es geht dies schon einfach aus der Tatsache hervor, daß keineswegs eine unendlich hohe Durchströmungsgeschwindigkeit ein unendlich rasches Wärmegefälle zur Folge hat. Selbstverständlich müssen katalytisch wirkende Stoffe in dem Stück  $bc$  möglichst vermieden werden.

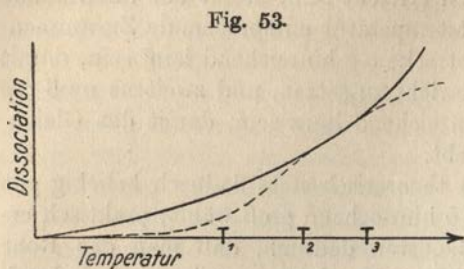
Prinzipiell wichtig scheint die Bemerkung, daß bei hoher Temperatur und entsprechend sehr großer Reaktionsgeschwindigkeit zwar im Raume  $ab$  das Gleichgewicht sich sicher herstellt, aber ebenso sicher sich im Raume  $bc$  verschiebt. Die austretenden Gase haben dann zwar die gleiche Zusammensetzung, gleichgültig, ob sie vorher in der einen oder anderen Richtung vom Gleichgewicht abwichen, können aber trotzdem weit vom Gleichgewicht liegende Werte liefern.

Nachstehende Kurvenzeichnung (Fig. 53) wird zur Verdeutlichung der obwaltenden Verhältnisse beitragen; die ausgezogene Kurve möge die Gleichgewichtskurve (bei Wasserdampf z. B. die durch Dissoziation gebildete Menge Knallgas) repräsentieren, während die punktierte Kurve

<sup>1)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 34. 4069 (1901).



die beobachteten Zahlen darstellen möge. Im allgemeinen wird man infolge der obigen Fehlerquellen zu kleine Ausbeuten erhalten. Wenn aber nur die Länge  $ab$  groß gegen  $bc$  ist, wird es immer ein Gebiet geben müssen, wo man die richtigen Zahlen erhält. Aufgabe des Experimentators ist es also, das Temperaturgebiet von  $T_2$  bis  $T_3$  ausfindig



zu machen, welches sich offenbar nach links um so weiter ausdehnen wird, je größer  $ab$  gewählt wird, und nach rechts, je rascher die Abkühlung erfolgt. Eine sehr wichtige Kontrolle dafür, daß man in diesem Gebiete sich befindet, besteht darin, daß in diesem Gebiete die Tangente der beobachteten Kurve mit derjenigen der Gleichgewichtskurve zusammenfällt, und da die letztere aus der Wärmetönung des Prozesses sich in den meisten Fällen theoretisch wird berechnen lassen, so besitzen wir ein sehr zuverlässiges Kriterium dafür, ob die beobachteten Werte innerhalb eines gewissen Intervalles mit den wahren Werten des Gleichgewichts zusammenfallen.

Bei niederen Temperaturen, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit zwar meßbar, aber noch zu klein ist, um Einstellung des Gleichgewichts zu erzielen, also etwa im Gebiete von  $T_1$  (Fig. 53), kann man, von beiden Seiten des Gleichgewichts ausgehend, die Geschwindigkeiten ermitteln, mit denen dasselbe erreicht wird, und durch Berechnung oder graphische Interpolation derjenigen Konzentration, bei der die Geschwindigkeit gleich Null wird, das Gleichgewicht berechnen (J. S a n d)<sup>1)</sup>.

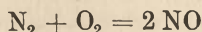
Anwendungen dieser Prinzipien siehe bei Nernst, Bildung von Stickoxyd (Zeitschr. anorg. Chem. 49. 213 [1906]); Nernst und v. Wartenberg, Dissoziation von Wasserdampf und Kohlensäure (Zeitschr. physik. Chem. 56. 513 [1906]). Vgl. ferner die S. 741 besprochene Arbeit von F. Jost.

2. Explosionsmethode. Genau dieselben Betrachtungen sind auf eine scheinbar sehr verschiedene Versuchsanordnung anwendbar. Geradeso wie bei der Durchströmungsmethode das Gasgemisch auf eine hohe Temperatur gebracht und dann rasch abgekühlt wird, liegt die Sache auch bei der Explosion eines Gasgemisches. Da in diesem Falle das Gemisch nur sehr kurze Zeiten auf hoher Temperatur erhalten wird, so ist diese Methode nur in Gebieten hoher Reaktionsgeschwindigkeiten, d. h. bei so hohen Temperaturen anwendbar, bei welchen die vorher beschriebene Methode gänzlich versagen würde. Meistens allerdings verschiebt sich das Gleichgewicht in der Abkühlungsperiode; so beobachtet man bei der Explosion von Knallgas im Eudiometer quantitative Wasserbildung, obwohl bei der Maximaltemperatur der Explosion ziemlich starke Dissoziation vorhanden ist; aus dem gleichen Grunde sind die Versuche, die von verschiedenen

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 50. 465 (1904).

Autoren<sup>1)</sup> über die Verteilung von Sauerstoff zwischen Wasserstoff und Kohlenoxyd oder von Wasserstoff zwischen Sauerstoff und Chlor angestellt sind, für die Berechnung von Gleichgewichten nicht brauchbar, weil man nicht weiß, welchen Temperaturen die Konzentrationsverhältnisse entsprechen, die sich nach der Verbrennung im Eudiometer vorfinden.

Aus den Mengen von Stickoxyden, die sich bei der Explosion von Knallgas mit beigemischter atmosphärischer Luft bilden, ließ sich jedoch durch Benutzung der oben dargelegten Prinzipien das Gleichgewicht der Reaktion (vgl. S. 739)



bei den absoluten Temperaturen von 2600 bis 2700°, wie es scheint, ziemlich sicher ermitteln.

3. **Ableitung chemischer Gleichgewichte aus dem Maximaldruck der Explosion.** Der Maximaldruck der Explosion läßt sich (S. 53) recht genau ermitteln, und da mit der Einstellung des Gleichgewichts die Wärmeentwicklung und damit indirekt der Maximaldruck geändert wird, so gestattet er einen Rückschluß auf das Gleichgewicht; außerdem wird der Maximaldruck natürlich auch noch direkt in den Fällen mit einer Verschiebung des Gleichgewichts sich ändern, in welchen mit letzterer eine Änderung der Molekülzahl verknüpft ist. Diese sehr wichtige Methode, die zuerst vom Verfasser angewandt wurde<sup>2)</sup>, ist in neuerer Zeit durch seine Mitarbeiter Pier, Bjerrum und Siegel (S. 53) vervollkommenet.

4. **Methode des erhitzten Katalysators.** Bei Temperaturen, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit im Gasraum noch gering ist, an der Oberfläche eines Katalysators aber groß wird, genügt es offenbar, lediglich den Katalysator auf hohe Temperatur zu bringen. Diese Methode, die vom Verfasser angegeben und von Langmuir<sup>3)</sup> ausgearbeitet wurde, nimmt eine überaus einfache Form an, wenn man den Katalysator, z. B. einen Platindraht, elektrisch erhitzt. In einer Atmosphäre von Wasserdampf stellt sich dann nach kurzer Zeit diejenige Knallgaskonzentration ein, welche der Temperatur des glühenden Platindrahtes entspricht, welche letztere am einfachsten aus dem galvanischen Widerstande des Drahtes ermittelt wird.

5. **Methode der halbdurchlässigen Wände.** Eine sehr genaue Methode kann, wie zuerst Löwenstein<sup>4)</sup> gezeigt hat, durch Benutzung einer für eine einzige Komponente des Gleichgewichtsgemisches durchlässigen Membran gewonnen werden. Derartige Mem-

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Bunsen, Lieb. Ann. 85. 137 (1853); Horstmann, ibid. 190. 228 (1878); Bötsch, ibid. 210. 207 (1881); Schlegel, ibid. 226. 133 (1884); Hautefeuille und Margottet, Ann. chim. phys. [6] 20. 416 (1890) u. a.

<sup>2)</sup> Nernst, Zeitschr. anorg. Chem. 45. 130 (1905).

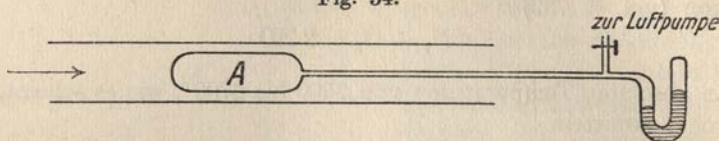
<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. soc. 28. 1357 (1906).

<sup>4)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 54. 707 (1906); vgl. ferner v. Wartenberg, Verhandl. d. Physik. Ges. 8. 97 (1906) und besonders G. Preuners Arbeiten über die Dissoziation des Schwefelwasserstoffs. Zeitschr. anorg. Chem. 55. 279 (1907) Preuner und W. Schupp, Zeitschr. physik. Chem. 68. 157 (1910).

branen besitzt man zurzeit allerdings nur für Wasserstoff und zwar in Gestalt von Gefäßen aus Palladium, Platin oder Iridium.

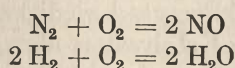
Die Versuchsanordnung, etwa zur Bestimmung der Dissoziation des Wasserdampfes, wird am einfachsten aus Fig. 54 klar werden; *A* ist ein je nach der Versuchstemperatur aus Palladium, Platin oder Iridium gefertigtes Gefäß, welches sich im Innern eines elektrischen Ofens befindet. Das Gefäß kommuniziert durch eine Kapillare mit einer Queck-

Fig. 54.

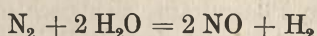


silberluftpumpe und einem Manometer. Nachdem dasselbe evakuiert und durch einen Hahn abgeschlossen ist, wird Wasserdampf vorbeigeleitet, worauf sich im Innern des Gefäßes alsbald derjenige Wasserstoffdruck herstellt, welcher der Dissoziation des Wasserdampfes bei der Temperatur des Ofens entspricht.

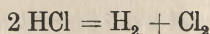
6. Berechnung eines neuen Gleichgewichts aus anderweitigen Gleichgewichtsmessungen. Diese Methode ist vielfacher Anwendungen fähig und sehr geeignet, die Zahl der bekannten Gleichgewichte zu vergrößern. Ein einfaches Beispiel möge ihr Prinzip illustrieren. Nachdem von meinen Mitarbeitern und mir das Gleichgewicht der beiden Reaktionen



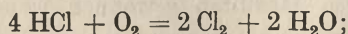
ermittelt war, ließ sich auch die Einwirkung des Stickstoffs auf Wasserdampf bei hohen Temperaturen im Sinne der Gleichung



berechnen; von Tower<sup>1)</sup> wurde auf meine Veranlassung das Ergebnis der Rechnung geprüft und bestätigt. — Die Dissoziation des Chlorwasserstoffs



ist nach mehreren Methoden bekannt; ebenso das Gleichgewicht des Deakonprozesses



durch Kombination der beiden letzten Gleichungen ergibt sich die Dissoziation des Wasserdampfes<sup>2)</sup>. — Wie die Rechnung im speziellen Falle zu führen ist, werden wir weiter unten S. 763 am Beispiele des Wassergasgleichgewichts erkennen.

7. Elektromotorische Kraft. Helmholtz zeigte, wie

<sup>1)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 28. 2946 (1905).

<sup>2)</sup> Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. 15. 687 (1909).

im Kapitel Elektrochemie noch näher erläutert werden wird, bereits 1889, daß sich die Dissoziation des Wassers aus der elektromotorischen Kraft der Polarisierung theoretisch berechnen läßt, doch kann man gerade in diesem Falle die elektromotorische Gegenkraft der reversiblen Wasserzersetzung nicht direkt bestimmen. In anderen Fällen erwies sich die Methode jedoch anwendbar; z. B. kann man aus der elektromotorischen Kraft der Chlornallgaskette und der HCl-Dampfspannung der benutzten Salzsäurelösung die Dissoziation der Salzsäure bei gewöhnlichen Temperaturen und dann mit Hilfe der von Pier (S. 53) bis zu sehr hohen Temperaturen gemessenen Molekularwärmen der reagierenden Gase auch die Dissoziation bei sehr hohen Temperaturen ermitteln (vgl. die oben zitierte Arbeit des Verfassers). Auch die Dissoziation des Wasserdampfes ließ sich (vgl. Kapitel Elektrochemie) auf Umwegen nach der gleichen Methode bei Zimmertemperatur ermitteln.

8. Wärmeleitung. Diese von mir angegebene Methode ist bereits S. 408 nebst den betreffenden Anwendungen besprochen worden.

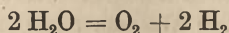
**Dissoziation des Wasserdampfes und der Kohlensäure.** Die im vorstehenden Abschnitte beschriebenen Methoden sind unter anderem zur Bestimmung der Dissoziationen von Wasserdampf und Kohlensäure benutzt worden, welche Größen in mehrfacher Hinsicht von allgemeiner Wichtigkeit sind.

In folgender Tabelle befinden sich die erhaltenen Resultate;  $x$  ist der Dissoziationsgrad des Wasserdampfes bei Atmosphärendruck; in der vorletzten Spalte bezieht sich die Zahl auf die Numerierung der im vorstehenden Abschnitt beschriebenen Methoden. Die Seitenzahl neben dem Namen des Autors in der letzten Spalte gibt an, wo das betreffende Literaturzitat zu finden ist.

Dissoziation von Wasserdampf.

$T$	100 $x$ beob.	100 $x$ ber.	Methode	Beobachter
290	0,46–0,48. $10^{-25}$	0,466. $10^{-25}$	7	Lewis, Brönsted
700	7,6. $10^{-9}$	5,4. $10^{-9}$	6	(S. 762)
1300	0,0027	0,0029	4	Langmuir (S. 761)
1397	0,0078	0,0085	1	Nernst u. v. Wartenberg (S. 760)
1480	0,0189	0,0186	1	„ „
1500	0,0197	0,0221	4	Langmuir
1561	0,034	0,0369	1	Nernst u. v. Wartenberg
1705	0,102	0,107	5	Löwenstein (S. 761)
2155	1,18	1,18	5	v. Wartenberg (S. 761)
2257	1,77	1,76	5	„
2337	3,8	2,7	3	Bjerrum, Siegel (S. 761)
2507	4,5	4,1	3	„ „
2684	6,2	6,6	3	„ „
2731	8,2	7,4	3	„ „
3092	13,0	15,4	3	„ „

Für die Reaktion



liefert das Gesetz der Massenwirkung

$$K c_1^2 = c_2 c_3^2,$$

wenn die Konzentrationen der Molekül-gattungen  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$  bzw.  $c_1$ ,  $c_2$  und  $c_3$  betragen. Schließen wir einen Ueberschuß der Zersetzungsprodukte aus und bezeichnen mit  $P$  den Gesamtdruck, mit  $x$  den Dissoziationskoeffizienten, wie er  $P$  und der Temperatur  $T$  entspricht, so wird

$$c_1 = \frac{P \frac{2-2x}{2+x}}{RT}, \quad c_2 = \frac{P \frac{x}{2+x}}{RT}, \quad c_3 = \frac{P \frac{2x}{2+x}}{RT}$$

und somit

$$K = \frac{P}{RT} \cdot \frac{x^3}{(2+x)(1-x)^2}.$$

Wir setzen auf Grund der durch die Explosionsversuche von Pier gewonnenen Werte für die Molekularwärmen der reagierenden Gase und unter der Annahme, daß die Verbrennungswärme des Knallgases bei  $291^\circ$   $57\,290$  cal. (bezogen auf 1 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ ) beträgt, mit W. Siegel<sup>1)</sup>

$$U = 113\,820 + 2,65 T - 4,41 \cdot 10^{-4} T^2 + 1,252 \cdot 10^{-6} T^3 \\ - 9,12 \cdot 10^{-10} T^4 + 4,36 \cdot 10^{-17} T^6;$$

diese Gleichung bezieht sich natürlich auf 2 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ . Nach S. 741 folgt dann

$$\log K = -\frac{24\,900}{T} + 1,335 \log T - 0,965 \cdot 10^{-4} T + 0,137 \cdot 10^{-6} T^2 \\ - 0,665 \cdot 10^{-10} T^3 + 0,191 \cdot 10^{-17} T^5 + I.$$

Unter Zugrundelegung der von v. Wartenberg und mir nach der Durchströmungsmethode gewonnenen Zahlen folgt

$$I = -1,08.$$

In der Tabelle S. 763 sind die nach obiger Formel berechneten  $x$ -Werte (multipliziert mit 100) aufgeführt, die mit der Beobachtung durchweg in hinreichender Uebereinstimmung sich befinden. Kein anderes chemisches Gleichgewicht ist bisher nach so mannigfachen Methoden untersucht worden, die durch die thermodynamische Berechnung gegenseitig kontrolliert werden.

Wir haben es hier also mit einer Prüfung des zweiten Wärmesatzes zu tun, die sich über das Intervall von  $T = 290$  bis  $T = 3092$  erstreckt, und zwar variiert der Dissoziationsgrad von  $100 x = 0,466 \cdot 10^{-25}$  bis  $15,4$ , also in ganz gewaltiger Weise. Daß die nach den verschiedensten Methoden gewonnenen Zahlen den berechneten befriedigend nahe kommen, beweist die Brauchbarkeit sämtlicher benutzten experimentellen Methoden.

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 87. 641 (1914).

Ein ganz besonderer Rang unter den letzteren kommt offenbar der Explosionsmethode zu, weil sie gleichzeitig durch passende Variation der Versuchsbedingungen Gleichgewicht und spezifische Wärme liefert.

In ähnlicher Weise wurde nach verschiedenen Methoden von Wartenberg und mir, später von Bjerrum die Dissoziation der Kohlensäure bestimmt; in den folgenden Tabellen sind für eine Reihe von (absoluten) Temperaturen und Drucken die Dissoziationsgrade (in Prozenten) von Wasserdampf und Kohlensäure berechnet<sup>1)</sup>:

Der Dissoziationsgrad von Wasserdampf in Prozenten.

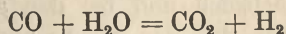
<i>T</i> abs.	100 <i>x</i> bei 0,1 Atm.	100 <i>x</i> bei 1 Atm.	100 <i>x</i> bei 10 Atm.	100 <i>x</i> bei 100 Atm.
1000	0,0 <sup>4</sup> 556	0,0 <sup>4</sup> 258	0,0 <sup>4</sup> 120	0,0 <sup>5</sup> 556
1500	0,0433	0,0202	0,00935	0,00433
2000	1,25	0,582	0,270	0,125
2500	8,84	4,21	1,98	0,927
3000	28,4	14,4	7,04	3,33
3500	53,1	30,9	16,1	7,79

Dissoziationsgrad von Kohlendioxyd in Prozenten.

<i>T</i>	100 <i>x</i> bei 0,1 Atm.	100 <i>x</i> bei 1 Atm.	100 <i>x</i> bei 10 Atm.	100 <i>x</i> bei 100 Atm.
1000	0,0 <sup>4</sup> 531	0,0 <sup>4</sup> 247	0,0 <sup>4</sup> 114	0,0 <sup>5</sup> 531
1500	0,104	0,0483	0,0224	0,0104
2000	4,35	2,05	0,960	0,445
2500	33,5	17,6	8,63	4,09
3000	77,1	54,8	32,2	16,9
3500	93,7	83,2	63,4	39,8

Eine weitere Kontrolle dieser Zahlen liefert folgende Betrachtung:

Von Boudouard<sup>2)</sup> und genauer von Hahn<sup>3)</sup> ist das Gleichgewicht der Reaktion



untersucht worden; es ergab sich z. B. für 1000° die Konstante des Gesetzes der Massenwirkung<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu Literatur und Berechnungsweise bei Bjerrum, Zeitschr. physik. Chem. 79. 537 (1912). — Die neueren Messungen Siegels (vgl. oben) sind hierbei noch nicht berücksichtigt. Auch eine Berücksichtigung noch anderer Messungen meiner Mitarbeiter muß ich mir vorbehalten, doch sind wesentliche Aenderungen der Zahlen beider obiger Tabellen nicht zu erwarten.

<sup>2)</sup> Thèses, Paris 1901.

<sup>3)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 44. 513 (1903).

<sup>4)</sup> Hier wie an anderen Stellen soll unter der in eckige Klammern eingeschlossenen chemischen Formel die Konzentration der betreffenden Molekülgattung verstanden werden.



steigt nach den Gasgesetzen seine Temperatur; dadurch aber wird die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, und in dem Momente, in welchem die durch die Reaktion entwickelte Wärme die Ausstrahlung überwiegt, wird offenbar Entflammung eintreten.

Unter der Voraussetzung sehr rascher, d. h. nahe adiabatischer Kompression läßt sich die Temperatur aus der Größe der Kompression ermitteln, und so liefert die Messung der zur Entzündung erforderlichen Kompression zugleich die *Entzündungstemperatur* des Gemisches.

Da bei dieser Versuchsanordnung katalytische Wirkungen der Wand u. dgl. ausgeschlossen sind, so war zu erwarten, daß auf diesem Wege genaue Zahlen für die Entzündungstemperatur sich würden gewinnen lassen, und eine auf Anregung des Verfassers von G. Falk<sup>1)</sup> unternommene Untersuchung bewies die prinzipielle Brauchbarkeit dieser Methode. Falks Messungen wurden auf meine Veranlassung von H. M. Cassel<sup>2)</sup> fortgesetzt, der eine wichtige Fehlerquelle bei derartigen Versuchen aufdeckte. Es darf nämlich das fallende Gewicht, welches die adiabatische Kompression hervorruft, keine stärkere, als eine eben zur Zündung ausreichende Kompression hervorrufen. Die Zündung setzt nämlich, weil bei den betreffenden Entzündungstemperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit zwar groß, aber nicht ungeheuer groß ist, nicht momentan ein, sondern benötigt etwa 0,01" Zeit, ehe die Explosion zur vollen Entwicklung gelangt („Latenzzeit“); ist die lebendige Kraft des fallenden Gewichtes zu groß, so wird wegen der Latenzzeit eine unnötig hohe Temperatur erzeugt, so daß Falks Entzündungstemperaturen merklich zu hoch ausfielen. Die erhaltenen Werte waren für Gemische der nachstehenden Zusammensetzung:

Gemisch	<i>T</i>	Entzündungsdruck in <i>Atm.</i>
6 H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	931	75
4 H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	866	64
2 H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	765	39
H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	726	33
2 H <sub>2</sub> + 3 O <sub>2</sub>	667	24
2 H <sub>2</sub> + 4 O <sub>2</sub>	702	30
2 H <sub>2</sub> + 5 O <sub>2</sub>	740	—

Die Drucke beziehen sich auf den Anfangsdruck von 1 *Atm.*; übrigens ist der Einfluß desselben nicht bedeutend.

**Fortpflanzung der Verbrennung in einem entzündlichen Gasgemisch.** Untersuchungen der neueren Zeit haben gelehrt, daß sich eine Verbrennung, die in einem Punkte eines entzündlichen Gasgemisches, etwa durch einen elektrischen Funken, ausgelöst wird, in zwei wesentlich verschiedenen Formen fortpflanzen kann.

Das Wesen der *langsamen* Verbrennung besteht darin, daß

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. soc. 28. 1517 (1906).

<sup>2)</sup> Ann. d. Physik [4] 51. 685 (1916).



sich die hohe Temperatur der zunächst entflammten Schicht durch Wärmeleitung verbreitet und dadurch die benachbarten Schichten auf die Entflammungstemperatur bringt; die Geschwindigkeit der Fortpflanzung ist also einmal durch die Größe der Wärmeleitung bedingt, dann aber besonders durch die Geschwindigkeit, mit der eine mäßig erhitze Schicht chemisch zu reagieren und sich so auf immer höhere Temperaturen zu bringen beginnt, d. h. im wesentlichen durch die Aenderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur<sup>1)</sup>.

Eine zweite, gänzlich davon verschiedene Fortpflanzungsart der Verbrennung beruht auf der Erscheinung, daß, wie im vorigen Abschnitt besprochen, ein explosives Gasmisch durch starken Druck oder — richtiger — durch die dadurch bedingte Temperatursteigerung zur Entflammung gebracht werden kann. Die mit der Drucksteigerung verbundene Erhöhung der Konzentration der reagierenden Substanzen erhöht übrigens nach dem Gesetze der chemischen Massenwirkung ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit und begünstigt so außerordentlich die Schnelligkeit, mit der die Verbrennungswärme entwickelt wird. Wir erkennen also, daß eine in dem Gasmisch erzeugte, sehr kräftige Kompressionswelle die Verbrennung sowohl einleiten wie auch fortpflanzen kann, und zwar offenbar mit außerordentlich großer Geschwindigkeit.

Eine derartige Kompressionswelle durchläuft nämlich das durch die Verbrennung auf sehr hohe Temperatur gebrachte Gasmisch; sie muß sich aber erheblich schneller als eine gewöhnliche Kompressionswelle fortpflanzen, weil wir in der komprimierten (noch unverbrannten) Schicht infolge der Entflammung eine sehr starke Druckentwicklung haben, welche nach den Grundsätzen der Wellentheorie die Fortpflanzungsgeschwindigkeit erhöhen muß. Die absolute Geschwindigkeit der Explosionswelle ist auf Grund dieser Erwägungen einer genauen Berechnung zugänglich, worauf hier jedoch nicht näher eingegangen werden soll. Es ist aber klar, daß sie merklich größer als die Schallgeschwindigkeit in der durch die Explosion hochehitzen Gasmasse sein muß, wie es auch die weiter unten mitgeteilten Messungen bestätigen, nach denen die Geschwindigkeit der Explosionswelle das Anderthalbfache bis Doppelte der Schallgeschwindigkeit bei der Verbrennungstemperatur beträgt.

Von den Vorgängen, die sich nach der Entzündung eines verbrennlichen und in einem langen Rohre befindlichen Gasmisches abspielen, können wir uns nunmehr folgende Vorstellung machen. Zunächst haben wir den Zustand der langsamen Verbrennung; die Wärme wird durch Leitung auf die benachbarten Schichten übertragen, und es folgt somit eine nur nach wenigen Metern pro Sekunde zählende Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Da aber die Verbrennung mit einer starken Drucksteigerung verbunden ist, so wird gleichzeitig die jeweilig benachbarte noch unverbrannte Schicht komprimiert; dadurch wächst die Reaktions-

---

<sup>1)</sup> Eine stehende langsame Verbrennung findet im Innenkegel einer *Bunsenflamme* statt; betreffs der Theorie der letzteren vgl. *Haber*, Techn. Gasreaktionen S. 282 ff.

geschwindigkeit, wie vorher ausgeführt worden ist, die Entflammung erfolgt rascher. Dies bedingt aber wiederum, daß die nächsten Schichten noch stärker komprimiert werden, und so erkennen wir, vorausgesetzt, daß es sich um ein hinreichend rascher Verbrennung fähiges Gemisch handelt, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entflammung fortwährend ansteigen muß. Sobald nun die Kompression in den noch unverbrannten Schichten eine solche Größe erlangt, daß Selbstentzündung erfolgt, muß die nunmehr erzeugte äußerst starke Kompressionswelle unter gleichzeitiger Entflammung sich mit sehr großen Geschwindigkeiten fortpflanzen, d. h. wir haben die spontane Entwicklung der „Explosionswelle“.

Berthelot<sup>1)</sup>, der das Auftreten der Explosionswelle entdeckt hat, wies nach, daß ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit unabhängig ist vom Drucke, vom Durchmesser der Röhren, in welchen sich das Knallgasgemisch befindet, sowie von dem Materiale, aus welchem jene gefertigt sind, daß sie also eine für jedes Gemisch charakteristische Konstante darstellt, deren Bestimmung hohes Interesse beansprucht.

In folgender Tabelle sind einige von Berthelot, sowie späterhin (1891) von Dixon<sup>2)</sup> in guter Uebereinstimmung miteinander erhaltene Zahlen (Meter pro Sekunde) nebeneinandergestellt.

	Berthelot	Dixon
$H_2 + O$	2810	2821
$H_2 + N_2O$	2284	2305
$CH_4 + 4 O$	2287	2322
$C_2H_4 + 6 O$	2210	2364
$C_2H_2 + 5 O$	2482	2391
$C_2N_2 + 4 O$	2195	2321
$H_2 + Cl_2$	—	1730
$2 H_2 + Cl_2$	—	1849

Der Maximaldruck der Explosionswelle besitzt sehr hohe Werte; nach den S. 767 mitgeteilten Versuchen bedarf es einer Kompression von 1 Atm. bis auf 25 bis 40 Atm., um in Gemischen von Wasserstoff und Sauerstoff Selbstentzündung hervorzurufen. Da nun außerdem durch die mit der Explosion verbundene Wärmeentwicklung eine Temperatursteigerung von z. B. 2000 bis 3000° stattfindet, d. h. eine Steigerung der absoluten Temperatur nach erfolgter Kompression auf etwa das Vierfache, so hat man es mit Drucken zu tun, die erheblich über 100 Atm. betragen können. Nicht nur die Größe dieses Druckes, sondern auch der Umstand, daß er so plötzlich auftritt, bedingt die außerordentlichen zerstörenden

<sup>1)</sup> Compt. rend. 93. 18 (1881).

<sup>2)</sup> Vgl. über die Literatur das zusammenfassende Referat von Dixon, Ber. deutsch. chem. Ges. 38. 2419 (1905).

Kräfte, welche die Explosionswelle vor der langsamen Verbrennung auszeichnen.

Die obige Auffassung über die Fortpflanzung der Verbrennung findet sich bereits bei Mallard und Le Chatelier (Recherches expérimentales et théoriques sur la combustion des mélanges gazeux explosives; Annales des Mines Sept. bis Dez. 1883; als Sonderdruck erschienen Paris 1883 bei Dunod). In dieser Arbeit finden sich nicht nur die experimentellen Methoden aufs glänzendste durchgearbeitet, sondern auch die theoretischen Grundlagen aufs klarste entwickelt, so daß es sich offenbar um ein für den vorliegenden Gegenstand geradezu klassisches Werk handelt.

Im Sinne der obigen Darlegungen muß sich die Theorie der Fortpflanzung der Verbrennung als ein wesentlich hydrodynamisches Problem vollständig entwickeln lassen; was die Geschwindigkeit der Fortpflanzung der Explosionswelle anlangt, verdanken wir E. Jouguet (Journ. mathémat. 1905 p. 347 und 1906 p. 6) und L. Crussard (Bull. Société de l'industrie minérale 6. 1907) ausgezeichnete Untersuchungen; es gelang, für eine Anzahl Fälle die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionswelle in guter Uebereinstimmung mit der Beobachtung zu berechnen.

Molekulartheoretische Betrachtungen, wie sie von Berthelot und Dixon zur Erklärung dieser Erscheinungen angestellt sind, scheinen hier ebenso entbehrlich, wie etwa für die Behandlung der Akustik. Daß sich insbesondere die mannigfachen Erscheinungen, zu deren Aufdeckung Dixon in einer hervorragenden Experimentaluntersuchung (S. 769) gelangte, bei welcher die Vorgänge der Verbrennung im Anschluß an ältere Versuche von Mallard und Le Chatelier photographisch fixiert wurden, sehr einfach und anschaulich rein hydrodynamisch deuten lassen, hat Verfasser in einer kleinen Schrift „Physikalisch-chemische Betrachtungen über den Verbrennungsprozeß“ (Berlin 1905, bei Springer) gezeigt.

Erwähnt sei schließlich noch, daß auch einheitliche Gase, wie Acetylen, selbst Elemente, wie Sauerstoff als Ozon, detonationsfähig sind; auch hier findet ja die Zersetzung oder Umwandlung in die stabilere Form unter starker Wärmeentwicklung statt.

**Flüssige und feste Explosivstoffe.** Während also durch die bisherigen Versuche vollkommen sicher festgestellt ist, daß die Explosionsgeschwindigkeit gasförmiger Systeme eine für sie etwa in gleicher Weise charakteristische Größe ist, wie die Schallgeschwindigkeit für eine Gasart, ja letzterer sogar nahe verwandt ist, so bleibt diese Frage noch offen für in anderen Aggregatzuständen befindliche Sprengstoffe; es hat Berthelot<sup>1)</sup> die Frage in Angriff genommen, ob flüssige und feste Explosivstoffe ein ähnliches Verhalten zeigen.

Für die Explosion sind in erster Linie charakteristisch die Wärmeentwicklung und die Volumänderung. Die folgende Tabelle enthält für die danebenstehenden Sprengstoffe diese Größen, und zwar bedeuten die unter „Volum“ angeführten Zahlen dasjenige der gasförmigen Zersetzungsprodukte bei 0° von einem Gramm des Sprengstoffs; die damit verbundene Wärmeentwicklung steht in der letzten Kolonne.

Sprengstoff	Volum	Wärmeentw.
Methylnitrat . . . . .	870 ccm	1431 Cal.
Nitroglyzerin . . . . .	713 „	1459 „
Nitromannit . . . . .	692 „	1427 „
Schießbaumwolle . . . . .	859 „	1010 „

<sup>1)</sup> Compt. rend. 112. 16; ausführl. Ann. chim. phys. [6] 23. 485 (1891).

Wenn die obigen Sprengstoffe in ihrem eigenen Volum explodierten, so würde der Druck annähernder Schätzung zufolge auf etwa 10 000 kg pro Quadratcentimeter steigen<sup>1)</sup>.

Die Messung der Geschwindigkeit, mit welcher sich die Explosion in flüssigem Methylnitrat fortpflanzte, das sich in langen Röhren von einigen Millimetern Lumen befand, geschah nach der von Berthelot schon früher vielfach benutzten chronographischen Methode. Sie betrug für Kautschukröhren 1616, für Glasröhren 1890 bis 2482, für Röhren aus Britanniametall 1230, aus Stahl 2100 m pro Sekunde. Die Röhren barsten in allen Fällen bei der Explosion, und zwar wurden sie meistens in lange Streifen zerrissen; die gläsernen wurden natürlich zu Staub zermalmt. Je fester die Röhre ist, um so schneller pflanzt sich die Explosion im großen und ganzen fort; ob man konstante Zahlen erhalten würde, wenn die Röhren nicht bersten würden, läßt sich nicht entscheiden, weil man solche Röhren nicht herstellen kann; Berthelot vermutet, daß die Explosionsgeschwindigkeit in diesem Falle der Schallgeschwindigkeit in flüssigen Körpern annähernd gleich werden, also auf ca. 5000 m steigen würde.

Für Nitroglycerin in Bleiröhren ergab sich die Geschwindigkeit zu 1300 m, für Dynamit zu 2500 m pro Sek.; die physikalische Natur der Sprengstoffe ist also von großer Bedeutung. Mit diesem Resultate ist die große Geschwindigkeit in festen Sprengmitteln, wie Nitromannit (7700), Pikrinsäure (6500) oder Schießbaumwolle (bei dichter Ladung bis zu 5400), in Parallele zu stellen.

Betreffs der Methoden zur Bestimmung der Sprengstoffwirkung, sowie weiterer Literatur vgl. den Vortrag von Will<sup>2)</sup>; die weitere theoretische Behandlung dürfte sich auch bei festen und flüssigen Explosivstoffen in ähnlicher Weise, wie bei Gasen, durchführen lassen, und insbesondere dürfte auch dort dem Drucke, der zur Zersetzung des Sprengstoffs erforderlich ist, für die Theorie der Ausbildung der Explosionswelle eine maßgebende Bedeutung zukommen. Allerdings ist zu beachten, daß entgegen gelegentlich geäußerten Auffassungen bei festen Sprengstoffen sicherlich nicht durch die Kompression, wie bei Gasen, eine hohe Temperatur erzeugt wird, die den Eintritt der Reaktion hervorruft.

**Katalytische Wirkung der Feuchtigkeit.** Sehr auffallend ist die Erscheinung, daß für die Entzündungsfähigkeit gewisser explosiver Gasgemische die Gegenwart wenn auch nur geringfügiger Spuren von Wasser dampf eine entscheidende Bedeutung besitzt; so kann, wie Dixon<sup>3)</sup> entdeckte, ein vollkommen trockenes Gemisch von Kohlenoxyd und Sauerstoff durch den elektrischen Funken überhaupt nicht

<sup>1)</sup> Näheres findet sich in der Monographie von H. Brunswig, „Explosivstoffe“. Leipzig 1909, bei A. Barth.

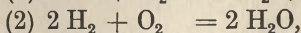
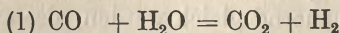
<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 12. 558 (1906). — Vgl. ferner die neueren Untersuchungen über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Explosion von H. Kast u. a. in der Zeitschr. für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen.

<sup>3)</sup> Trans. Roy. Soc. 175. 617 (1884); Journ. chem. soc. 49. 94 und 384 (1886).

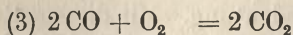
oder nur sehr schwierig zur Verpuffung gebracht werden und erst durch den Zusatz selbst nur minimaler Mengen Wasserdampf wird es leicht explosibel.

Als anstatt des Wasserdampfes fremde Gase dem Kohlenoxydknallgase beigemischt wurden, trat in allen Fällen, wo jene Wasserstoff enthielten ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{HCl}$ ), beim Durchschlagen des Funkens Explosion ein, nicht aber in den übrigen ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{N}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ).

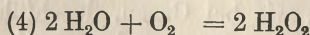
Nach der Auffassung von Dixon sowie von L. Meyer<sup>1)</sup> beruht die für die Verbrennung des Kohlenoxydknallgases förderliche Wirkung des Wasserdampfes darauf, daß die Reduktion des Wasserdampfes durch Kohlenoxyd und die Verbrennung des Wasserstoffknallgases bei sehr viel niederer Temperatur mit zur Verpuffung hinreichender Geschwindigkeit vor sich geht als die Entzündung des Kohlenoxydgases; der Wasserdampf wirkt also als Sauerstoffüberträger im Sinne der beiden Gleichungen



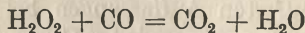
welche auf Umwegen zu dem Resultate



führen; nur bedarf es eben bei (3) einer viel größeren Temperatursteigerung als bei (1) und (2), um einen für Eintritt einer Explosion hinreichend beschleunigten Reaktionsverlauf zu erzielen. Möglicherweise ist die Erklärung der Wirkung des Wassers darin zu suchen, daß sich bei höheren Temperaturen das Gleichgewicht



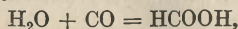
praktisch momentan einstellt und daß das Wasserstoffsperoxyd schneller oxydierend im Sinne der Gleichung



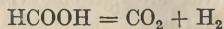
wirkt, als es der Sauerstoff bei der betreffenden Temperatur tut<sup>2)</sup>. — In anderen Fällen reichen aber diese Erklärungen kaum aus, wofür besonders Baker<sup>3)</sup> zahlreiche Beispiele erbracht hat; so bilden Chlorwasserstoff und Ammoniak kein Chlorammonium und der Dampf des Chlorammoniums dissoziiert sich nicht, wenn für möglichste Trockenheit ge-

<sup>1)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 1099 (1884).

<sup>2)</sup> Nach H. Wieland (Ber. deutsch. chem. Ges. 45, 679 [1912]) wäre besser die Bildung von Ameisensäure



die im Sinne der Gleichung



sich spaltet, als Zwischenreaktion anzunehmen. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Auffassungen wird erst nach messender Verfolgung der betreffenden Reaktionsgeschwindigkeiten möglich sein.

<sup>3)</sup> Journ. chem. soc. 1894, p. 611; Chem. News 69, 270 (1894).

sorgt wird. Die besondere Rolle, die das Wasser hiernach als katalytisches Agens zu spielen scheint, erinnert an die ausnehmend hohe dissoziierende Kraft des flüssigen Wassers<sup>1)</sup>.

**Chemisches Gleichgewicht und Temperaturgefälle.** Auch durch ein Temperaturgefälle kann das chemische Gleichgewicht verändert werden, d. h. auch im stationären Zustande kann in einem ungleichmäßig temperierten Systeme in jedem Punkte das Gleichgewicht anders sein, als es der Temperatur, dem Druck und dem Mengenverhältnis der reagierenden Substanzen entsprechen würde. Da nämlich in einem derartigen System sich von Punkt zu Punkt die Partialdrucke der einzelnen Komponenten ändern, so wird die Diffusion ausgleichend wirken müssen, und dies bedingt notwendig eine mehr oder weniger starke Verschiebung des Gleichgewichts. Dieselbe wird um so bedeutender sein, je rascher die Diffusion im Vergleich zur Reaktionsgeschwindigkeit ist. Einen extremen Fall haben wir bereits S. 761 kennen gelernt; das Gleichgewicht, welches sich zwischen Wasser, Wasserstoff und Sauerstoff in nächster Nähe eines glühenden Platindrahtes herstellt, wird, da in diesem Falle die Reaktionsgeschwindigkeit in der übrigen Gasmasse ungeheuer klein ist, durch Diffusion dem gesamten System sozusagen aufgezwungen. Wegen Herleitung der allgemeinen Formeln vgl. die Arbeit<sup>2)</sup>, in der diese Theorie zuerst entwickelt wurde.

**Radioaktive Isotope als Indikatoren.** S. 480 haben wir die wichtigsten Eigenschaften isotoper Elemente kennen gelernt; hier möge zunächst das thermodynamische Verhalten dieser Elemente besprochen werden.

Wegen des äußerst geringen Unterschieds zweier isotoper Elemente ist von vornherein klar, daß sowohl bei den freien Elementen wie bei allen entsprechenden Verbindungen Reaktionswärme und spezifische Wärme fast ungeändert bleiben, wenn man sich das eine Isotop durch ein anderes ersetzt denkt. Ebenso sicher ist jedoch, daß kleine Unterschiede vorhanden sein müssen; z. B. muß schon wegen der verschiedenen Masse und der dadurch bedingten verschieden starken Newtonschen Anziehung die Größe  $a$  der Zustandsgleichung von van der Waals sich von Isotop zu Isotop (sowohl beim freien Element wie bei jeder Verbindung) ein wenig ändern und dies bedingt mit Notwendigkeit auch, wenn auch äußerst geringfügige, Änderungen von Reaktionswärmen und spezifischen Wärmen.

In der thermodynamischen Gleichung (3) S. 740 ändern sich also

<sup>1)</sup> Wegen weiterer Literatur vgl. besonders auch das S. 769 erwähnte Ref. Dixon's.

<sup>2)</sup> Nernst, Festschrift Ludwig Boltzmann S. 904 (Leipzig 1904). — Uebrigens scheint es auch möglich, daß in einem glühenden Gasgemisch (z. B. in einer Flamme) durch Strahlung in die kältere Umgebung, an der sich die Komponenten in der Regel verschieden beteiligen werden, das Gleichgewicht sich verschiebt, indem die Temperatur der einzelnen Komponenten vom Mittelwerte mehr oder weniger abweichen wird.

sicherlich sowohl  $U_0$ , wie die Koeffizienten  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma \dots$ , wenn in einem chemischen Gleichgewicht ein Isotop für ein anderes eintritt, aber nur in äußerst geringem Grade, weil praktisch die Newtonsche Gravitation für die Größe von  $a$  nur eine minimale Rolle spielen kann, so daß wir für gewöhnlich, wie wir es auch bei den früheren Betrachtungen getan haben, davon absehen können. Bezüglich der Größe  $I$  in der soeben erwähnten Gleichung vermag die ältere Thermodynamik kaum etwas Sicheres auszusagen; hier aber tritt der im folgenden Kapitel ausführlich zu behandelnde neue Wärmesatz ergänzend ein. Hiernach läßt sich die Konstante  $I$  stets auf spezifische Wärmen zurückführen, wenn Gase am Gleichgewicht teilnehmen, oder sie ist gleich Null, wenn es sich um kondensierte Systeme handelt.

Es ergibt sich somit der Satz, daß das chemische Gleichgewicht beim Ersatz eines Isotops durch ein anderes sich zwar sicherlich ändert, aber so ungeheuer wenig, daß man praktisch in der Regel von einer Identität der Gleichgewichtsbedingungen wird sprechen können.

Bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit lassen sich, wenn auch wohl nicht mit dem gleichen Grade von Sicherheit, ganz analoge Betrachtungen anstellen; jedenfalls werden die Unterschiede nur äußerst gering sein, wenn sie auch sicher vorhanden sein müssen, indem z. B. in heterogenen Systemen schon wegen der S. 480 betonten verschiedenen Diffusions- und Effusionsgeschwindigkeiten notwendig Aenderungen der Reaktionsgeschwindigkeit beim Ersatz eines Isotops durch ein anderes auftreten werden.

Da nun die Methoden der chemischen Zerlegung sämtlich auf Verschiedenheiten entweder des chemischen Gleichgewichts oder der Reaktionsgeschwindigkeit beruhen, so ist klar, daß eine chemische Trennung der Isotopen, wenn auch gewiß nicht prinzipiell unmöglich, so doch ganz unvergleichlich viel schwieriger sein muß, als selbst die Trennung zweier äußerst ähnlicher seltenen Erden.

Nun lassen sich aber Isotope, wenn sie verschiedene radioaktive Eigenschaften besitzen, wenn insbesondere das eine merklich aktiv, das andere aber praktisch inaktiv ist, ausgezeichnet gut einzeln nachweisen, und zwar auch dann, wenn der radioaktive Bestandteil nur in äußerst geringer Konzentration zugegen ist. Hierauf haben in neuerer Zeit Hevesy und Paneth eine höchst originelle und fruchtbare Versuchsmethode begründet, bei der Radioelemente als Indikatoren dienen, und die wir in ihren einzelnen Anwendungen besprechen wollen.

Die überraschende Leistungsfähigkeit dieser Methode äußert sich wohl am schlagendsten in der Möglichkeit, die theoretisch von Maxwell betrachtete „Diffusion in sich“ mit Sicherheit experimentell zu bestimmen, obwohl früher diese Größe fast fiktiven Charakters zu sein schien. Denken wir uns etwa in einem bestimmten Augenblick die in der unteren Hälfte eines mit  $\text{CO}_2$  gefüllten Diffusionszylinders befindlichen Moleküle irgendwie markiert, so können wir uns die Frage vorlegen, mit welcher Geschwindigkeit die markierten und die nicht markierten Moleküle ineinander diffundieren. Mit einiger Sicherheit haben wir S. 220 diese Aufgabe gelöst, indem wir anstatt der markierten  $\text{CO}_2$ -Moleküle die bezüglich der Diffusionsgeschwindigkeit nahezu identischen  $\text{N}_2\text{O}$ -Moleküle benutzten. Hätten wir

aber ein radioaktives Isotop des Kohlenstoffs oder des Sauerstoffs zur Verfügung, so könnten wir daraus gebildete  $\text{CO}_2$ -Moleküle anstatt der markierten benutzen und so direkt experimentell, unter Benutzung der radioaktiven Strahlung als analytischen Hilfsmittels, die Geschwindigkeit der „Diffusion in sich“ messend verfolgen. Offenbar genügt es sogar, die im unteren Teile des Diffusionszylinders befindliche  $\text{CO}_2$  mit einem minimalen Zusatz aktiver  $\text{CO}_2$ -Moleküle zu „indizieren“, um mit gleicher Sicherheit die Aufgabe zu lösen.

Im obigen Beispiel verfügen wir zwar nicht über die erforderlichen Isotope; wohl aber konnten J. Gróh und G. v. Hevesy<sup>1)</sup> gewöhnliches Blei durch das isotope Thorium *B* indizieren und so, was noch besonderes Interesse hat, die „Diffusion in sich“ für eine Flüssigkeit, indem sie die beiden Bleiarten geschmolzen übereinander schichteten, experimentell bestimmen. Es ergab sich so der Diffusionskoeffizient von Blei gegen Blei bei  $550^\circ$  zu  $3,18 \text{ cm}^2/\text{Tag}$ , während der Diffusionskoeffizient von in Blei gelöstem Golde 3,5 bei der gleichen Temperatur beträgt. — Nach den kinetischen Anschauungen müssen, wenn z. B. ein fester Körper mit seinem Dampfe oder mit seiner gesättigten Lösung im Gleichgewicht ist, fortwährend Moleküle von ihm sich ablösen und andere sich niederschlagen; auch die Geschwindigkeit dieses Austausches ist jetzt einer direkten Bestimmung fähig<sup>2)</sup>. Natürlich könnte man auch den chemischen Austausch in einem homogenen System, den wir S. 666 berechnet haben, in geeigneten Fällen nunmehr auch direkt ermitteln.

Es handle sich ferner darum, etwa die Löslichkeit des sehr schwer löslichen Bleichromats zu finden<sup>3)</sup>. Man vermischt dann zweckmäßig eine bestimmte Menge eines Bleisalzes mit einer in relativen elektroskopischen Einheiten bekannten Menge von Thorium *B*. Infolge der praktischen Untrennbarkeit dieser Isotope sind wir sicher, daß nach jeder chemischen Operation das Verhältnis von Thorium *B* zum Blei ungeändert bleibt. Wenn wir also das Blei als Chromat ausfällen, abfiltrieren und von diesem Bleichromat durch Schütteln mit Wasser eine gesättigte Lösung herstellen, so wird der in Lösung befindliche minimale Bruchteil des Salzes, d. h. die Löslichkeit des Bleichromats zwar nicht gewichtsmäßig, wohl aber hinreichend genau durch die ungeheure Empfindlichkeit der radioaktiven Methoden (S. 475) elektroskopisch ermittelt werden können. — Dank dieser Empfindlichkeit gelangte übrigens F. Paneth<sup>4)</sup> zu sehr bemerkenswerten Ergebnissen über das sogenannte „Mitreißen gelöster Salze“ (S. 577).

Schließlich hat die hier besprochene Methode in den Händen von Paneth zu sehr bemerkenswerten präparativen Ergebnissen geführt. Der Wismut-Wasserstoff,  $\text{BiH}_3$ , war bis vor kurzem unbekannt, weil man trotz vieler Versuche doch nicht die richtigen Bedingungen zu seiner Herstellung getroffen hatte. Als aber das Wismut einer Wismut-Magnesium-

<sup>1)</sup> Ann. d. Physik [4] **63**. 85 (1920).

<sup>2)</sup> G. v. Hevesy und E. Róna, Zeitschr. physik. Chem. **89**. 294 (1915); G. v. Hevesy und L. Zechmeister, Ber. deutsch. chem. Ges. **53**. 410 (1920).

<sup>3)</sup> G. v. Hevesy und F. Paneth, Zeitschr. anorg. Chem. **82**. 323 (1913).

<sup>4)</sup> Physik. Zeitschr. **15**. 924 (1914).



legierung durch ein Isotop des Wismuts, Thorium C, indiziert wurde, erwies sich der mit Salzsäure entwickelte Wasserstoff mit einem radioaktiven Gase versetzt und es ließ sich leicht nachweisen, daß diese Beimengung des aktiven Gases nichts anderes als der gesuchte Wismut-Wasserstoff war<sup>1)</sup>. Nun konnten mit vollster Sicherheit die Bedingungen einer möglichst großen Entwicklung des radioaktiven Gases festgestellt werden, und nachdem diese Aufgabe gelöst war, gelang es schließlich Paneth und E. Winternitz<sup>2)</sup> unter bloßer Verwendung gewöhnlichen Wismuts aus einer geeigneten Wismut-Magnesium-Legierung wägbare Mengen von Wismut-Wasserstoff herzustellen. Es kann wohl nicht bezweifelt werden, daß diese höchst interessante Methode noch zu vielen ähnlichen Erfolgen führen wird.

## V. Kapitel.

### Thermochemie V. Wärme und chemische Energie.

**Das Prinzip der maximalen Arbeit, eine irrtümliche Deutung der Wärmetönungen.** Im vorangegangenen sind die wichtigsten Gesetze besprochen worden, welche sich aus der Anwendung der Energielehre auf den chemischen Umsatz ergeben; in dem Gesetze von der Konstanz der Wärmesummen (Ausdruck des ersten Hauptsatzes) und in der Gleichung der Reaktionsisochore (einfachster Ausdruck des zweiten Hauptsatzes) haben wir Ergebnisse der Forschung zu erblicken, die einerseits auf sicherem theoretischen Fundamente ruhen, andererseits an der Erfahrung allseitige Stütze fanden, so daß sie als ein von allen Seiten gesicherter Besitz der Wissenschaft anzusehen sind.

Die mangelhafte Berücksichtigung dieser Prinzipien hat eine unrichtige, früher sehr verbreitete Auffassung entstehen lassen. Dieser Irrtum verdankt seine Entstehung einer Annahme, welche in mannigfacher Weise und in den verschiedensten Gebieten anzutreffen ist, der Auffassung nämlich, daß die Wärmetönung (Wärmeentwicklung vermehrt um die äußere Arbeit), mit welcher eine in der Natur vor sich gehende Veränderung sich vollzieht, als das Maß der Kraft angesehen wird, welche das betreffende System in den neuen Zustand hineintreibt. Im Sinne dieser Anschauung würde man also auch als das Maß der gegenseitigen Affinität, welche zwischen reagierenden Stoffen besteht, die Wärmetönung anzusehen haben, welche mit der Reaktion verbunden ist, und man würde schließen müssen, „daß jede chemische Umsetzung zur Entstehung derjenigen Stoffe Veranlassung gibt, welche die größte Wärmemenge entwickeln“.

Dieser Satz wurde 1867 von dem genialen Experimentator Berthelot ausgesprochen (nachdem bereits Thomsen 1854 eine ähnliche Vermutung geäußert hatte) und von ihm späterhin<sup>3)</sup> nicht nur zum

<sup>1)</sup> F. Paneth, Ber. deutsch. chem. Ges. 51. 1704 (1918),

<sup>2)</sup> Ibid. 51. 1728 (1918).

<sup>3)</sup> Essai de mécanique chimique. Paris 1878

leitenden Prinzip der Thermochemie, sondern der gesamten chemischen Mechanik erhoben; der Satz fand längere Zeit unbedingte Anerkennung, trotzdem von den verschiedensten Seiten (H o r s t m a n n, R a t h k e, H e l m h o l t z, B o l t z m a n n u. a.) vom theoretischen wie experimentellen Standpunkte aus seine Unhaltbarkeit erwiesen wurde.

**Maß der chemischen Affinität.** Ehe wir zu einer Kritik des B e r t h e l o t s c h e n Prinzips übergehen, werden wir uns die Frage vorlegen müssen, welche Größe wir als Maß der Affinität anzusehen haben.

Daß nicht etwa die G e s c h w i n d i g k e i t eines Reaktionsverlaufs ein solches Maß ist, bedarf nach dem Früheren keines besonderen Beweises; sie hängt ja wesentlich von den sozusagen zufälligen Reibungswiderständen ab, die sich dem Verlaufe der Reaktion entgegenstellen. Die Behauptung, Jod hätte bei  $400^{\circ}$  eine größere Verwandtschaft zum Wasserstoff als Sauerstoff, weil bei dieser Temperatur ersterer Stoff merklich schneller einwirkt als letzterer, wäre ebenso unvorsichtig, wie wenn man die Leistungsfähigkeit zweier Motoren nach ihrer Tourenzahl bemessen wollte.

Da jeder chemische Prozeß, wie überhaupt jeder Naturvorgang (S. 18), ohne Zufuhr äußerer Energie nur in dem Sinne sich abspielen kann, in welchem er äußere Arbeit zu leisten imstande ist, und da man ferner an ein Maß der chemischen Affinität die unbedingte Anforderung zu stellen hat, daß jeder Vorgang im Sinne der Affinität sich vollziehe, so werden wir keine Bedenken tragen, die maximale äußere Arbeit eines chemischen Prozesses („Aenderung der freien Energie“) als das Maß der Affinität festzusetzen.

Um die Aenderung der freien Energie, welche mit einem chemischen Umsatze verknüpft ist, kennen zu lernen, müssen wir den Umsatz i s o t h e r m u n d r e v e r s i b e l vor sich gehen lassen, wodurch wir unmittelbar zur Kenntnis der gesuchten maximalen äußeren Arbeit gelangen, welche aus ihm gewonnen werden kann. Denken wir uns den Umsatz unter den bezeichneten Bedingungen auf mehreren Wegen vor sich gehend, so muß die Aenderung der freien Energie stets die gleiche sein; andernfalls könnten wir uns ja den Umsatz auf einem Wege vollzogen, auf dem anderen wieder rückgängig gemacht denken und wir würden so zu einem umkehrbaren isothermen Kreisprozesse gelangen, mittels dessen beliebig viel äußere Arbeit auf Kosten der Wärme der Umgebung gewonnen werden könnte, was dem zweiten Hauptsatze widerstreitet. Wir gelangen so zu dem Satze: Die Aenderung der freien Energie chemischer Prozesse ist von dem Wege unabhängig, auf welchem der Umsatz sich vollzieht, und durch den Anfangs- und Endzustand des Systems eindeutig bestimmt — ein Satz, welcher das Analogon zum Gesetze der Konstanz der Wärmesummen (S. 672) bildet.

Hieraus folgt dann unmittelbar, daß man mit den Aenderungen der freien Energie genau so wie mit denen der Gesamtenergie rechnen darf. Es muß also z. B. die Aenderung der freien Energie bei einem chemi-

schen Prozesse gleich der Summe der freien Bildungsenergien der neu gebildeten, vermindert um die Summe der freien Bildungsenergien der umgesetzten Molekül-gattungen sein, wenn wir unter der „freien Bildungsenergie“ einer Verbindung die maximale Arbeit verstehen, welche man beim Zusammentritt der in ihr enthaltenen Elemente zu dieser Verbindung erhalten kann; diese Größe spielt also die entsprechende Rolle in der Chemie der Aenderungen der freien Energie, welche den Bildungswärmen in der Thermochemie zukommt, und es wird auf ihre Ermittlung besonderes Gewicht gelegt werden müssen.

**Vergleich von gesamter und freier Energie.** Der Satz von Berthelot, wonach die Wärmetönung, d. h. die Aenderung der gesamten Energie  $U$ , für den Verlauf chemischer Prozesse maßgebend sein sollte, würde also nach obigem verlangen, daß

$$A = U \dots \dots \dots (1)$$

sein müßte. Es läßt sich nun aber leicht zeigen, daß dieser Satz unmöglich allgemein zutreffen kann; bei chemischen Prozessen zwischen Gasen oder in verdünnten Lösungen z. B. ist  $U$  unabhängig von der Konzentration (S. 676), keineswegs aber  $A$ , wie die S. 728 abgeleitete Formel

$$A = RT \ln \frac{C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots}{C_1'^{n_1'} C_2'^{n_2'} \dots} - RT \ln K \dots \dots (2)$$

sofort lehrt. Eine Gleichheit beider Größen ist also von vornherein gänzlich ausgeschlossen.

Vergleichen wir ferner Gleichung (1) mit unserer Fundamentalgleichung

$$A - U = T \frac{dA}{dT}, \dots \dots \dots (3)$$

so würde nach (1)  $\frac{dA}{dT}$  Null und somit auch

$$\frac{dU}{dT} = 0$$

sein müssen; wir gelangen zu der notwendigen (nicht hinreichenden) Bedingung für die Gültigkeit des Satzes von Berthelot, daß die Wärmetönung  $U$  von der Temperatur unabhängig sein müßte.

Dieser Satz wird nun aber von der Erfahrung in keiner Weise bestätigt; vielmehr variiert die Wärmeentwicklung in allen den Fällen, wo Flüssigkeiten und Gase in Reaktion treten, wegen des nicht unbedeutlichen Unterschiedes zwischen der spezifischen Wärme der reagierenden und der entstehenden Substanzen sehr merklich mit der Temperatur und wir haben dementsprechend zu schließen, daß die Wärmetönung, die mit einem chemischen Umsatze verknüpft ist, keineswegs der maximalen äußeren Arbeit entspricht, die bei einem isothermen Verlaufe der Reaktion gewonnen werden kann.

Wenn  $A$ , die maximale Arbeit, von der Temperatur unabhängig ist, so muß notwendig  $A = U$  sein; letztere Bedingung ist also identisch mit dem Prinzip der größten Arbeit, aber sie findet sich ebenfalls häufig nicht erfüllt.

Gleichheit von maximaler Arbeit  $A$  und Wärmetönung  $U$  kann übrigens auch, ohne daß der Temperaturkoeffizient von  $A$ , nämlich  $\frac{dA}{dT}$ , gleich Null wird, dadurch erzeugt werden, daß der andere Faktor des auf der rechten Seite der Gleichung stehenden Gliedes, nämlich  $T$ , verschwindet. Beim absoluten Nullpunkt<sup>1)</sup> werden also maximale Arbeit und Wärmetönung identisch. Bei diesem Temperaturpunkte gilt der Satz von Berthelot unumschränkt, indem hier nur vollständig und exotherm verlaufende Reaktionen möglich sind; je mehr wir uns von ihm entfernen, mit um so größerer Wahrscheinlichkeit sind endothermische Vorgänge zu erwarten. Tatsächlich sind im großen und ganzen bei niederen Temperaturen die unter Wärmeentwicklung sich abspielenden chemischen Vereinigungen (Assoziationen), bei hohen Temperaturen die unter Wärmeabsorption vor sich gehenden Spaltungen (Dissoziationen) vorwiegend anzutreffen<sup>2)</sup>.

**Ergebnisse des Experiments.** In der Tat lehrt denn auch der kritische und mit hinreichender Vorsicht durchgeführte Vergleich der thermochemischen Daten mit dem Reaktionsverlaufe, daß keineswegs die Richtung des chemischen Umsatzes notwendigerweise mit derjenigen zusammenfällt, in welcher die Reaktion exothermisch verläuft<sup>3)</sup>. Bringen wir äquivalente Mengen von Salzsäuregas und gasförmigem Ammoniak in einen gegebenen Raum, so wird ein Teil zu festem Salmiak zusammentreten, und zwar wird die Bildung dieses Stoffes so weit vor sich gehen, als es seiner Dissoziationsspannung bei der betreffenden Temperatur entspricht; bringen wir hingegen die beiden obigen Substanzen in Gestalt festen Salmiaks bei der gleichen Temperatur in einen hinreichend großen Raum, so zersetzt sich der gleiche Stoff, der im ersten Falle sich bildete, in seine beiden Dissoziationsprodukte. Im ersten Falle stoßen wir auf eine exothermische, im zweiten Falle auf eine endothermische Reaktion. Und ganz allgemein können wir sagen, daß von den zahlreichen Beispielen der umkehrbaren Reaktionen jedes einzelne genügen würde, um die Allgemeingültigkeit des Prinzipes von Berthelot zu widerlegen; denn wenn der Verlauf einer Reaktion im einen Sinne exothermisch ist, so muß ihre Umkehrung eine endothermische sein, und wenn nur der erstere möglich wäre, so dürfte es nur vollständig verlaufende Reaktionen und somit überhaupt keinen chemischen Gleichgewichtszustand geben.

Berthelot selber hat denn auch die Unzulänglichkeit seines

<sup>1)</sup> Daß etwa daselbst  $U$  (und somit auch  $A$ ) gleich Null werden sollte, ist im allgemeinen ausgeschlossen.

<sup>2)</sup> v a n t H o f f, Études 174.

<sup>3)</sup> Vgl. insbesondere R a t h k e, Abhandl. der Naturforschenden Gesellschaft zu Halle 15 (1881); Beibl. z. Wied. Ann. 5. 183.

Prinzips in der oben mitgeteilten Fassung schon früh bemerkt; er hat deshalb die Beschränkung hinzugefügt, daß nur in den Fällen ein chemisches System demjenigen Endzustande zustrebt, welcher die größte Abnahme an Gesamtenergie gegen den anfänglichen besitzt, in denen nicht die Dazwischenkunft einer fremden Energieäußerung störend eingreift; auf die mißlungenen Versuche, jeden unter Wärmeabsorption verlaufenden Vorgang auf einen Eingriff einer fremdartigen (nichtchemischen) Energie zurückzuführen, soll hier nicht näher eingegangen werden.

Es darf jedoch nicht unterlassen werden, der Abwehr der Allgemeingültigkeit des Prinzips von Berthelot den Hinweis darauf hinzuzufügen, daß im großen und ganzen allerdings der Eintritt von Reaktionen, welche Wärme entwickeln, mit bedeutend größerer Wahrscheinlichkeit zu erwarten ist als derjenige endothermischer Reaktionen, daß also sehr häufig der Sinn der chemischen Kräfte mit dem zusammenfällt, in welchem ein chemischer Vorgang unter Wärmeentwicklung verläuft.

Diese Regel, die wir als ein unbedingtes Naturgesetz durchaus verwenden mußten, trifft in der Tat denn doch gar zu häufig ein, als daß wir sie gänzlich ignorieren dürften; die unbedingte Anerkennung wäre daher nicht verkehrter als ihre gänzliche Außerachtlassung. Man zweifelt ja nirgends in der Naturforschung daran, daß in einer Regel, die in vielen Fällen stimmt, in einzelnen freilich versagt, ein richtiger Kern enthalten ist, der nur noch harrt, aus einer verschleiernden Hülle herausgeschält zu werden, und gerade in unserem Falle schien es mir schon lange, wie in den früheren Auflagen dieses Werkes von mir betont und später durch die Aufstellung meines Wärmesatzes gezeigt wurde, sehr wohl möglich, daß in geklärter Form Berthelots Prinzip einst wieder zur Geltung kommen würde.

Uebrigens muß noch vor einer Verwechslung gewarnt werden, die bei derartigen Betrachtungen wohl passieren kann; da Wärmeentwicklung infolge der damit verbundenen Temperatursteigerung die Reaktionsgeschwindigkeit stets erhöht, Wärmeabsorption sie umgekehrt stets erniedrigt, so tragen exothermische Reaktionen, falls man nicht künstlich das Reaktionsgemisch auf konstanter Temperatur erhält, ein begünstigendes, endothermische umgekehrt ein hemmendes Moment in sich.

**Methoden der Affinitätsbestimmung.** Eine Methode sehr allgemeiner Anwendbarkeit zur Bestimmung der Affinität einer Reaktion haben wir bereits in der Bestimmung des Gleichgewichts zwischen den reagierenden Stoffen kennen gelernt; es war ja, auf die Einheit der Konzentration bezogen, die Aenderung der freien Energie  $A$  (S. 728)

$$A = - RT \ln K;$$

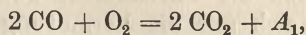
handelt es sich um eine Dissoziation, so bedeutet  $K$  die Dissoziationskonstante und es wird in diesem Falle  $A$  die freie Bildungsenergie

der Verbindung. Wenn uns die Dissoziationskonstanten sämtlicher reagierenden Verbindungen bekannt sind, so kennen wir die Affinität sämtlicher Reaktionen zwischen ihnen, ein Satz, für den die im Kapitel 4 des vorigen Buches durchgeführte Behandlung der Reaktionen zwischen Elektrolyten ein gutes Beispiel bildet.

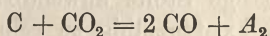
Eine zweite Methode von großer Einfachheit und Genauigkeit zur Bestimmung der Affinität wird uns das folgende Kapitel in der Bestimmung der elektromotorischen Kraft galvanischer Kombinationen erbringen.

Welche Wichtigkeit Affinitätsbestimmungen der soeben dargelegten Art besitzen, dafür mag folgendes Beispiel anstatt vieler eine Illustration liefern. Die Verbrennung von Kohlenstoff ist bekanntlich diejenige Reaktion, deren Arbeitsfähigkeit die Triebkraft der Mehrzahl unserer Motoren liefert. Die Affinität dieser Reaktion, d. h. die maximale äußere Arbeit, die ein g-Atom Kohlenstoff (= 12 g) bei der Verbrennung zu Kohlensäure zu liefern imstande ist, kannten wir bisher nicht und wir kannten daher auch noch nicht die Leistungsfähigkeit einer mit größtmöglichem Nutzeffekt arbeitenden idealen Maschine, die durch Kohle gespeist wird.

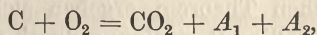
Folgender Weg führt zur Lösung dieser Aufgabe; wir kennen das Gleichgewicht zwischen Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff (S. 765), d. h. die Affinität  $A_1$  der Reaktion



und zwar bei allen Temperaturen; anderseits teilt Rathke (S. 779) mit, daß nach seiner Beobachtung bei Behandlung von Kohlensäure mit glühender Kohle keine vollständige Reduktion zu Kohlenoxyd stattfindet. Ein einziger quantitativer Versuch über das Gleichgewicht zwischen Kohlenoxyd, Kohlensäure und festem Kohlenstoff bei beliebiger Temperatur läßt uns bei allen Temperaturen genau wie im obigen Falle die Affinität  $A_2$  der Reaktion



finden. Die Addition beider Energiegleichungen liefert so indirekt



d. h. die gesuchte Affinität der Verbrennung des Kohlenstoffs, die sich wegen der ungeheuren Kleinheit der Dissoziation der Kohlensäure in Sauerstoff und Kohlenstoff einer direkten Bestimmung entzieht.

Die Arbeiten von Boudouard (Compt. rend. 128. 842; Bull. soc. chim. vom 5. August 1899 und 5. März 1900), der fand, daß bei 1000° und Atmosphärendruck 99,3 % CO und 0,7 % CO<sub>2</sub> neben festem (amorphem) Kohlenstoff koexistieren, gestatten die Affinität von Kohlenstoff und Sauerstoff im Sinne meines obigen Vorschlags zu ermitteln. Nach S. 765 ist bei 1000° Kohlensäure von 1 Atm. Druck zu 0,0027 % dissoziiert. Die Menge Sauerstoff  $x$ , die neben CO von 0,993 und CO<sub>2</sub> von 0,007 Atm. zugegen ist, finden wir aus dem Gesetze der Massenwirkung

$$K \cdot (1)^2 = (0,000027)^2 \cdot 0,0000135$$

$$K \cdot (0,007)^2 = (0,993)^2 \cdot x,$$

woraus  $x = 4,9 \cdot 10^{-19}$  Atm. sich ergibt. Um feste Kohle und Sauerstoff von Atmosphärendruck reversibel zu vereinigen, können wir uns im Sinne des S. 725 beschrie-

benen Kreisprozesses Sauerstoff in das von Boudouard ermittelte Gleichgewicht hinein- und Kohlensäure herausgedrückt denken. Dies ergibt die gesuchte Affinität

$$A = A_1 + A_2 = RT \ln \frac{1}{x} - RT \ln \frac{1}{0,007}$$

oder

$$A = 4,571 \cdot 1273 \cdot \log \frac{0,007}{x} = 94\,000 \text{ cal.}$$

Die Wärmetönung der Reaktion beträgt bei Zimmertemperatur nach S. 673 94 272 cal., ist also von dem obigen Werte kaum verschieden. Da nun nach S. 779  $A$  und  $U$  sich meistens bei tieferen Temperaturen einander nähern, so gelangen wir zu dem Ergebnis, daß die Verbrennungswärme der Kohle bei Zimmertemperatur ziemlich vollständig in äußere Arbeit überführbar ist. Dies Resultat werden wir weiter unten auf ganz andere Weise verifizieren. — Die Zahlen von Boudouard sind von Rhead und Wheeler in einer sorgfältigen Arbeit (Journ. chem. soc. 97. 2178 [1910]) im wesentlichen bestätigt worden.

**Aufstellung eines neuen Wärmetheorems.** Da, wie wir oben (S. 778) gesehen haben, der Vergleich von gesamter und freier Energie bei solchen Reaktionen, bei denen Gase oder Lösungen ins Spiel treten, strenggenommen keinen Sinn hat, auf der anderen Seite aber in den Fällen, in welchen es sich um eine Reaktion zwischen lauter reinen Substanzen handelt, die sich sämtlich in festem oder flüssigem Aggregatzustande befinden, erfahrungsgemäß die Unterschiede zwischen  $A$  und  $U$  häufig klein sind, so drängte sich mir die Vermutung auf, daß es sich hier um ein Grenzgesetz handle, dergestalt, daß  $A$  und  $U$  beim absoluten Nullpunkte nicht nur einander gleich werden, sondern sich asymptotisch berühren. Hiernach würde also

$$\lim \frac{dA}{dT} = \lim \frac{dU}{dT} \quad (\text{für } T = 0) \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

sein müssen; doch ist zu beachten, daß obige Gleichung zunächst nur auf reine feste oder flüssige Stoffe anwendbar ist; Gase hören beim absoluten Nullpunkt auf, existenzfähig zu sein, und das Verhalten von Lösungen bedarf noch näherer Untersuchung.

Aus diesem einfachen Theorem ergeben sich nun eine Reihe von Konsequenzen, die eine völlige Bestätigung durch die Erfahrung gefunden haben; aber auch molekulartheoretisch läßt sich das Theorem auf Grund des Verhaltens der festen Stoffe bei tiefen Temperaturen gegenüber ihrem Energieinhalt gegenwärtig mit Sicherheit ableiten (vgl. den letzten Abschnitt dieses Kapitels).

Wir wollen nun zeigen, daß aus obiger Hypothese sich die Beziehungen zwischen chemischer Affinität und Wärme dergestalt ergeben, daß sich chemische Gleichgewichte aus thermischen Daten berechnen lassen, d. h. daß dadurch das gleiche Problem gelöst erscheint, welches das Berthelotsche Prinzip zu lösen suchte<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Das obige Wärmetheorem findet sich entwickelt Nernst, Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen, Nachr. d. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen, Math.-phys. Kl. 1906 Heft I; vgl. ferner Nernst, Sitzungsber. Preuß. Akad. d. Wissensch. vom 20. Dez. 1906. Eine ausführliche Darstellung und

**Beziehung zwischen Affinität und Wärmeentwicklung für kondensierte Systeme.** Nehmen wir an, was sicherlich in allen Fällen mit hinreichender Annäherung möglich ist, daß wir die spezifischen Wärmen fester und flüssiger Stoffe nach ganzen Potenzen der Temperatur entwickeln können, so muß auch die Wärmeentwicklung  $U$  die Form haben:

$$U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots; \dots \dots \dots (5)$$

führen wir dies in die Gleichung

$$A - U = T \frac{dA}{dT} \dots \dots \dots (3)$$

ein und integrieren, so ergibt sich, wie sich leicht durch Einsetzen in (3) verifizieren läßt,

$$A = U_0 + aT - \alpha T \ln T - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 + \dots, \dots \dots (6)$$

worin  $a$  eine unbekannte Integrationskonstante bedeutet.

Durch Differentiation folgt

$$\frac{dU}{dT} = \alpha + 2\beta T + 3\gamma T^2 + \dots;$$

$$\frac{dA}{dT} = a - \alpha \ln T - \alpha - 2\beta T - \frac{3}{2} \gamma T^2 - \dots$$

Wenn wir zur Grenze  $T = 0$  übergehen, so liefert unser Theorem

$$\lim \frac{dA}{dT} = \lim \frac{dU}{dT} \text{ (für } T = 0) \dots \dots \dots (4)$$

sofort die Bedingungen

$$\alpha = 0 \text{ und } a = 0 \dots \dots \dots (7)$$

und somit wird

$$U = U_0 + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots, \dots \dots \dots (8)$$

$$A = U_0 - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 - \dots, \dots \dots \dots (9)$$

d. h. wir sehen, daß sich  $A$  (was durch Benutzung der bisher bekannten Wärmesätze nicht möglich war) aus lauter thermischen Daten berechnen läßt.

Integrieren wir Formel (3) allgemein, so folgt

$$A = - T \int \frac{U}{T^2} dT + aT$$

die Berechnung zahlreicher Beispiele findet sich in der Monographie Nernst, Silliman lectures, Applications of Thermodynamic to Chemistry (New York 1907, bei Ch. Scribners Sohn); vgl. ferner die Darstellungen bei P l a n c k (Thermodynamik, 5. Aufl. S. 268 ff., 1917) und S a c k u r (Thermochemie und Thermodynamik S. 305 ff. Berlin, bei Springer 1912) und ferner besonders die Monographie von P o l l i t z e r, „Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmethorem“. Stuttgart 1912, bei Enke. — Vor kurzem habe ich das gesamte Material in der Monographie W. Nernst, „Theoretische und experimentelle Grundlagen des neuen Wärmesatzes“ (Halle 1918, bei W. Knapp) zusammengefaßt, auf die ich hier wegen vieler Einzelheiten verweisen muß (in folgendem kurz als „Monographie“ zitiert).



und durch Kombination mit Formel (4)

$$A = -T \int_0^T \frac{U}{T^2} dT; \dots \dots \dots (9a)$$

diese Schreibweise soll die Rechnungsregel andeuten, daß der hinter dem Integralzeichen stehende Ausdruck unbestimmt zu integrieren und die obere Grenze einzusetzen ist<sup>1)</sup>;  $A$  ist mit anderen Worten wiederum berechenbar, wenn man  $U$  als Temperaturfunktion kennt. Uebrigens kann man, wenn man an der abgekürzten Schreibweise der Formel (9 a) Anstoß nimmt, dafür auch

$$A = U - T \int_0^T \frac{dU}{dT} \frac{dT}{T} \dots \dots \dots (9b)$$

schreiben. Hinter dem Integralzeichen treten dann nur noch spezifische Wärmen auf. Es läßt sich leicht durch Differentiation finden, daß Formel (9 b) sowohl Gleichung (3) wie (4) genügt, also ebenfalls als allgemeinste Fassung des neuen Wärmesatzes dienen kann.

Wir erkennen ferner, daß aus der Gleichung (4) durch Kombination mit (3)

$$\lim \frac{dA}{dT} = 0, \lim \frac{dU}{dT} = 0 \text{ (für } T = 0)$$

sich ergibt; aus der ersteren dieser Gleichungen kann man umgekehrt durch Kombination mit (3) Gleichung (4) ableiten, nicht aber aus der letzteren. Wir können daher den neuen Wärmesatz anstatt durch Gleichung (4) auch durch die Beziehung

$$\lim \frac{dA}{dT} = 0 \text{ (für } T = 0)$$

ersetzen.

Die Beziehung

$$\alpha = \lim \frac{dU}{dT} = 0$$

besagt übrigens, daß in der Nähe des absoluten Nullpunktes die Molekularwärmen rein additiv, nämlich gleich der Summe der Atomwärmen, sein müssen und zwar sowohl für feste wie flüssige (amorphe) Körper; dies hat sich vollkommen bestätigt, indem sowohl im Sinne der Quantentheorie wie auch im Sinne aller Beobachtungen (vgl. S. 273 ff.) die Atomwärmen fester Körper bei tiefen Temperaturen sämtlich gleich Null oder wenigstens sehr klein werden.

Die Koeffizienten  $\beta$  und  $\gamma$ , die aus den spezifischen Wärmen sich berechnen lassen, sind nun, wie die Berechnung zahlreicher Beispiele

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die aufklärende mathematische Studie von A. Byk, Physik. Zeitschr. 20. 505 (1919).

lehrt, numerisch nicht sehr groß, und so erklärt sich, daß, wenn es sich um erhebliche Wärmetönungen handelt,  $A$  und  $U$  (prozentisch) wenig voneinander verschieden sind — eine insbesondere für die Umsetzung fester Körper häufig konstatierte Tatsache; dieselbe erklärt zugleich im wesentlichen die von B e r t h e l o t zugunsten seines Prinzips angeführten Regelmäßigkeiten.

Schließlich möge noch eine graphische Darstellung die Verhältnisse näher erläutern. Benutzen wir zur Darstellung von  $U$  als Temperaturfunktion wiederum nur das erste Glied, so würde bei Benutzung der Gleichungen (5) und (6), d. h. lediglich mit Hilfe der bekannten beiden Wärmesätze, der Verlauf, wie er in Fig. 55 gezeichnet ist, sich ergeben, und der-

Fig. 55.

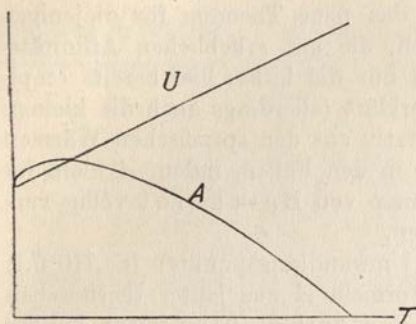
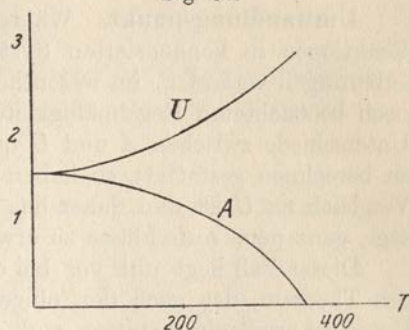


Fig. 56.



artige Kurven sind auch unter anderem von v a n't H o f f<sup>1)</sup> und von B r o e n s t e d<sup>2)</sup> diskutiert worden; besonders aber sei auf die Erwägungen H a b e r s<sup>3)</sup> hingewiesen.

Wesentlich anders müssen die Kurven verlaufen, wenn man mit den bekannten Wärmesätzen die neue Hypothese (4) kombiniert. Nehmen wir auch hier in der Reihenentwicklung für  $U$  nur ein Glied, so würde

$$U = U_0 + \beta T^2, \quad A = U_0 - \beta T^2$$

zu setzen sein, und wir erhalten so das in Fig. 56 gezeichnete Kurvenbild.

Der Fortschritt, den unsere neue Hypothese uns bringt, zeigt sich darin, daß die Integrationskonstante  $a$ , die für jede Reaktion gesondert zu bestimmen wäre, in Wegfall kommt und daß daher bei kondensierten Systemen eine Berechnung von  $A$  lediglich aus thermischen Daten möglich wird.

Die Gleichung (4) gilt natürlich für jede Form des Grenzüberganges, gleichgültig ob wir ihn uns bei konstantem Druck oder bei konstantem Volumen vollzogen denken; wir müssen nur die Gleichung des zweiten Wärmesatzes (3) sachgemäß auf das betreffende kondensierte System anwenden. Es ist ein Irrtum, wenn man gelegentlich angenommen hat.

<sup>1)</sup> Boltzmann - Festschrift 1904, S. 233.

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 56. 645 (1906).

<sup>3)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 41. 436 (1904).

letztere Gleichung bezöge sich nur auf konstantes Volumen; ganz im Gegenteil hat man sie bei kondensierten Systemen, sei es, daß man die Affinität der betreffenden Reaktion durch Dampfspannungen, Löslichkeiten, Dissoziationsspannungen oder durch elektromotorische Kräfte ausdrückte, fast ausschließlich in der Form

$$A_p - U_p = T \left( \frac{dA}{dT} \right)_p$$

verwendet. Uebrigens kann man den Druck  $p = 1$  Atm., der naturgemäß am häufigsten herrscht, bei kondensierten Systemen praktisch mit dem Drucke Null identifizieren und so von der äußeren durch Volumänderung bedingten Arbeit ganz absehen.

**Umwandlungspunkt.** Während das neue Theorem für diejenigen Reaktionen in kondensierten Systemen, die mit erheblichen Affinitätsäußerungen verlaufen, im wesentlichen nur die bisher hier bereits empirisch beobachteten Regelmäßigkeiten erklärt (allerdings auch die kleinen Unterschiede zwischen  $A$  und  $U$  qualitativ aus den spezifischen Wärmen zu berechnen gestattet), so haben wir in den Fällen, indem  $A$  klein im Vergleich zu  $U$  ist und daher das Prinzip von Berthelot völlig versagt, ganz neue Aufschlüsse zu erwarten.

Dieser Fall liegt nun vor bei den Umwandlungspunkten (S. 710 ff.); das Theorem, das nach den obigen Formeln  $A$  aus lauter thermischen Daten zu ermitteln gestattet, muß also u. a. auch die Temperatur, bei der

$$A = 0$$

ist, d. h. die Umwandlungstemperatur berechnen lassen; hierzu dient die Formel

$$A = U_0 - \beta T^2,$$

wobei wir uns in der Entwicklung für  $U$  auf zwei Glieder beschränken, also annehmen, daß die Differenz der Wärmekapazitäten der verschwindenden und entstehenden Stoffe sich der Temperatur proportional ändert.

Als Beispiel betrachten wir die Umwandlung von monoklinem in rhombischen Schwefel. Ueber diese Umwandlung verdanken wir Broensted<sup>1)</sup> eine eingehende Untersuchung, indem dieser Forscher sowohl  $U$  wie  $A$  für verschiedene Temperaturen ermittelte.

Setzen wir für die Umwandlung von 1 g Schwefel

$$U = U_0 + \beta T^2,$$

d. h. nehmen wir an, daß, da nach dem ersten Wärmesatz

$$\frac{dU}{dT} = 2\beta T = c_2 - c_1$$

( $c_2$  und  $c_1$  spezifische Wärmen der beiden Modifikationen) gilt, die Differenz der spezifischen Wärmen der beiden Modifikationen der absoluten Temperatur proportional ansteigt, so findet sich

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 55. 371 (1906).

$$U = 1,57 + 1,15 \cdot 10^{-5} T^2$$

$T$	$U$ (beob.)	$U$ (ber.)	Beobachter
273	2,40	2,43	Broensted (l. c.)
368	3,19	3,13	Tammann (S. 711)

Der obige Ansatz befriedigt die bisherigen Messungen; er stimmt ferner auch ziemlich gut mit den Messungen der spezifischen Wärme überein. Es muß nämlich nach obigem

$$\frac{dU}{dT} = c_2 - c_1 = 2,30 \cdot 10^{-5} T$$

sein, was in folgender Tabelle geprüft wird:

$T$	$\frac{dU}{dT}$	$2,30 T \cdot 10^{-5}$	Beobachter
83	0,0854 — 0,0843 = 0,0011	0,0019	Nernst
93	0,0925 — 0,0915 = 0,0010	0,0021	Nernst
138	0,1185 — 0,1131 = 0,0054	0,0032	Koref
198	0,1529 — 0,1473 = 0,0056	0,0046	Nernst
235	0,1612 — 0,1537 = 0,0075	0,0054	Koref
290	0,1774 — 0,1720 = 0,0054	0,0067	Wigand <sup>1)</sup>
293	0,1794 — 0,1705 = 0,0089	0,0067	Koref
299	0,1809 — 0,1727 = 0,0082	0,0069	Wigand
329	0,1844 — 0,1764 = 0,0080	0,0076	Regnault

Es liegt wohl außerhalb der Beobachtungsfehler, daß die betreffende Differenz bei tiefen Temperaturen etwas kleiner, bei hohen etwas größer ist, als obiger Formel entspricht; doch sind die Unterschiede zu klein, als daß die Genauigkeit obiger Formeln dadurch merklich beeinflußt werden könnte. Jedenfalls haben die Versuche den durch die vorstehenden Formeln vorausgesagten Gang der spezifischen Wärmen zunächst hinreichend bestätigt.

Damit ist nun zugleich  $A$  bestimmt zu

$$A = 1,57 - 1,15 \cdot 10^{-5} T^2$$

(Fig. 56 S. 785 gibt den Verlauf von  $U$  und  $A$  nach diesen Formeln wieder).

Berechnen wir die Umwandlungstemperatur  $T_0$  (unter dem Druck des gesättigten Schwefeldampfes), bei der  $A$  (abgesehen von der verschwindend kleinen, durch die Volumdifferenz der beiden Modifikationen bedingten äußeren Arbeit) gleich Null wird, so findet sich

$$T_0 = \sqrt{\frac{1,57}{1,15 \cdot 10^{-5}}} = 369,5 \text{ (anstatt } 273 + 95,4 = 368,4\text{)}.$$

Ferner hat Broensted durch Löslichkeitsbestimmungen (vgl.

<sup>1)</sup> Annalen d. Physik (4) 22. 79 (1907).

S. 151 und 720) die Werte von  $A$  (in g-cal.) für eine Reihe von Temperaturen bestimmt:

$T$	$A$ (beob.)	$A$ (ber.)
273	0,72	0,71
288,5	0,64	0,61
291,6	0,63	0,59
298,3	0,57	0,55

Die beobachteten Werte von  $A$  sind nach Broensted um einige Prozent unsicher, und so weit geht auch die Uebereinstimmung. Wir können also konstatieren, daß sich in der Tat die maximale Arbeit obiger Reaktion lediglich aus thermischen Daten berechnen läßt<sup>1)</sup>.

Bezeichnen wir mit  $c_1^0$  und  $c_2^0$  die spezifischen Wärmen und mit  $U^0$  die Umwandlungswärme beim Umwandelungspunkt  $T_0$ , so wird auch, wie leicht abzuleiten,

$$T_0 = \frac{U^0}{c_2^0 - c_1^0}.$$

Die entsprechende Gleichung gilt natürlich auch für den Schmelzpunkt, aber ebenfalls nur unter der Voraussetzung, daß die Differenz der spezifischen Wärmen zwischen der festen Substanz und der unterkühlten Flüssigkeit der absoluten Temperatur proportional ansteigt. Dies scheint nun in der Tat in vielen Fällen annähernd erfüllt zu sein, indem Tamman<sup>2)</sup> obige Beziehung rein empirisch auffand; so ist z. B. für Naphthalin

$$U^0 = 34,7 \quad c_1^0 = 0,332 \quad c_2^0 = 0,442$$

und somit

$$T_0 = \frac{34,7}{0,11} = 315 \text{ (anstatt 353).}$$

Für Wasser, das im flüssigen Zustande bekanntlich, offenbar infolge starker Assoziation, große Anomalien bezüglich der spezifischen Wärme aufweist und wo daher die Entwicklung für  $U$  nicht mit dem zweiten Gliede abgebrochen werden darf, stimmt entsprechend obige Beziehung auch nicht annähernd, indem

$$T_0 = \frac{80}{1,00 - 0,51} = 163 \text{ (anstatt 273)}$$

sich ergibt.

Um hier die Rechnung durchführen zu können, müßten wir den Verlauf der spezifischen Wärme des unterkühlten Wassers bei tiefen Tem-

<sup>1)</sup> Die von Broensted (l. c.) mit Hilfe viel komplizierterer Formeln lediglich auf Grund des zweiten Wärmesatzes durchgeführte Berechnung leistet auch insofern weniger, als  $T_0$  als bekannt vorausgesetzt wird, und gibt ganz falsche Werte für die Differenz der spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen. — Wegen einer genaueren Berechnung vgl. S. 790.

<sup>2)</sup> Kristallisieren und Schmelzen S. 42 ff. (Leipzig 1903).

peraturen kennen; eine direkte Messung ist hier zwar untunlich, aber es wird vielleicht auf theoretischem Wege möglich sein, hier einen Einblick zu gewinnen.

Von weiteren Beispielen sei die von Schottky und später vom Verfasser untersuchte Hydratation von Salzen erwähnt<sup>1)</sup>; besonders interessante Verhältnisse zeigte die Hydratation von Ferrocyanium durch Eis. Bei sehr tiefen Temperaturen sind  $A$  und  $U$  positiv; wegen der ungewöhnlich großen Molekularwärme des Hydratwassers im Ferrocyanium nimmt  $U$  stark ab und wird bereits bei  $200^{\circ}$  abs. negativ, während  $A$  umgekehrt überall ansteigt. Wir haben also oberhalb  $200^{\circ}$  den interessanten Fall, daß eine Affinität zwischen zwei festen Körpern besteht, die positiv ist, während die entstehende (ebenfalls feste) Verbindung sich unter Wärmeabsorption bildet, somit einen völligen Widerspruch zum Prinzip von Berthelot selbst bei einer Reaktion zwischen lauter festen Körpern; der neue Wärmesatz hingegen läßt dies Verhalten aus dem Verlauf der spezifischen Wärmen vorhersehen.

Am Schlusse dieses Abschnitts sei noch folgende allgemeine Bemerkung gemacht: offenbar braucht man strenggenommen bei der Benutzung der Gleichung (8) die spezifischen Wärmen bis zum absoluten Nullpunkt, und so könnte leicht der Eindruck entstehen, als ob die Anwendung des neuen Wärmetheorems sehr hypothetisch wäre. Die Sache liegt aber in Wirklichkeit so, daß bereits bei meistens bequem erreichbaren Temperaturen die Bedingungen

$$\frac{dA}{dT} = \frac{dU}{dT} = 0,$$

mit anderen Worten die Gleichheit von  $A$  und  $U$  erfüllt sind. Die Berechnung zahlreicher Beispiele hat nämlich gelehrt, daß selbst bei absoluten Temperaturen von  $100^{\circ}$ , mit denen sich gegenwärtig bereits sehr gut arbeiten läßt, der Unterschied von  $A$  und  $U$  nur wenige 100 Kalorien, meistens aber sehr viel weniger beträgt. Beim Siedepunkt des Wasserstoffs ( $20^{\circ}$ ), einem Temperaturgebiet, das, wie insbesondere die neueren Arbeiten von Dewar und Kamerlingh Onnes gezeigt haben, ebenfalls der exakten Untersuchung zugänglich ist, wird der fragliche Unterschied meistens zu vernachlässigen sein (vgl. auch S. 790).

**Affinität und Schmelzpunkt.** Wie wir S. 279 sahen, kann man aus der Lindemannschen Formel mit einer ziemlichen Annäherung auf den Verlauf der spezifischen Wärme schließen, wenn der Schmelzpunkt des Elementes oder der Verbindung bekannt ist. Wie Koref (S. 280) in Durchführung dieser zuerst von Lindemann geäußerten Idee nachwies, fällt die Affinität mit steigender Temperatur (wie in Fig. 56 gezeichnet), wenn die Summe der Atomschmelzpunkte der entstehenden Moleküle erheblich größer ist als die der verschwindenden — und umgekehrt. Diese Regel ist zur bequemen Orientierung über den Verlauf der  $A$ - und  $U$ -Kurven von Nutzen.

<sup>1)</sup> Vgl. darüber meine S. 783 erwähnte Monographie.

**Graphische Integration.** Anstatt der Interpolationsformel (8), deren Berechtigung bei allen thermodynamischen Rechnungen außer allem Zweifel steht, kann man sich zur Auswertung des Integrals in Gleichung (9b) auch graphischer Methoden bedienen, indem man unter Berücksichtigung der vorhandenen Messungen, ähnlich wie in Fig. 56 geschehen,  $U$  zeichnet und dann  $A$  zunächst parallel mit  $U$  ein kleines Stück auszieht (soweit  $U$  der Temperaturachse parallel verläuft), hierauf aber unter Berücksichtigung der geometrischen Beziehung

$$\operatorname{tg} \alpha = - \frac{dA}{dT} = \frac{U - A}{T}$$

( $\alpha$  Winkel der in jedem Punkte an Kurve  $A$  gelegten Tangente mit der positiven Seite der  $T$ -Achse) die  $A$ -Kurve in ihrem weiteren Verlaufe zeichnet. Ueber die nähere Ausführung dieser graphischen Integration vgl. meine Monographie S. 70 u. 192; am gleichen Orte, S. 90, findet sich übrigens die Verwertung der S. 787 besprochenen Messungen am Schwefel nach der eben beschriebenen graphischen Methode, die natürlich erheblich zuverlässiger ist, als die stark abgekürzte S. 786 benutzte Interpolationsformel. Es ist zum Verständnis der Sache sehr förderlich, sich unter Ausführung der graphischen Methode selber davon zu überzeugen, wie sich  $A$  aus dem Verlaufe der  $U$ -Kurve ableiten läßt.

### Benutzung theoretischer Formeln der spezifischen Wärme.

Würden wir im Besitze sicherer theoretischer Formeln zur Berechnung der Atomwärmen fester und flüssiger (amorpher) Körper bis herab zum absoluten Nullpunkte sein, so können wir, falls bei einer beliebigen Temperatur die Reaktionswärme gegeben ist,  $U$  und somit auch  $A$  nach Formel 9a oder 9b berechnen. Dies ist nun im allgemeinen nicht der Fall, wenn wir auch im Buch 1, Kap. III die wichtigen Gesichtspunkte kennen gelernt haben, zu denen die Quantentheorie geführt hat und die uns den Weg zu recht brauchbaren Interpolationsformeln zeigten. Nur über ein allgemein gültiges und aller Wahrscheinlichkeit sehr exaktes Gesetz verfügen wir, nämlich D e b y e s  $T^3$ -Gesetz der Atomwärmen bei sehr tiefen Temperaturen. Dies Gesetz lehrt, daß bei sehr tiefen Temperaturen stets die Beziehungen<sup>1)</sup>

$$U = U_0 + \delta T^4, \quad A = U_0 - \frac{\delta}{3} T^4$$

gelten müssen, wo  $\delta$  einen in jedem Falle erst zu ermittelnden Koeffizienten bedeutet. Immerhin erkennen wir, daß, wenn wir einmal in das Gebiet des  $T^3$ -Gesetzes gelangt sind, die Extrapolation bis zum absoluten Nullpunkt mit Sicherheit erfolgen kann, was natürlich der experimentellen Anwendung des neuen Wärmesatzes ein nützliches Fundament verschafft. Und weiter können wir bei Stoffen, bei denen die Messung der spezifischen Wärme sich nicht bis zu so tiefen Temperaturen hat ausdehnen lassen, durch Vergleich mit analogen Stoffen, bei denen dies möglich war, uns

<sup>1)</sup> Die S. 785 benutzten Interpolationsformeln, wenn auch im großen und ganzen brauchbar und einfach, müssen also bei sehr tiefen Temperaturen versagen.

meistens ein hinreichend sicheres Bild des Verlaufs der spezifischen Wärme bis zum absoluten Nullpunkt machen.

Man erkennt leicht, daß bei praktischen Anwendungen des neuen Wärmesatzes außer der Reaktionswärme lediglich die Kenntnis von Ausdrücken der Form

$$E = \int_0^T C_p dT \quad \text{und} \quad F = T \int_0^T \frac{E}{T^2} dT$$

verlangt wird; darin bedeutet  $C_p$  die Atomwärme eines Elements oder die mittlere Atomwärme bei einer Verbindung.  $E$  ist der Energieinhalt,  $F$  eine Temperaturfunktion, die man passend als „Inhalt an freier Energie“ bezeichnen kann. Die Auswertung obiger Ausdrücke kann graphisch oder unter Benutzung einer beliebigen brauchbaren Interpolationsformel von  $C_p$  erfolgen.

Wegen der Verwendung der verschiedenen Formeln für die Atomwärme vgl. die S. 783 erwähnte Monographie des Verfassers, woselbst sich auch zahlreiche Tabellen befinden, ferner auch die Monographie von Pollitzer<sup>1)</sup>.

**Entropie und neuer Wärmesatz.** Thermodynamisch ist die Entropie  $S$  definiert durch die Gleichung:

$$dS = \frac{dQ}{T},$$

worin  $dS$  die Zunahme der Entropie bei einem bei der Temperatur  $T$  unter der Wärmeaufnahme  $dQ$  verlaufenden Prozeß ist; integriert erhalten wir:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}.$$

Für einen isothermen, reversiblen Prozeß folgt:

$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} = \frac{A - U}{T}$$

oder mit Benutzung von Gleichung (3) S. 733

$$S_2 - S_1 = \frac{dA}{dT}.$$

Unser Wärmesatz nimmt also die Form an

$$\lim (S_2 - S_1) = 0 \quad (\text{für } T = 0);$$

<sup>1)</sup> Eine Berechnung des Inhalts fester Körper an gesamter und an freier Energie auf Grund der bisher gemessenen spezifischen Wärmen verdankt man Hild egard Miething (Abhandl. Bunsenges. Nr. 9, Halle 1920, bei Knapp). Diese Tabellen erleichtern die Rechnung ungemein, wie unter anderem am Beispiel der Umwandlung Diamant-Graphit gezeigt wird. Vgl. hierzu ferner besonders E. Baur, K. Sicking und E. Schenker, Zeitschr. anorg. Chem. 92. 313 (1915).



er besagt also, daß in der Nähe des absoluten Nullpunktes alle Vorgänge ohne Aenderung der Entropie sich abspielen.

Man kann nun noch einen Schritt weiter gehen und mit Planck<sup>1)</sup> die Einzelentropien gleich Null setzen. Dann lautet unser Wärmesatz: Beim Nullpunkt der absoluten Temperatur besitzt die Entropie eines jeden chemisch homogenen festen oder flüssigen Körpers den Wert Null. Die Entropie eines Körpers bei der Temperatur  $T$  ist dann:

$$S = \int_0^T \frac{c dT}{T}.$$

Damit für endliche Temperaturen die Entropie endliche Werte annimmt, muß die Molekularwärme  $c$  beim absoluten Nullpunkt verschwindend klein sein, während wir früher mit der Gleichung

$$\lim \frac{dU}{dT} = 0 \quad (\text{für } T = 0)$$

nur die Forderung aufstellten, daß in der Nähe des absoluten Nullpunktes die Wärmekapazität bei jeder Umwandlung ungeändert bleibt.

Jetzt, wo die Annahme, daß in der Nähe des absoluten Nullpunktes alle spezifischen Wärmen (selbst die der Gase) verschwindend klein werden, theoretisch und, soweit dies möglich war, auch experimentell soweit sichergestellt erscheint, daß ernsthafter Widerspruch dagegen nicht mehr erhoben wird, ist natürlich auch jeder Unterschied zwischen obigen Auffassungen verschwunden; für die praktischen Anwendungen des Wärmesatzes, bei denen es immer nur auf Entropieänderungen ankommt, hat er nie existiert.

Immerhin ist mit der Möglichkeit zu rechnen (die mir wegen des wohl sicheren Vorhandenseins der Radioaktivität auch beim absoluten Nullpunkt nahegerückt erscheint), daß beim absoluten Nullpunkt die Atomwärmern einem zwar kleinen und für jede Atomart eindeutig bestimmten, aber endlichen Grenzwerte zustreben. Dann müßte die speziellere Plancksche Fassung meines Wärmesatzes aufgegeben werden, nicht aber die meinige, allgemeinere, ohne daß sich an der praktischen Verwendung meines Wärmesatzes auch nur in einem einzigen Falle das Allergeringste ändert. — Wenn also jetzt vielfach in der Literatur die Bemerkung sich findet, daß der Ansatz

$$\lim S = 0 \quad (\text{für } T = 0)$$

allgemeiner sei, als der meinige

$$\lim (S_2 - S_1) = 0 \quad (\text{für } T = 0),$$

so beweisen die betreffenden Autoren, mögen sie auch noch so viele thermodynamische Arbeiten veröffentlicht haben, daß ihnen die Grundprinzipien der Thermodynamik fremd geblieben sind. Bei allen thermodynamischen

<sup>1)</sup> Planck, Thermodynamik, S. 269. Leipzig 1911.

Anwendungen handelt es sich eben nie um absolute Entropien, sondern nur um Entropieänderungen.

Im übrigen ist es, da sicherlich die Atomwärmen beim absoluten Nullpunkt, wenn nicht gerade Null, so doch ungeheuer klein sind, praktisch vollkommen gestattet, so zu rechnen, als ob sie Null wären, was auch im folgenden geschehen soll. Natürlich muß aber, auch wenn die Atomwärmen nicht gegen Null konvergieren, vorausgesetzt werden, daß die Bedingung

$$\lim \frac{dU}{dT} = 0 \quad (\text{für } T = 0)$$

bei allen Naturprozessen in jedem Falle erfüllt bleibt.

### Chemisches Gleichgewicht im homogenen gasförmigen System.

Es läßt sich nun leicht zeigen, daß auch das Gleichgewicht in homogenen gasförmigen Systemen sich berechnen läßt, wenn wir, wie oben, die Wärmetönungen und außerdem die Integrationskonstanten der Dampfdruckkurven der reagierenden Substanzen kennen.

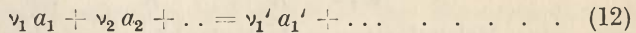
Wenn die Wärmetönung durch den Ausdruck

$$U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots \quad (10)$$

gegeben ist, so liefert nach S. 740 der zweite Wärmesatz die Beziehung

$$\ln K = -\frac{U_0}{RT} + \frac{\alpha}{R} \ln T + \frac{\beta}{R} T + \frac{\gamma}{2R} T^2 \dots + I \quad (11)$$

Um unser Wärmetheorem anwenden zu können, betrachten wir das betreffende Gleichgewicht bei so tiefen Temperaturen, daß alle reagierenden Molekül-gattungen als Bodenkörper möglich sind; wir können dann die gleiche Reaktion zwischen lauter festen und flüssigen (reinen) Substanzen ins Auge fassen, und zwar möge sie nach dem Schema



verlaufen. Für jede dieser Substanzen liefert der zweite Wärmesatz eine Dampfdruckformel, die wir als eine Spezialformel der Gleichung (11) auffassen können; bedeutet nämlich  $\xi$  die Konzentration des gesättigten Dampfes, so wird

$$K = \xi$$

und demgemäß

$$\ln \xi = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\alpha_0}{R} \ln T + \frac{\beta_0}{R} T + \frac{\gamma_0}{2R} T^2 \dots + i, \quad (13)$$

worin also

$$\lambda = \lambda_0 + \alpha_0 T + \beta_0 T^2 + \gamma_0 T^3 + \dots \quad (14)$$

die Wärmetönung des Kondensationsprozesses und  $i$  die Integrationskonstante bedeutet.

Um die Affinität der Reaktion (12) zu berechnen, leiten wir dieselbe isotherm und reversibel, genau wie S. 724 ff. beschrieben, und so finden wir

$$A = RT (\ln K - \sum \nu \ln \xi), \quad (15)$$

worin  $\sum \nu \ln \xi$  die Summation

$$+ \nu_1 \ln \xi_1 + \nu_2 \ln \xi_2 + \dots - \nu_1' \ln \xi_1' - \dots$$

bedeutet.

Nun lehrte unser Wärmethorem (S. 782), daß für eine Reaktion nach dem Schema der Gleichung (12) die Koeffizienten der Glieder  $T$  und  $T \ln T$  in Gleichung (15) verschwinden müssen; kombinieren wir diese Gleichung mit (11) und (13), so sehen wir sofort, daß das Glied der Reihenentwicklung, welches  $T$  als Faktor enthält<sup>1)</sup>,

$$R T (I - \sum \nu_i)$$

lautet, und so folgt

$$I = \sum \nu_i \dots \dots \dots (16)$$

Diese Gleichung stellt eine sehr merkwürdige Konsequenz des neuen Wärmethorems dar; die Gleichung (11) enthält nämlich außer thermischen Größen nur noch die Integrationskonstante  $I$ ; diese ist aber nunmehr auf eine Summe von Integrationskonstanten zurückgeführt, die für jede Molekülgattung ein für allemal bestimmt werden können und zwar am direktesten aus den Dampfdruckkurven der betreffenden Substanz im flüssigen oder festen Zustande. Gleichzeitig lehren die obigen Rechnungen, daß die Integrationskonstante  $i$  unabhängig von der Natur des Kondensationsproduktes ist, d. h. z. B. für Eis und flüssiges Wasser einen identischen Wert besitzt; die beiden bekannten Wärmesätze sagen hierüber gar nichts aus.

**Heterogenes Gleichgewicht.** Wir wollen nunmehr annehmen, daß an einem homogenen gasförmigen System, für das nach den Entwicklungen des vorigen Abschnitts die Beziehung

$$\ln K = -\frac{U_0}{RT} + \frac{\alpha}{R} \ln T + \frac{\beta}{R} T + \frac{\gamma}{2R} T^2 + \sum \nu_i \dots (17)$$

gilt, eine Molekülgattung als Bodenkörper partizipiert. Dann subtrahieren wir von obiger Gleichung den Ausdruck

$$\nu \ln \xi = \left( -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\alpha_0}{R} \ln T + \frac{\beta_0}{R} T + \frac{\gamma_0}{2R} T^2 + i \right) \nu,$$

der sich auf den betreffenden Bodenkörper bezieht. Dadurch erreichen wir, daß die Gleichgewichtskonstante  $K$  in den Wert übergeht, der nach den früheren Regeln (S. 553) dem betreffenden heterogenen Gleichgewichte zukommt; aus dem letzten Gliede fällt entsprechend der auf diese Molekülgattung bezügliche  $i$ -Wert heraus und die übrigen Glieder, die lediglich thermische Größen enthalten, gehen analog in diejenigen Werte über, die sich auf das heterogene System beziehen.

Wenn mehrere Molekülgattungen als Bodenkörper partizipieren, so ist obige Operation entsprechend oft zu wiederholen, und so gelangen wir schließlich zu dem einfachen Ergebnis, daß Gleichung (17) auch auf hetero-

<sup>1)</sup> Die Bedingung, daß auch der Faktor von  $T \ln T$  verschwindet, ist durch die Additivität der Atomwärme fester Stoffe bei sehr tiefen Temperaturen erfüllt, liefert also nichts Neues.

gene Systeme, bei denen beliebig viele feste Körper mit einer Gasphase koexistieren, anwendbar ist; die thermischen Größen beziehen sich dann auf die Wärmetönung der betreffenden Reaktion, bei der Bildung der Größe  $K$  sind nur diejenigen Molekül-gattungen zu berücksichtigen, die nicht zugleich als Bodenkörper koexistieren, und entsprechend sind auch nur für diese Molekül-gattungen die  $i$ -Werte zu addieren, um die Integrationskonstante  $I$  zu erhalten.

**Aufstellung von Dampfdruckformeln.** Bei hinreichend tiefen Temperaturen muß nach den Betrachtungen S. 284 ff. die Molekularwärme aller Gase gegen den Wert

$$C_p = \frac{5}{2} R$$

konvergieren; bezeichnet also  $E$  den Energieinhalt des Kondensats, sei es, daß dasselbe kristallisiert oder eine unterkühlte Flüssigkeit (amorph) ist, so wird nach S. 59

$$\lambda = \lambda_c + \frac{5}{2} R T - E. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17 a)$$

Nun wissen wir ferner, daß  $E$  für alle festen Körper bei tiefen Temperaturen verschwindend klein wird, während es für hohe Temperaturen, zumal bei Flüssigkeiten, deren Molekularwärme nach S. 59 hier immer größer ist, als im Gaszustande, erheblich wird. In der Nähe des kritischen Punktes wird sogar durch den Einfluß von  $E$  die Verdampfungswärme gleich Null. Somit muß also die Verdampfungswärme bei tiefen Temperaturen zunächst wachsen, ein Maximum erreichen, um dann abzunehmen.

Die Tatsache, daß die Verdampfungswärme immer ein Maximum besitzen muß, die jetzt außer Zweifel ist, war vollkommen unbekannt, als ich meinen Wärmesatz aufstellte, und ist erst an der Hand desselben von mir erschlossen worden, ehe noch der Abfall der Atomwärme aller festen Körper bei tiefen Temperaturen experimentell gesichert war. Erst später wurde dieser Abfall auch quantentheoretisch gefordert.

Gleichung (17 a) liefert, in die Formel von Clausius-Clapeyron eingeführt und ähnlich, wie S. 70, integriert<sup>1)</sup>.

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{R T} + 2,5 \ln T - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{E}{T^2} dT + i. \quad . \quad (17 b);$$

da aber der für  $C_p$  benutzte Wert bei mehratomigen Gasen nur für sehr tiefe Temperaturen gilt, so ist auch die Gültigkeit von (17 a) und (17 b) auf dies Temperaturgebiet beschränkt. Und da das Anwachsen von  $C_p$  vom Werte  $\frac{5}{2} R$  bis auf die z. B. bei Zimmertemperatur gefundenen, meistens

<sup>1)</sup> N e r n s t, Solveykongreß; deutsch von E u c k e n S. 233 (1914, bei Knapp). — Die Berechnung von Dampfdruckkurven nach Formel (17 b) wird durch die S. 791 erwähnten M i e t h i n g s c h e n Tabellen sehr vereinfacht.

viel höheren Werte (vgl. Tabelle S. 285) uns, außer beim Wasserstoff, zurzeit unbekannt ist, so stoßen wir bei der Berechnung des Dampfdrucks von den tiefsten Temperaturen an auf eine zurzeit meistens unüberwindliche Schwierigkeit; die Verwendung der Gleichung (17 b) ist also praktisch auf einatomige Gase beschränkt, löst allerdings hier das Problem vollkommen.

Der Wert von  $i$  hängt nach S. 794 nur von der Natur des betreffenden Gases, und zwar, wie wir später sehen werden, nur von seinem Molekulargewichte ab; er ist also nach dem neuen Wärmesatze derselbe, gleichgültig, ob wir Formel (17 b) auf den Dampfdruck flüssiger oder fester oder schließlich etwa auf den Druck von aus Kalziumkarbonat chemisch entwickelter Kohlensäure (S. 548) anwenden.

Unter diesen Umständen erschien die Ableitung einer Näherungsformel für die Dampfdruckkurve von Wichtigkeit und eine solche gelang auf folgendem Wege<sup>1)</sup>. Wir setzen für die Verdampfungswärme

$$\lambda = (\lambda_0 + 1,75 R T - \varepsilon T^2) \left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right);$$

der Faktor  $\left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right)$ , der erst bei größeren Drucken ( $\pi_0 =$  krit. Druck) erheblich wird, bewirkt, daß  $\lambda$  beim kritischen Punkte verschwindet. Der Koeffizient  $\varepsilon$  ist positiv; so resultiert also für  $\lambda$  ein anfängliches Ansteigen, ein Maximum und schließlich ein Verschwinden beim kritischen Punkte. Wir sind somit sicher, den Verlauf der Verdampfungswärme (im Gegensatz zu allen früher benutzten Interpolationsformeln) vom absoluten Nullpunkt bis zum kritischen Punkt im wesentlichen richtig wiedergegeben zu haben.

Um zur Dampfdruckformel zu gelangen, müssen wir  $\lambda$  in die bekannte Gleichung (S. 67)

$$\lambda = T \frac{d p}{d T} (v - v')$$

einführen, doch wird die Integration erst durch folgende empirisch gefundene und gut stimmende Beziehung

$$p (v - v') = R T \left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right)$$

ermöglicht. Auch diese Gleichung muß in großen Zügen stimmen, weil sie bei kleinen Drucken das Gasgesetz und beim kritischen Druck  $v = v'$  liefert, wie es sein muß; sie schließt sich aber den Messungen sogar recht gut an.

Wir finden nunmehr leicht

$$\lambda = R T^2 \frac{d \ln p}{d T} \left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right)$$

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{R T} + 1,75 \ln T - \frac{\varepsilon}{R} T + i'. \quad \dots \quad (17c)$$

Diese Dampfdruckformel enthält nur drei Konstanten, hat sich aber in sehr zahlreichen Fällen als geeignet erwiesen, Dampfdrucke von Kristallen und Flüssigkeiten über gewaltige Temperaturintervalle mit beträchtlicher

<sup>1)</sup> Nernst, Gött. Nachr. 1906, Heft 1.

Genauigkeit recht genau wiederzugeben. Nach Einführung gewöhnlicher Logarithmen erhalten wir

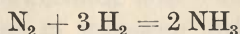
$$\log p = -\frac{\lambda_0}{4,571 T} + 1,75 \log T - \frac{\varepsilon}{4,571} T + C, \dots (18)$$

worin  $C$  die sogenannte „konventionelle chemische Konstante“ bedeutet.

Anwendungen der obigen Dampfdruckformel finden sich für Eis bei Nernst (Verhandl. deutsch. physik. Ges. 1909, Heft 15) und bei Sophus Weber (Verhandl. dänischer Akad. d. Wiss. 1915, Nr. 6), der die Dampfdruckformel mit den von mir aus einem relativ kleinen Temperaturintervall ermittelten Konstanten für ein viel weiteres Intervall bestätigt fand, für Sauerstoff und Stickstoff bei H. v. Sienens (Ann. d. Physik 42. 871 [1913]), für feste und flüssige Kohlensäure bei E. Falcik (Physik. Zeitschr. 9. 433 [1908]), für Benzol bei J. Barker (Zeitschr. physik. Chem. 71. 235 [1910]), für zahlreiche organische Verbindungen bei C. F. Mündel (ibid. 85. 435 [1913]). In der zuletzt erwähnten Arbeit findet sich der wichtige Nachweis daß bei hochatomigen Stoffen  $\lambda_0$ ,  $\varepsilon$  und  $C$  innerhalb gewisser Grenzen untereinander, verändert werden können, ohne daß der gute Anschluß an die Erfahrung verloren geht, was natürlich die Sicherheit der  $C$ -Bestimmung beeinträchtigt. — Daß die mit obiger Dampfdruckformel gewonnenen  $C$ -Werte nur Näherungswerte bedeuten, geht schon daraus hervor, daß sie bei tiefen Temperaturen nicht in die exakte Gleichung (17b) übergeht, weil sie anstatt des theoretisch sicheren Zahlenfaktors 2,5 den empirisch gefundenen und wegen gewisser Vernachlässigungen besser stimmenden Wert 1,75 enthält.

**Numerische Berechnung chemischer Gleichgewichte aus Wärmetönungen.** Die völlig exakte Anwendung der vorstehend abgeleiteten Formel, d. h. die Berechnung der oben eingeführten Konstanten  $i$ , stößt, wie im vorhergehenden Abschnitt bemerkt, zurzeit auf Schwierigkeiten. Trotzdem könnte man auf folgendem Wege ohne jede Vernachlässigung operieren. Man berechnet die Affinität der betreffenden Reaktion im kondensierten Zustande aus den betreffenden thermischen Daten, bestimmt bei einer beliebigen Temperatur die Dampfdrucke der betreffenden Substanzen und ermittelt mit Hilfe der Gleichung (15) die Gleichgewichtskonstante  $K$  für die betreffende Temperatur. Aus der Wärmetönung der Reaktion läßt sich dann mit Hilfe des zweiten Wärmesatzes  $K$  für alle Temperaturen berechnen.

So könnte man z. B. zur Ermittlung des S. 740 ausführlich besprochenen Gleichgewichts



$\text{N}_2$  und  $\text{NH}_3$  bei tiefen Temperaturen als Bodenkörper betrachten. Dann ist  $\text{H}_2$  das einzige Gas, dessen „Entwicklungsdruck“ zu bestimmen ist. Die wahre chemische Konstante ist hier bekannt (vgl. S. 796 und weiter unten S. 806). Kennt man also außerdem die Atomwärmen der beiden Bodenkörper bis zu tiefen Temperaturen, die Reaktionswärme im Gaszustande und schließlich die Dampfdruckkurven der beiden Bodenkörper, so könnte man das Gleichgewicht im Gaszustande ohne jede Vernachlässigung und mit großer Genauigkeit ermitteln.

Da zur Zeit in praxi in den seltensten Fällen sämtliche zur Durchführung der erwähnten Rechnung notwendigen Daten vorhanden sind, so habe

ich folgenden Ausweg eingeschlagen. Wir bedienen uns der soeben aufgestellten teilweise rein empirischen Dampfdruckformel und operieren mit den hieraus sich ergebenden Integrationskonstanten; da die erwähnte Dampfdruckformel naturgemäß nicht völlig genau sein kann, so werden die so erhaltenen Ergebnisse zwar ebenfalls nicht völlig exakt sein, aber immerhin einen gewissen Grad von Sicherheit beanspruchen können, was die Erfahrung auch vollständig bestätigt hat.

Die erwähnte Dampfdruckformel nahm durch Einführung gewöhnlicher Logarithmen folgende Form an:

$$\log p = - \frac{\lambda_0}{4,571 T} + 1,75 \log T - \frac{\varepsilon}{4,571} T + C, \quad (18)$$

worin

$$C = \frac{i + \ln R}{2,3023}$$

gesetzt ist. Rechnen wir ferner anstatt mit Konzentrationen mit Partialdrucken, was für gasförmige Systeme meistens vorzuziehen ist, und setzen demgemäß

$$K' = \frac{p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots}{p_1^{v_1'} p_2^{v_2'} \dots} = K \cdot (RT)^{v_1 + v_2 + \dots - v_1' - \dots},$$

so wird, wie leicht abzuleiten,

$$\log K' = - \frac{Q_0}{4,571 T} + \sum v 1,75 \log T + \frac{\beta}{4,571} T + \frac{\gamma}{2R} T^2 + \sum v C^1. \quad (19)$$

Die Wärmeentwicklung  $Q$  bei konstantem Druck ist entsprechend durch den Ausdruck gegeben

$$Q = Q_0 + \sum v 3,5 T + \beta T + \gamma T^2. \quad (20)$$

Die Ermittlung der  $C$ -Werte, die wir, da sie neben den thermischen Größen das chemische Verhalten der betreffenden Molekülgattung charakterisieren, passend als „chemische Konstanten“ bezeichnen können, stieß zunächst auf große Schwierigkeiten; nur für wenige Stoffe liegen hinreichend genaue und vor allem sich über ein hinreichend großes Temperaturgebiet erstreckende Dampfdruckmessungen vor, um die in Gleichung (18) vorkommenden drei Konstanten  $\lambda_0$ ,  $\varepsilon$  und  $C$  sicher auswerten zu können. Nachdem dies aber in einer Anzahl Fälle gelungen war, zeigte sich, daß ein deutlicher Parallelismus mit den  $\alpha$ -Werten der Gleichung (2) S. 248 einerseits und mit den sogenannten *Trou-ton*-schen Konstanten (S. 314) andererseits vorhanden war. Wenn man in Gleichung (19) den Dampfdruck in Atmosphären zählt, so gelten die Formeln

$$C = 1,1 \alpha = 0,14 \frac{\lambda}{T_0} \quad (\text{annähernd}).$$

Auf diesem Wege konnte schließlich folgende Tabelle gewonnen werden:

<sup>1)</sup> Ueber die Ausführung dieser Summation vgl. S. 794.

## Chemische Konstanten.

He	0,6				
H <sub>2</sub>	1,6	HCl	3,0	CS <sub>2</sub>	3,1
CH <sub>4</sub>	2,5	HJ	3,4	NH <sub>3</sub>	3,3
N <sub>2</sub>	2,6	NO	3,5	H <sub>2</sub> O	3,6
O <sub>2</sub>	2,8	N <sub>2</sub> O	3,3	CCl <sub>4</sub>	3,1
CO	3,5	H <sub>2</sub> S	3,0	CHCl <sub>3</sub>	3,2
Cl <sub>2</sub>	3,1	SO <sub>2</sub>	3,3	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3,0
J <sub>2</sub>	3,9	CO <sub>2</sub>	3,2		

Wir sehen, wie die Mehrzahl der Stoffe einen in der Nähe von 3,1 liegenden  $C$ -Wert besitzt; die niedrig siedenden Stoffe, besonders der Wasserstoff, weisen kleinere, die assoziierenden Stoffe hingegen größere Werte auf.

Uebrigens ist zu beachten, daß, wie es in der Natur der Sache liegt, bei allen thermodynamischen Rechnungen nie  $C$  allein, sondern immer nur in der Verbindung  $1,75 \log T + C$  auftritt; wenn wir, was die Brauchbarkeit der erwähnten Dampfdruckformel nur wenig beeinträchtigt, den Faktor 1,75 durch einen etwas kleineren oder größeren Wert ersetzen, so kommen wir natürlich zu etwas anderen Werten der chemischen Konstanten, die ebenfalls gute Resultate geben können; im letzten Ende ist dies nur ein anderer Ausdruck dafür, daß es verschieden gebaute Interpolationsformeln geben kann, die trotzdem recht gut brauchbar sind. Es ist ferner selbstverständlich, daß der neue Wärmesatz unter Benutzung jeder beliebigen, wenn nur mit den Beobachtungen stimmenden Dampfdruckformel geprüft werden kann.

Beispiel. Zur Erläuterung, wie Gleichung (19) praktisch anzuwenden ist, wollen wir die Dissoziation des Wasserdampfes berechnen.

Hier haben wir zu setzen

$$Q = 113880 + 3,5 T + 0,0035 T^2 - \frac{4}{3} \frac{T^3}{10^6} - 0,4 \frac{T^4}{10^9}.$$

Dieser Ansatz liefert für  $T = 290$

$$Q = 115160 = 2(68200 - 18 \times 590)$$

(68200 Bildungswärme von 1 Molekül flüssigem Wasser, 590 Verdampfungswärme pro Gramm). Durch Differentiation finden wir für die Differenz der Molekularwärmen den Ausdruck

$$2H_2 + O_2 - 2H_2O = 3,5 + 0,007 T - 4 \frac{T^2}{10^6} - 1,6 \frac{T^3}{10^9},$$

durch den bis zu ziemlich hohen Temperaturen die neueren Messungen (S. 285) hinreichend wiedergegeben werden.

Es folgt nun ferner

$$\log K' = -\frac{113880}{4,571 T} + 1,75 \log T + \frac{0,0035}{4,6} T - \frac{0,67}{4,6} \frac{T^2}{10^6} - \frac{0,13}{4,6} \frac{T^3}{10^9} - 1,2$$

$$(\Sigma \nu C = 2 \cdot 1,6 + 2,8 - 2 \cdot 3,6 = -1,2).$$

Nach S. 763 beträgt der Dissoziationsgrad  $\alpha$  bei Atmosphärendruck und für  $T = 1300 \cdot 0,27 \cdot 10^{-4}$  und es wird somit

$$\log K' = \log \frac{\alpha^3}{2} = -14,01$$

und wir berechnen den zu diesem Wert von  $K'$  gehörigen Wert von  $T$

$$T = \frac{113880}{4,571 \left( 14,01 + 1,75 \log T + \frac{0,0035}{4,6} T - \frac{0,67}{4,6} \frac{T^2}{10^6} - \frac{0,13}{4,6} \frac{T^3}{10^9} - 1,2 \right)}.$$



Da die unter dem Bruchstrich stehenden Glieder, die  $T$  enthalten, nur Korrektionsglieder bilden, so können wir  $T$  leicht durch ein Näherungsverfahren ermitteln und finden so

$$T = 1315 \text{ (ber.) anstatt } 1300 \text{ (beob.)}$$

Derartige und häufig viel größere Differenzen sind offenbar durch die Unsicherheit der thermischen Daten, speziell der spezifischen Wärmen, bedingt; da nun der Dissoziationsgrad sehr stark mit der Temperatur variiert, so ist es selbstverständlich, daß hier die Abweichungen zwischen Rechnung und Versuch prozentisch große Beträge erreichen können. Sehr häufig ist es aber von praktischem Werte, wenn man ein chemisches Gleichgewicht auch nur der Größenordnung nach berechnen kann.

**Aufstellung einer Näherungsformel.** Da man zurzeit nur in vereinzelten Fällen die Koeffizienten  $\beta$  und  $\gamma$  der Gleichungen (19) und (20) berechnen können, so mag man vorläufig sich der folgenden Näherungsformel bedienen:

$$\log K' = - \frac{Q'}{4,571 T} + \Sigma \nu \cdot 1,75 \log T + \Sigma \nu C; \quad . . \quad (21)$$

darin bedeutet  $Q'$  die Wärmeentwicklung bei konstantem Druck für gewöhnliche Temperatur, wie sie den thermochemischen Tabellen direkt zu entnehmen ist.

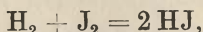
Selbstverständlich muß man, wenn es sich um eine Prüfung des hier entwickelten Wärmethorems handelt, stets auf die Gleichungen (8), (9), (10) u. (17b) zurückgehen; um sich aber rasch mit Hilfe der thermochemischen Tabellen über die annähernde Lage eines Gleichgewichts zu orientieren, dazu scheint obige einfache Gleichung in der Tat, wie die Berechnung zahlreicher Fälle gelehrt hat, sehr gut geeignet zu sein.

Im folgenden Abschnitt seien einige derartige Beispiele erörtert.

**Besprechung einiger Beispiele.** Betrachten wir zunächst den Fall, daß  $\Sigma \nu = 0$ , d. h. daß bei der Reaktion ebensoviel gasförmige Mole verschwinden als sich bilden, dann wird einfach

$$\Sigma \nu \cdot 1,75 \cdot \log T = 0,$$

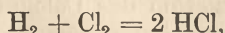
und es ist außerdem zu bemerken, daß der Ausdruck  $\Sigma \nu C$  wegen der nahen Gleichheit der Werte von  $C$  nicht sehr bedeutend ist. Ist in diesem Falle außerdem die Wärmetönung klein, wie z. B. bei der Reaktion



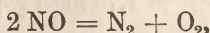
oder gar genau gleich Null, wie bei dem Uebergange eines optischen Isomers in den Antipoden, so wird  $K'$  nahe oder genau gleich eins. Dies bedeutet aber nichts anderes, als daß im Gleichgewichte die Komponenten in annähernd (oder genau) gleichen Partialdrucken koexistieren. Die Erfahrung bestätigt dies vollkommen; außer den erwähnten Beispielen sei auch noch an die Esterbildung erinnert, den klassischen Fall des chemischen Gleichgewichts; da die Bildung gasförmigen Aethylacetats und Wassers aus Alkoholdampf und Essigsäuredampf ohne erhebliche Wärmetönung erfolgt, so muß sich analog, wie beim Jodwasserstoff, ein Gleichgewicht herstellen, an welchem sämtliche Komponenten in merklichen Konzen-

trationen teilnehmen, und da die Dampfspannungen der vier Substanzen nicht sehr verschieden sind, so müssen wir dieses Gleichgewicht auch im flüssigen Gemische wiederfinden.

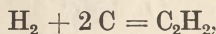
Findet hingegen, wie bei der Reaktion



eine erhebliche Wärmeentwicklung statt, so ist bei niederen Temperaturen die rechte Seite der Gleichung (21) stark negativ, d. h. das Gleichgewicht ist praktisch völlig im Sinne der Reaktion von links nach rechts verschoben; erst bei sehr hohen Temperaturen beginnt die rechte Seite sich dem Werte Null zu nähern oder wenigstens klein zu werden und wir kommen in das Gebiet einer merklichen Dissoziation. Bei der Reaktion

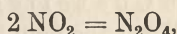


die ebenfalls im Sinne von links nach rechts unter erheblicher Wärmeentwicklung verläuft, kommen wir entsprechend erst bei sehr hoher Temperatur in ein Gebiet der merklichen Stabilität des Stickoxyds. Aehnlich, wie im letzteren Falle, liegt die Sache bei der Bildung des Acetylens aus Wasserstoff und festem Kohlenstoff im Sinne der Gleichung



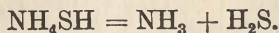
die ebenso wie die Bildung des Stickoxyds unter starker Wärmeabsorption erfolgt; dementsprechend bildet sich Acetylen erst bei sehr hoher Temperatur aus den Komponenten und auch hier nur in minimalen Mengen<sup>1)</sup>.

Betrachten wir nunmehr den Fall, daß mit der Reaktion eine Aenderung der Molenzahlen der gasförmigen Komponenten erfolgt; das klassische Beispiel hierfür sind die Dissoziationserscheinungen. In diesem Falle ist die Summe der beiden letzten Glieder eine positive und zumal bei höheren Temperaturen nicht unbeträchtliche Größe, und so erklärt es sich, daß z. B. bei der Reaktion



obwohl sie nach S. 735 unter der nicht unbeträchtlichen Wärmeentwicklung von 12 500 cal. erfolgt, bereits in der Gegend von  $T = 300$  ein ausgesprochenes Dissoziationsgleichgewicht sich einstellt und daß bei wenig höheren Temperaturen  $\text{N}_2\text{O}_4$  fast quantitativ zerfällt.

Auch bei der Dissoziation vieler fester Körper, z. B. des Calciumkarbonats, haben wir den Fall, daß auf der rechten Seite der Gleichung sich mehr Mole gasförmiger Substanzen befinden als auf der linken, und noch mehr ist dies der Fall bei einer Reaktion wie der Dissoziation des festen Ammoniumhydrosulfids (S. 551)



Aus den gleichen Gründen beobachten wir hier schon bei relativ

<sup>1)</sup> Eine quantitative Anwendung der Theorie auf diesen und einige ähnliche Fälle siehe bei v. Wartenberg, Zeitschr. anorg. Chem. 50 (1907) und Zeitschr. physik. Chem. 61. 366 und 63. 269 (1908); vgl. ferner meine Monographie S. 117 ff.

niedriger Temperatur merkliche Dissoziationsspannungen, selbst wenn die Bildungswärme aus den Komponenten beträchtlich, wie im Falle des Ammoniumhydrosulfids (22 800 cal.), oder sogar sehr bedeutend, wie im Falle des Calciumkarbonats (42 520 cal.), ist.

Für den Fall der Dissoziation des Calciumkarbonats oder ähnlicher Vorgänge wird obige Gleichung, indem wir für  $\text{CO}_2$   $C = 3,2$  setzen,

$$\log p = - \frac{Q'}{4,571 T} + 1,75 \log T + 3,2$$

oder, wenn wir die Temperatur  $T_1$  berechnen wollen, bei der der Dissoziationsdruck eine Atmosphäre wird,

$$\frac{Q'}{4,571 T_1} = 1,75 \log T_1 + 3,2.$$

Für Werte von  $T$ , die in der Gegend von 250—350 liegen, wird annähernd, da  $\log T$  sich mit der Temperatur immerhin nur langsam ändert,

$$1,571 (1,75 \log T_1 + 3,2) = \text{ca. } 34$$

und somit

$$T_1 = \frac{Q'}{34}.$$

Diese Regel ist in der Tat empirisch von Le Chatelier und besonders Matignon<sup>1)</sup> gefunden worden; durch das neue Wärmethorem hat die empirisch gefundene Zahl (im Mittel ca. 32) nicht nur eine einfache Deutung gefunden, sondern es ist zugleich das Gültigkeitsbereich dieser Regel bestimmt, indem dieselbe sowohl bei sehr niederen Temperaturen, wofür es zurzeit allerdings an Beispielen fehlt, wie auch bei sehr hohen Temperaturen versagen muß. Folgende Tabelle enthält für eine Anzahl Karbonate die Dissoziationswärmen  $Q'$ , die Temperaturen, bei denen der Dissoziationsdruck dem Atmosphärendruck gleich ist ( $T_1$  beob.), und ferner die einmal nach Le Chatelier-Matignon ( $T_1$  ber. I), sodann nach dem neuen Wärmethorem berechneten Temperaturen ( $T_1$  ber. II). Nur die letzteren stimmen mit der Beobachtung hinreichend überein<sup>2)</sup>.

Substanz	$Q'$	$T_1$ (ber. I)	$T_1$ (ber. II)	$T_1$ (beob.)
$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	20 060	627	548	498
$\text{PbCO}_3$	22 580	706	610	575
$\text{MnCO}_3$	23 500	741	632	ca. 600
$\text{CaCO}_3$	42 520	1329	1091	1176
$\text{SrCO}_3$	55 770	1743	1403	1428

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß natürlich nunmehr

<sup>1)</sup> Compt. rend. 128. 103 (1899).

<sup>2)</sup> Brill, Zeitschr. physik. Chem. 57. 736 (1907). — Vgl. auch meine Monographie S. 123.

auch die chemische Affinität eines Prozesses nach Gleichung (2) S. 778 aus thermischen Größen und den chemischen Konstanten berechenbar ist.

Um z. B. die maximale Arbeit, die bei der Verbrennung von Kohlenstoff gewonnen werden kann, zu ermitteln, finden wir mit Hilfe der obigen Näherungsformeln leicht

$$A = - R T \ln K' = Q + (3,2 - 2,8) 4,6 T;$$

dabei ist vorausgesetzt, daß die entstandene Kohlensäure den gleichen Partialdruck wie der verschwindende Sauerstoff besitzt. Da nun das zweite Glied bei nicht zu hohen Temperaturen (z. B. bei Zimmertemperatur) noch nicht 1 % der Verbrennungswärme  $Q$  ausmacht, so folgt auch auf diesem einfachen Wege das schon S. 782 gewonnene Resultat, daß  $A$  und  $Q$  praktisch gleich sind. — Bei höherer Temperatur ist natürlich zu beachten, daß die Veränderlichkeit von  $Q$  mit der Temperatur den Wert von  $A$  merklich beeinflußt.

In ähnlicher Weise können wir natürlich auch leicht die bei der Verbrennung von Petroleum u. dgl. zu gewinnende maximale Arbeit berechnen; dies ist zurzeit sogar nur mit Hilfe der obigen Formeln möglich, weil hier Gleichgewichtsmessungen nicht vorliegen und auch kaum ausführbar sind <sup>1)</sup>. — Vgl. ferner die Anwendungen der Näherungsformel von P. W i n t e r n i t z (Physik. Zeitschr. 15. 397 [1914], der das weitgehende Versagen der Regel von L e C h a t e l i e r - M a t i g n o n bei extrem hoher Temperatur (Sublimationsdruck von festem Wolfram) und extrem tiefer Temperatur (fester Wasserstoff) konstatierte, während die Näherungsformel (21) auch in diesen Fällen mit den naturgemäß nicht sehr genauen Bestimmungen hinreichend übereinstimmt; von B o d e n s t e i n (Zeitschrift f. Elektrochem. 1917, S. 103), der die Reduktion des Zinkoxyds und Kaliumkarbonats durch Kohlenstoff behandelte; von W. B i l t z, der aus Tensionsbestimmungen fester Ammoniakverbindungen und in ähnlichen Fällen nach der Näherungsformel die Dissoziationswärmen berechnete und zu Schlußfolgerungen über die chemische Valenzfähigkeit verwandte (vgl. darüber Zeitschr. anorg. Chem. 89. 141 [1914] und die vorhergehenden Arbeiten).

**Verwendung des neuen Wärmesatzes zur Kontrolle experimenteller Arbeiten.** Seit langem nimmt man den zweiten Wärmesatz zu Hilfe, um die Genauigkeit der Messungen bei Untersuchung chemischer Gleichgewichte einer unabhängigen Prüfung zu unterziehen; vielleicht in noch höherem Grade ist hierzu häufig der neue Wärmesatz geeignet, was allerdings bisher kaum hinreichend beachtet wurde. Wir wollen daher hier an der Hand einiger Beispiele zeigen, wie dieser Satz schon wiederholt zur Aufdeckung von Ungenauigkeiten oder unrichtigen Deutungen der Beobachtungen geführt hat, und zwar bereits in Gestalt der oben besprochenen Näherungsformel.

1. Beim Ammoniakgleichgewicht fand ich bei Benutzung der Näherungsformel eine starke Differenz zwischen dem berechneten Wert und den von H a b e r und v a n O r d t ausgeführten Messungen, die, wenn auch als vorläufig bezeichnet, doch wenigstens eine gewisse Sicherheit zu beanspruchen schienen. Die daraufhin von verschiedenen Seiten ausgeführte Neubestimmung der Gleichgewichtskonstanten ergab, daß der

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die S. 783 erwähnte Monographie von P o l l i t z e r S. 127 ff.

erste Wert ziemlich unrichtig war und bestätigte hinreichend die aus der Näherungsformel <sup>1)</sup> folgenden Werte (vgl. S. 742).

2. Die elektromotorische Kraft der Knallgaskette wurde auf Grund der unmittelbaren Beobachtung zu höchstens 1,15 Volt angenommen, während nach dem Wärmesatz sich 1,25 Volt berechnet (S. 834). Sowohl die Messung der Wasserdampfdissoziation (S. 829) wie die der Kraft der Knallgaskette bei höherer Temperatur durch H a b e r, ferner die indirekten elektrochemischen Bestimmungen von L e w i s und B r o e n s t e d stimmen mit diesem Wert überein und führen zu dem Schluß, daß bei der direkten Messung die Anode nicht das Potential des elementaren Sauerstoffs von 1 Atm. Druck, sondern ein niedrigeres, wahrscheinlich das eines Platinoxydes, zeigt (vgl. Kap. 7 dieses Buches).

3. Bei der Berechnung der elektromotorischen Kraft der Kette  $\text{Hg} | \text{HgCl} | \text{PbCl}_2 | \text{Pb}$  fand P o l l i t z e r eine Differenz, die ihn, da die Bildungswärme des Kalomels sehr sicher ist, vermuten ließ, daß der T h o m s e n s c h e Wert der Bildungswärme des Bleichlorids (82 700) um einige tausend Kalorien zu klein sei. Daraufhin kontrollierten K o r e f und B r a u n e unter Benutzung einer sehr genauen kalorimetrischen Methode diesen Wert und fanden in der Tat dafür die um 2870 höhere Zahl 85 570. P o l l i t z e r s aus zweifellos sehr gewichtigen Gründen vorgebrachte Vermutung hat sich also vollkommen bestätigt und die von E. C o h e n dagegen vorgebrachten Bedenken haben sich als nicht stichhaltig erwiesen <sup>2)</sup>.

4. Die Bestimmung des Gleichgewichts der Reaktion  $\text{C} + \text{CO}_2 = 2 \text{CO}$  durch C l e m e n t <sup>3)</sup> führte zu Werten, die von den älteren Messungen B o u d o u a r d s wie den theoretisch berechneten sich entfernen; eine neuere Arbeit von R h e a d und W h e e l e r bestätigt diese und macht es wahrscheinlich, daß jene durch einen systematischen Fehler entstellt sind (vgl. S. 781).

5. Ferner sei der Fall der beiden Sulfide des Kupfers erwähnt. Der Dissoziationsdruck des Schwefels über einem Gemisch der beiden kristallisierten Sulfide sollte, nach der Näherungsgleichung berechnet, gleich dem Dampfdruck des festen Schwefels bei derselben Temperatur sein, wenn man die Bildungswärmen T h o m s e n s der Rechnung zugrunde legt; hingegen fand F r l. W a s j u c h n o w <sup>4)</sup>, daß die Sulfide um etwa 150° höher erwärmt werden mußten, um Druckgleichheit zu erzielen. Es wurden daraufhin die Bildungswärmen einer neuen Bestimmung unterzogen, und in der Tat fand H. v. W a r t e n b e r g <sup>5)</sup>, daß die Zahlen T h o m s e n s um 1300 bzw. 1450 cal. fehlerhaft waren.

6. Aus T h o m s e n s Bestimmungen der Bildungswärme des Jodsilbers ließ sich ein meßbarer Dissoziationsdruck des Jodes bei mäßig hohen Temperaturen berechnen; N a u m a n n <sup>6)</sup> fand ihn aber noch bei

<sup>1)</sup> Vgl. die strengere Berechnung Zeitschr. f. Elektrochem. 1910, S. 101.

<sup>2)</sup> Näheres vgl. K o r e f und B r a u n e, Zeitschr. f. Elektrochem. 18. 818 (1912). und C. K r a h m e r, Diss. Berlin 1919; Zeitschr. f. Elektrochem. 26. 97 (1920).

<sup>3)</sup> Univ. of Illinois Bull. Nr. 30, 1909.

<sup>4)</sup> Diss. Berlin 1909.

<sup>5)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 67. 446 (1909).

<sup>6)</sup> Diss. Berlin 1907.

600° unmeßbar klein. Auch bei der theoretischen Berechnung der elektromotorischen Kraft der Silber-Jod-Kette ergaben sich analoge Differenzen. U. Fischer fand dann nach drei unabhängigen Methoden die Bildungswärme zu 15 200, 14 800, 15 000, während Thom sen 13 800 angegeben hatte, wodurch die erwähnten Differenzen zwischen Theorie und Beobachtung beseitigt sind. (Näheres vgl. Kap. 7 dieses Buches.)

7. Wasser bildet in ätherischer Lösung Doppelmoleküle<sup>1)</sup> und es lag daher nahe, auch den Umstand, daß die Dampfdichte des Wasserdampfs merklich größer ist, als sich nach dem Gesetze von Avogadro berechnet, auf die Bildung von Doppelmolekülen zurückzuführen. E. Bose<sup>2)</sup> fand so, jedoch unter Verwendung offenbar stark fehlerhafter Dichtebestimmungen eines anderen Autors, für die Dissoziationswärme der Doppelmoleküle den relativ hohen Wert von 9640 cal. Die Benutzung der Näherungsformel lehrt aber, daß dann der Wasserdampf sich stark polymerisieren müßte, nicht viel weniger als etwa Stickstoffdioxid (S. 735), wovon natürlich nicht die Rede sein kann. Eine Neuberechnung<sup>3)</sup> mit zuverlässigen Zahlen der Dampfdichte des Wasserdampfs führte dann zu dem sehr viel kleineren Werte von 2519 cal.; bei einem so kleinen Werte muß nun in der Tat, wie die Näherungsformel lehrt, die Dissoziation der Doppelmoleküle äußerst weitgehend sein. —

In all diesen Fällen hat sich also trotz der anfangs vorhandenen Widersprüche das Theorem und selbst die Näherungsformel als zuverlässig erwiesen und zu einer Richtigstellung oder Umdeutung der Beobachtungen geführt.

**Wahre chemische Konstante.** Im vorhergehenden haben wir, soweit es sich um die Beteiligung von Gasen an Gleichgewichten handelte, mit den „konventionellen chemischen Konstanten“  $C$  operiert, die, wie ebenfalls betont, natürlich nur in der Verbindung

$$1,75 \log T + C$$

benutzt werden darf, weil der Zahlenwert von  $C$  sich ändert, wenn wir den durch Probieren gefundenen zweckmäßigen, aber willkürlichen Wert 1,75 durch einen anderen ersetzen.

Den wahren Wert der chemischen Konstanten können wir aus der Dampfdruckgleichung (17 b) S. 795

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + 2,5 \ln T - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{E}{T^2} dT + i \dots (17b)$$

ermitteln oder natürlich auch aus einer entsprechenden Gleichung einer Dissoziation, an der das betreffende Gas teilnimmt und in welcher nach S. 794 der gleiche  $i$ -Wert vorkommt.

Diese Gleichung gilt aber nur für einatomige Gase; für mehratomige

1) Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 8. 135 (1891). †

2) Zeitschr. f. Elektrochem. 14. 269 (1908).

3) Vgl. darüber Nernst, Verhandl. D. physik. Ges. 1909, S. 313.

Gase nur dann, wenn wir sie in einem Temperaturbereich verwenden, in welchem nach S. 286 die Molekularwärme auf den der einatomigen Gase gesunken ist, was bisher nur für den Wasserstoff realisiert wurde.

$E$ , der Energieinhalt des Kondensats, kann experimentell stets mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden. Wenn wir außerdem den Temperaturverlauf der Molekularwärme eines mehratomigen Gases kennen, so können wir sehr leicht die Dampfdruckformel (17 b) auch auf diesen Fall erweitern. Setzen wir nämlich

$$c_p = \frac{3}{2} R + \Delta c_p, \quad E' = \int_0^T \Delta c_p \cdot dT,$$

worin also  $\Delta c_p$  den Zuwachs der Molekularwärme mehratomiger Gase über den Wert einatomiger Gase hinaus bedeutet und nach S. 285 ff. auf das erst oberhalb des absoluten Nullpunktes einsetzende Auftreten von Rotations- und Schwingungsenergie zurückzuführen ist, so folgt leicht für ein beliebiges Gas

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + 2,5 \ln T + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{E'}{T^2} dT - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{E}{T^2} dT + i \quad (22)$$

Leider ließ sich, wie oben bemerkt, das  $E'$ -Integral bisher nur beim Wasserstoff experimentell ermitteln; die sehr zahlreichen Versuche, auch selbst nur bei zweiatomigen starren Molekülen zu einer theoretischen Bestimmung zu gelangen, haben zu einem sicheren Ergebnis bisher nicht geführt. So konnte bisher nur für Wasserstoff, Argon und Quecksilber<sup>1)</sup> eine, hier allerdings wohl relativ genaue Ermittlung der wahren chemischen Konstanten erfolgen. Die Rechnung ist so zu führen, daß man einen bei beliebiger Temperatur bestimmten Wert der Verdampfungswärme  $\lambda$  mittels des ersten Wärmesatzes auf den absoluten Nullpunkt reduziert und so  $\lambda_0$  ermittelt; hierauf wendet man Formel (17 b) oder (22) auf eine beliebige Temperatur an, für die der Dampfdruck  $p$  bekannt ist und berechnet als einzige Unbekannte —  $E$  und  $E'$  müssen natürlich als Temperaturfunktionen ebenfalls gegeben sein — den Wert von  $i$ .

Es ist nun sehr bemerkenswert und ein sehr wichtiger theoretischer Erfolg, daß es durch eine kinetische Betrachtungsweise gelungen ist, die auf der Betrachtung eines möglichst einfach eronnenen Modells eines festen Körpers beruht, zunächst eine Dampfdruckformel für höhere Temperaturen aufzustellen. Letztere gilt dann zwar nur im Gebiete der klassischen kinetischen Theorie, kann aber mittels Gleichung (17 b) auf tiefe Temperaturen (in denen das Gesetz von Dulong - Petit nicht mehr gilt) umgerechnet werden, so daß man zu einer Berechnung von  $i$  gelangt

$$i = \ln \frac{(2\pi)^3 \cdot R^5}{N_0^4 h^3} + 1,5 \ln M = i_0 + 1,5 \ln M; \quad \dots \quad (23)$$

<sup>1)</sup> Vgl. Nernst, Experimentelle Bestimmung chemischer Konstanten. Zeitschrift f. Elektrochem. 1916, S. 185; Monographie S. 143 ff.

unter Benutzung der S. 509 zusammengestellten Zahlenwerte ergibt sich, indem man mit Briggschen Logarithmen rechnet und  $v$  in Atmosphären zählt:

$$i' = -1,588 + 1,5 \log M.$$

Zu der Gleichung (23) gelangten zuerst Sackur<sup>1)</sup>, bald darauf unabhängig Tetrode<sup>2)</sup>; die anschauliche Ableitung von O. Stern (1913) habe ich mit geringen Abänderungen in meiner wiederholt erwähnten Monographie S. 138 ff. eingehend wiedergegeben. Ganz neuerdings hat Stern<sup>3)</sup> seine Ableitung verallgemeinert und näher diskutiert. Die bisherigen Messungen haben zu einer höchst beachtenswerten Bestätigung von Formel (23) geführt. Ob vorhandene kleine systematische Abweichungen reeller Natur sind und vielleicht auf einer kleinen Ungenauigkeit von Plancks Strahlungsformel beruhen, die implizite in Formel (23) enthalten ist, muß dahingestellt bleiben. Jedenfalls ist die Tatsache, daß jeder Dampfdruck und überhaupt jedes chemische Gleichgewicht (wegen der spezifischen Wärme) mit der Planckschen Konstante  $h$  eng zusammenhängt, von grundlegender Bedeutung.

Der Umstand ferner, daß die Existenz der chemischen Konstante eines Gases aus dem neuen Wärmesatze folgt und daß dieselbe, die thermodynamisch nur als eine lediglich von der Natur des Gases abhängige Größe sich definieren läßt, nunmehr durch eine spezielle Theorie als lediglich durch das Molekulargewicht bestimmt sich herausstellt, kann als eine neue Bestätigung der logischen Kraft des Wärmesatzes angesehen werden. —

Wenn man nunmehr den Wert von  $i$  durch Gleichung (23) als genau oder wenigstens mit großer Annäherung bestimmt ansieht, kann man natürlich umgekehrt Gleichung (22) benutzen, um aus der Messung des Dampfdrucks mehratomiger Gase das  $E'$ -Integral zu berechnen und somit einiges über den Verlust der Rotationsenergie bei tiefen Temperaturen auszusagen; dieser Weg wurde in der Arbeit von A. Langen<sup>4)</sup> beschrieben.

Die Dissoziation des Wasserstoffatoms in den positiven Kern und das negative Elektron ist berechenbar, da wir nach S. 199 die Dissoziationswärme kennen und nach Formel (23) die chemische Konstante berechnen können. Die Molekularwärme des Atoms und seiner beiden Komponenten ist bei nicht zu hohen Temperaturen gleich derjenigen einatomiger Gase; bei sehr hohen Temperaturen (die aus dem bekannten Trägheitsmoment des Atoms geschätzt werden können) ist allerdings zu erwarten, daß das elektrisch neutrale Wasserstoffatom die Molekularwärme zweiatomiger Gase annehmen wird, genau wie es beim Wasserstoffmolekül der Fall ist (auffallenderweise wird diese Schlußweise, die durch die Analogie mir sicher erscheint, von der Quantentheorie in ihrem momentanen Entwicklungszustande vielfach abgelehnt). Eine Komplikation tritt bei der Dissoziation des  $H$ -Atoms insofern ein, als die Bohrsche Theorie zahlreiche Zwischenstufen (Isomere) des Wasserstoffatoms annimmt; bedeutet  $U$  die Energieänderung, so gilt nach dem Wärmesatze für das Konzentrationsverhältnis zweier Zwischenstufen bei nicht zu hoher Temperatur

<sup>1)</sup> Nernst-Festschrift S. 405 (1912); Ann. d. Physik 40. 67 (1913).

<sup>2)</sup> Physik. Zeitschr. 14. 629 (1913).

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 1919, S. 66.

<sup>4)</sup> Diss. Berlin 1918; Zeitschr. f. Elektrochem. 1919, S. 25.



$$\ln \frac{c_1}{c_2} = - \frac{U}{RT}.$$

Vgl. hierzu auch die eingehende Studie K. F. Herzfeld, Ann. d. Phys. 51. 261 (1916). — Eine wichtige Anwendung dieser Betrachtungsweise auf astrophysikalische Fragen verdankt man J. Eggert (Physik. Zeitschr. 1920, S. 570).

**Die Entartung der Gase.** Wir betrachten die Arbeit, die bei der Ausdehnung eines idealen Gases vom Volumen  $v_1$  auf  $v_2$  zu gewinnen ist, bei verschiedenen Temperaturen:

$$A = RT \ln \frac{v_2}{v_1}, \quad \left( \frac{dA}{dT} \right)_v = R \ln \frac{v_1}{v_2} \dots \dots (24)$$

Wir erkennen sofort, daß, die Gültigkeit dieser Gleichungen, mit anderen Worten der Gasgesetze, bis zu den tiefsten Temperaturen vorausgesetzt, der neue Wärmesatz für Gase nicht gelten würde.

Nun aber verlangt die Theorie der Gasentartung (S. 287), daß die Gasgesetze bei sehr tiefen Temperaturen sich gänzlich verändern; kühlen wir ein Gas bei konstant erhaltenem Volumen ab, so sinkt (wenn Kondensation vermieden wird) der Druck nicht auf Null, sondern auf einen, allerdings kleinen „Nullpunktsdruck“, der bei äußerst tiefen Temperaturen konstant bleibt. Damit ist aber der Wärmesatz erfüllt, der für jeden homogenen Stoff

$$\lim \frac{dp}{dT} = 0 \text{ (für } T = 0 \text{)}$$

verlangt. Eine Beschränkung desselben auf kondensierte Systeme, wie sie vorsichtigerweise anfänglich ausgesprochen werden mußte, ist nunmehr also nicht mehr erforderlich, sofern man die aus der Quantentheorie in ihrer allgemeinsten Fassung für den Gaszustand zu ziehenden Folgerungen als zwingend ansieht.

Hieraus fließt noch eine weitere wichtige Folgerung. Betrachten wir etwa die Kondensation eines Mols eines Gases bei der Temperatur  $T$ , und zwar befinde sich das Gas im Sättigungszustand. Dann gilt für diesen Vorgang

$$A = - RT.$$

Nun können wir aber, genau wie wir es früher für den Uebergang z. B. einer Modifikation in eine andere getan haben,  $A$  für alle Temperaturen berechnen, wenn wir die spezifischen Wärmen von Gas und Kondensat bei allen Temperaturen und die Wärmetönung bei einer Temperatur (z. B. die Verdampfungswärme bei  $T$ ) kennen. Wir können nunmehr also auch für jede Dichte des Gases die dazugehörige Sättigungstemperatur berechnen, und zwar lediglich aus Wärmetönung und spezifischen Wärmen. Es muß sich also der Wert von  $i$  in Gleichung (22) lediglich aus dem Abfall der spezifischen Wärme im Entartungsgebiet berechnen lassen. Tatsächlich konnte ich nachweisen, daß eine spezielle Theorie der Gasentartung (vgl. meine Monographie S. 164 ff.) zur Formel (23) führt.

Allgemein sei daran erinnert, daß jede Theorie der Gasentartung dazu

geführt hat, das Molekulargewicht des Gases als einzig bestimmende individuelle Größe anzusehen; im Einklang damit befindet sich Formel (23). — In manchen neueren Betrachtungen wird nicht hinreichend berücksichtigt, daß Formel (23) nichts anderes als eine ganz spezielle Folgerung aus der Theorie der spezifischen Wärme entarteter Gase darstellt, welche letztere uns sehr viel mehr liefert, als jene nur auf den Sättigungspunkt beschränkte Formel (Vgl. Monographie S. 161).

**Lösungen und Mischkristalle.** Wenn der Wärmesatz auch auf Gase sich anwendbar erweist, so muß er natürlich a fortiori auch für Lösungen und Mischkristalle gelten. Experimentelles Material liegt hier noch nicht vor, weil wir in diesen Fällen den Verlauf der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen nicht kennen.

Auffallenderweise finden sich in der Literatur hierüber offenbar mißverständliche Auffassungen und man hat die Anwendbarkeit des Wärmesatzes hier in Zweifel gezogen<sup>1)</sup>. Praktisch ist diese Frage ziemlich gleichgültig, weil alle wichtigen Folgerungen des Satzes sich auf einem nicht bestrittenen Gebiete bewegen. Theoretisch ist aber zu betonen, daß es doch ganz selbstverständlich ist, daß z. B. auf den Uebergang eines der von T a m m a n n (S. 663) untersuchten „Isomere“ von Mischkristallen in ein anderes die gleichen thermodynamischen Formeln anwendbar sind, wie auf den Uebergang einer allotropen Form in eine andere; vorausgesetzt ist natürlich, daß jedes „Isomer“ eine bestimmte, wenn auch sonst beliebige Verteilung der Komponenten aufweist, weil andernfalls weder Uebergangswärme noch spezifische Wärmen bestimmt wären. Selbstverständlich darf ferner bei der Bestimmung der spezifischen Wärme keine Veränderung eines Isomers stattfinden oder, schärfer ausgedrückt, die spezifische Wärme muß sich bei wiederholten Messungen konstant erweisen.

**Wärmethorem und Zustandsgleichung.** Natürlich ist der neue Wärmesatz in seiner Anwendung nicht nur auf chemische Prozesse beschränkt, wenn auf diesem Gebiete auch zurzeit die zahlreichsten Anwendungen vorliegen. So liefert er unter anderem auch wichtige Anhaltspunkte für die Aufstellung einer Zustandsgleichung für feste und flüssige Stoffe<sup>2)</sup>. Betrachten wir die Ausdehnung eines festen Körpers, um die Größe  $\Delta v$ , so liefert die Gleichung

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

die Beziehung

$$p \Delta v + \frac{\partial U}{\partial v} \Delta v = T \frac{\partial p}{\partial T} \Delta v$$

oder

$$p + \frac{\partial U}{\partial v} = T \frac{\partial p}{\partial T}.$$

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Conseil Solvay, deutsch von Eucken, S. 243 u. 244 (1914, bei Knapp).

<sup>2)</sup> Nernst, Journ. chim. phys. 1911, S. 236.

Der neue Wärmesatz liefert nunmehr unmittelbar

$$\lim \frac{dA}{dT} = \lim \frac{dp}{dT} = 0 \quad (\text{für } T = 0).$$

Wenn aber bei konstantem Volumen Temperaturerhöhung den Druck nicht ändert, so kann das Volumen bei konstantem Drucke sich ebenfalls nicht ändern, und wir kommen so zu der Beziehung, daß auch

$$\lim \frac{dv}{dT} = 0 \quad (\text{für } T = 0)$$

sein muß<sup>1)</sup>. Die obigen Gleichungen lehren ferner, daß bei tiefen Temperaturen die Kompressibilität von der Temperatur unabhängig sein muß und daß bei der Kompression keine latente Wärme auftreten darf. Die festen Körper befinden sich daher bei tiefen Temperaturen in einem ähnlich einfachen Zustande wie die Gase bei gewöhnlichen Temperaturen, indem die ersteren exakt den Grenzfall 1 (S. 42), die letzteren den Grenzfall 2 repräsentieren.

Die *van der Waals*sche Zustandsgleichung erfüllt bei tiefen Temperaturen diese Bedingungen nicht, wie denn auch die Erfahrung gelehrt hat, daß sie bei tiefen Temperaturen, nämlich schon wenig unterhalb des kritischen Zustandes, in immer stärkerem Maße versagt. Die aus dem neuen Wärmesatze abgeleiteten Beziehungen hat, was die Kompressibilität anlangt, *Grüneisen*<sup>2)</sup>, was die Wärmeausdehnung anlangt, *Ch. Lindemann*<sup>3)</sup> experimentell bestätigen können.

Wie *Grüneisen* ferner gezeigt hat, müssen unter bestimmten einfachen Bedingungen spezifische Wärme und Wärmeausdehnung einander proportional gehen; *Ch. Lindemann* hat dies in der Tat bei regulär kristallisierenden Stoffen konstatieren können.

### Einige allgemeine Betrachtungen über das neue Wärmethorem.

Der erste Wärmesatz in seiner Anwendung auf die stofflichen Veränderungen ist, wie *Helmholtz* (1847) gezeigt hat, eine unmittelbare Konsequenz der Mechanik, wenn wir die Atome als Massenprodukte auffassen, die beliebige, von der Entfernung abhängige Kräfte aufeinander ausüben. Die molekulartheoretische Begründung des zweiten Wärmesatzes haben wir S. 222 kurz besprochen. Es entsteht die Aufgabe, auch den neuen Wärmesatz theoretisch zu begründen und so dem Verständnis näher zu bringen.

Wir gelangen hierzu, indem wir von der Erfahrungstatsache ausgehen, daß die spezifische Wärme fester Körper bei tiefen Temperaturen verschwindend klein wird; molekulartheoretisch ist dies Ergebnis offenbar so zu deuten, daß auch noch unmittelbar oberhalb des absoluten Nullpunktes die Atome vollkommen ruhen oder wenigstens keine ungeordneten Bewegungen ausführen. Nun ist aber beim absoluten Nullpunkt selber,

<sup>1)</sup> Dieser Schluß findet sich *Nernst* l. c. (1911) und auch gleichzeitig bei *Planck*, *Thermodynamik*, 3. Aufl. S. 271 (1911).

<sup>2)</sup> *Verhandl. d. Phys. Ges. Berlin* vom 30. Juni 1911.

<sup>3)</sup> *Physik. Zeitschr.* 12. 1197 (1911).

weil daselbst die Atome als ruhende Massenpunkte anzusehen sind, die gewöhnliche Potentialtheorie anwendbar, nach der jede Energieänderung der Aenderung des Kräftepotentials gleichgesetzt werden darf, d. h. es muß beim absoluten Nullpunkte, wie wir auch bereits oben S. 779 konstatierten,

sein. Wenn aber, wie eben auseinandergesetzt, auch noch unmittelbar oberhalb des absoluten Nullpunktes die Atome als ruhend angesehen werden dürfen, so muß daselbst auch

$$A + \frac{dA}{dT} dT = U + \frac{dU}{dT} dT$$

sein, es gilt mit anderen Worten

$$\lim \frac{dA}{dT} = \lim \frac{dU}{dT} \text{ (für } T = 0\text{),}$$

was der Ausdruck des neuen Wärmesatzes ist.

Zu dem gleichen Resultate gelangen wir, wenn wir von den speziellen Vorstellungen der Quantentheorie ausgehen; entsprechend dem Umstande, daß im Sinne dieser Theorie die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen sogar ziemlich hoher Ordnung (S. 278) verschwindet, ergibt sich ein Tangieren der  $A$ - und  $U$ -Kurve mit ebenfalls hoher Ordnung.

Offenbar steht der neue Wärmesatz in einem engen Zusammenhang mit der Quantentheorie; aus letzterer folgt nämlich, daß es für jedes System in der Nähe des absoluten Nullpunkts ein Temperaturgebiet geben muß, in welchem die Temperatur ohne jeden merklichen Einfluß auf das System ist. Wenden wir diesen allgemeinen Satz auf die beiden thermodynamischen Grundfunktionen  $U$  und  $A$  an, so folgt der neue Wärmesatz. Allerdings besteht insofern ein bedeutsamer Unterschied, als die Forderungen des mit der älteren Thermodynamik kombinierten neuen Wärmesatzes vollständig quantitativ eindeutig sind, was von den Forderungen der Quantentheorie wohl niemand behaupten wird.

Interessant ist nun die Schlußfolgerung, daß zwar das Gebiet, in denen  $U$  und  $A$  konstant und gleich sind, unter Umständen sehr ausgedehnt sein kann, z. B. bei den wichtigsten Kerneigenschaften, Gravitation und Radioaktivität, daß aber bei sehr hohen Temperaturen, die wir sogar abschätzen können (vgl. meine Monographie „Wärmesatz“ S. 180 ff.), notwendig ein merklicher Einfluß der Temperatur auch hier sich geltend machen muß.

Eine für Anwendungen allgemeinerer Art bequeme Form des Wärmesatzes haben wir bereits S. 32 besprochen. Wegen weiterer zahlreicher Einzelheiten sei auf meine wiederholt erwähnte Monographie verwiesen. — Da sämtliche Gleichgewichte nunmehr eindeutig bestimmt sind, wenn man die Wärmetönung bei einer Temperatur und die spezifischen Wärmen bei allen Temperaturen kennt, so ist der Inhalt der Thermodynamik mit dem neuen Wärmesatz, der die infolge Auftretens einer in jedem einzelnen

Falle unbestimmter Konstante bei den Anwendungen des zweiten Wärmesatzes vorhandene Unbestimmtheit beseitigt, erschöpft. Jeder weitere Fortschritt kann sich nur auf die theoretische Ermittlung von Wärmetönungen und spezifischen Wärmen beziehen, welche Fragen aber der allgemeinen Thermodynamik fremd sind, weil sie spezielle Eigenschaften betreffen.

## VI. Kapitel.

### Elektrochemie I. Allgemeine Tatsachen.

**Elektrolytische Leitung.** Der Transport der Elektrizität in leitenden Stoffen kann in zweierlei Weise erfolgen, mit oder ohne gleichzeitigen Transport von Materie; letzteres geschieht in den „metallisch“, ersteres in den „elektrolytisch“ leitenden Stoffen, auch Leiter „erster“ und „zweiter“ Klasse genannt. Die Natur der metallischen Leitung ist noch nicht völlig aufgeklärt; hingegen sind wir im Besitze eingehender Vorstellungen über das Wesen der Elektrolyse, welche in der Geschichte der physikalischen und chemischen Disziplin so häufig die Rolle eines beide verknüpfenden Bandes gespielt hat; besteht sie ja doch in einer die stärksten Affinitäten überwindenden chemischen Zersetzung durch die elektrische Kraft, deren Studium seit langem die Lieblingsbeschäftigung der Physik bildet.

In der Theorie der elektrolytischen Dissoziation sahen wir (S. 409), wie die Verschiebung der freien (d. h. nicht miteinander zum elektrisch-neutralen Moleküle vereinigten) Ionen im Lösungsmittel, und zwar der positiven Ionen in der Richtung von der Anode zur Kathode, der negativen in der entgegengesetzten, infolge elektrischer Kräfte den Vorgang der Stromleitung bildet; eine Lösung leitet also die Elektrizität um so besser, je zahlreicher die Ionen vorhanden sind und je kleiner die Reibung ist, welche letztere bei ihrer Wanderung erfahren. Diese Vorstellung ist unverändert auf jeden elektrolytisch leitenden Stoff zu übertragen, mag derselbe gasförmig, flüssig oder fest, einheitlich oder ein Gemisch sein.

Die elektrische Ladung der Ionen ist gleich groß, gleichgültig, ob sie in Lösung oder in einem Stoffe einheitlicher Zusammensetzung vorkommen, wie daraus hervorgeht, daß Faradays elektrolytisches Grundgesetz ebenso für geschmolzene Salze wie für wässrige Lösungen gilt.

Ueber die elektrolytische Leitung der Lösungen, speziell der wässrigen, wurde das Wichtigste bereits bei Besprechung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation und in der Verwandtschaftslehre abgehandelt. Das Leitungsvermögen einheitlicher Stoffe, wie z. B. geschmolzener Salze, ist offenbar ebenso wie bei Lösungen dem Dissoziationszustande direkt und der Reibung der Ionen umgekehrt proportional; allein es war bisher noch nicht möglich, das beobachtete Leitungsvermögen nach diesen beiden Faktoren zu zerlegen, weil eine analoge Erscheinung, wie Konzentrationsänderungen an den Elektroden infolge der Hittorfschen

Ueberführung bei den Lösungen, hier naturgemäß in Wegfall kommen muß. Wir sind daher auch noch nicht imstande anzugeben, ein wie großer Bruchteil der insgesamt vorhandenen Moleküle eines geschmolzenen Salzes in die Ionen zerfallen ist, wenn die Beantwortung dieser Frage auf Umwegen auch lösbar erscheint<sup>1)</sup>.

**Elektrolyse.** Wenn ein aus Leitern erster Klasse gebildetes System von einem galvanischen Strome durchflossen wird, so treten zwar an den Trennungsflächen von verschiedenartigen Leitern thermische Wirkungen auf (Peltier effekt) und im ganzen Stromkreise wird Joulesche Wärme entwickelt, aber eine stoffliche Veränderung ist mit dem Transporte der Elektrizität nicht verbunden; passiert der galvanische Strom hingegen Leiter zweiter Klasse, so findet neben obigen Phänomenen einerseits eine Verschiebung der Materie statt (Wanderung der Ionen) und an den Grenzflächen von Leitern erster und zweiter Klasse spielen sich eigentümliche chemische Prozesse ab, welche primär in einer Auflösung der Elektroden oder einer Abscheidung von Ionen des Elektrolyten bestehen, häufig sich aber durch sekundäre Reaktionen zwischen Elektrolyt und abgeschiedenem Produkte komplizieren.

Wenn zwei gleichartige metallische Elektroden in einen Elektrolyten (Lösung, geschmolzenes oder festes Salz) tauchen, so berechnet sich die Stromstärke  $i$  in einem von der elektrolytischen Zelle, deren Widerstand  $w$ , und einer Elektrizitätsquelle, deren elektromotorische Kraft  $E$  und deren Widerstand  $W$  betragen möge, gebildeten Stromkreise nach dem Ohmschen Gesetze zu

$$J = \frac{E}{W + w},$$

wofern durch den Strom in der elektrolytischen Zelle keine derartigen Veränderungen erzeugt werden, daß die elektrolytische Kraft elektromotorisch wirken wird. Gewöhnlich bringt es aber der Vorgang der Elektrolyse mit sich, daß entweder die Oberflächenbeschaffenheit einer Elektrode geändert, sei es, daß ein zweites Metall sich auf ihr niederschlägt, oder sei es, daß ausgeschiedene Gase sich in ihr lösen (okkludieren), oder daß die Zusammensetzung des die Elektroden umspülenden Elektrolyten in irgend einer Weise modifiziert wird; in allen diesen Fällen beobachtet man das Auftreten einer elektromotorischen Gegenkraft in der Zelle, der sogenannten galvanischen Polarisation. Wenn man die Größe jener mit  $\epsilon$  bezeichnet, so sinkt hierdurch die Stromstärke auf den Wert

<sup>1)</sup> Für das Wasser, das ja auch bei gewöhnlicher Temperatur ein wenn auch sehr schlechter Elektrolyt ist, wurde die Aufgabe in der Tat auf Umwegen gelöst; vgl. S. 589. — Betreffs unserer Kenntnisse auf dem Gebiete der geschmolzenen Salze vgl. die Monographie von R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze I und II (1905, bei W. Knapp). — Ueber die merkwürdigen Erscheinungen bei der Leitung von Flammgasen, deren Aufklärung man hauptsächlich Lenard und seinen Mitarbeitern verdankt, vgl. den Bericht von Becker, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 13. 139 (1916).

$$J = \frac{E - \varepsilon}{W + w}.$$

Ueber die durch den Strom ausgeschiedene Menge der Ionen gibt das von Faraday (1833) entdeckte Gesetz Auskunft, wonach die in der Zeiteinheit auf der Elektrode abgeschiedene Menge des Ions proportional der Stromintensität ist und durch die gleiche Elektrizitätsmenge aus den verschiedensten Elektrolyten chemisch äquivalente Mengen elektrolysiert werden. In den Fällen, wo der chemische Wert des Ions einer Aenderung fähig ist, variiert natürlich auch der Begriff der „chemischen Aequivalenz“; so scheidet dementsprechend der gleiche Strom, welcher aus einer Lösung von Mercuronitrat ( $\text{HgNO}_3$ ) 200 g Quecksilber niederschlägt, aus einer Lösung von Quecksilbercyanid ( $\text{Hg}[\text{CN}]_2$ ) nur 100 g des Metalles aus.

Die Elektrizitätsmenge, die ein elektrochemisches Grammäquivalent zur Abscheidung bringt und nach S. 427

$$\frac{1}{1,035} \cdot 10^6 = 96540 \text{ Coulombs (Amperesekunden)}$$

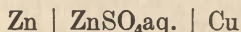
beträgt, soll im folgenden als  $F$  (Faraday) bezeichnet werden.

### Erzeugung elektrischer Energie durch chemische Systeme.

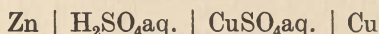
Von den verschiedenartigen Vorrichtungen, welche zur Erzeugung des galvanischen Stromes erfunden worden sind und die Verwandlung von Wärme (Thermoketten), mechanischer Energie (Dynamomaschinen) oder chemischer Energie (galvanische Elemente) in elektrische Energie ermöglichen, kommt für uns nur die zuletzt genannte Kategorie stromliefernder Apparate in Betracht. Ein chemisches System, in welchem die Aenderungen der Energie, welche mit dem stofflichen Umsatze verknüpft sind, zur elektromotorischen Wirksamkeit gelangen, nennen wir ein galvanisches Element; da nur in den Leitern zweiter Klasse, den Elektrolyten, die galvanische Stromleitung mit stofflichen Veränderungen verknüpft ist und andererseits auch nur bei ihnen stoffliche Veränderungen stromerzeugend wirken, so müssen die galvanischen Elemente elektrolytisch leitende Substanzen enthalten, als welche bisher fast ausschließlich wässrige Lösungen (Hydroketten) und ganz vereinzelt geschmolzene Salze in Anwendung gekommen sind.

Man kann nun galvanische Elemente entweder nur aus elektrolytisch leitenden Substanzen oder mit Benutzung von Leitern erster Klasse (Elektroden aus Metallen oder Kohle) kombinieren; von der ersteren Kategorie sind die sogenannten Flüssigkeitsketten, welche durch Aneinanderreihung wässriger Lösungen von Elektrolyten (Säuren, Basen, Salzen) gebildet werden, und bei welchen die an der Berührungsfäche von Metallen und Flüssigkeiten auftretenden elektromotorischen Kräfte vollständig eliminiert sind, wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen (du Bois-Reymond [1867], Worm-Müller

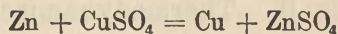
[1870], P a a l z o w [1874] u. a.). Neuerdings haben diese Ketten ein erhöhtes Interesse dadurch gewonnen, daß sich mittels der neueren Lösungstheorie ein Einblick in den Mechanismus ihrer Stromerzeugung gewinnen ließ (Kap. 8); hier besteht der elektromotorisch wirksame Vorgang lediglich in der Vermischung verschiedener Lösungen. Aber auch bei anderen Elementen ist die Natur der stromliefernden Prozesse in den meisten Fällen einfach und klar; der vom Elemente gelieferte Strom bringt in ihm chemische Umsetzungen hervor, welche die Natur der Elektrode und der sie bespülenden Flüssigkeit fast immer vorhersehen läßt. In der Zelle von V o l t a z. B.



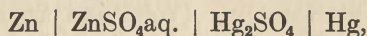
geht das Metall der negativen Elektrode (Zink) in Lösung und am positiven Kupferpol entwickelt sich Wasserstoff; im D a n i e l l e m e n t



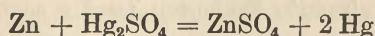
ist der Vorgang, welcher sich durch die Gleichung



ausdrücken läßt, der stromerzeugende Prozeß; im C l a r k e m e n t



welches aus mit Merkurosulfat überschüttetem Quecksilber, aus gesättigter Zinkvitriollösung und metallischem Zink kombiniert ist, geht Zink am negativen Pole in Lösung, während es sich am positiven Pole ausscheidet, aber, anstatt mit dem Quecksilber ein Amalgam zu liefern, das feste Merkurosulfat nach der Gleichung



reduziert usw. Alle diese chemischen Prozesse gehen nach Maßgabe des Faradayschen Gesetzes vor sich; passiert die gleiche Elektrizitätsmenge die verschiedensten galvanischen Elemente, so findet demgemäß ein Umsatz in (elektrisch) äquivalenten Verhältnissen statt.

Die experimentelle Bestimmung elektromotorischer Kräfte ist leicht und genau am einfachsten in der Weise auszuführen, daß man die zu messende Kraft mit der eines Normalelements vergleicht; als solches dient das C l a r k e m e n t (s. o.), über dessen Spannung man bis auf weniger als ein Promille sicher ist; sie beträgt in internationalen Volt

$$E_t = 1,4324 - 0,00119 (t - 15) - 0,000007 (t - 15)^2.$$

Neuerdings wird das W e s t o n e m e n t vorgezogen, das genau so wie das C l a r k e m e n t beschaffen ist, nur daß anstatt des Zinks und Zinksulfats Kadmium und Kadmiumsulfat zur Verwendung kommen. Die Kraft dieses Elements beträgt

$$E_t = 1,0186 - 0,000038 (t - 20) - 0,00000065 (t - 20)^2,$$

d. h. sie kann für die meisten Zwecke als von der Temperatur unabhängig angesehen werden. Es empfiehlt sich, für genauere Messungen der elektromotorischen Kraft zur größeren Sicherheit beide Elemente zu benutzen, die man sich ohne Mühe selber herstellen kann. Wegen der Einzelheiten der Messung vgl. K o h l r a u s c h, Leitf. d. Phys., W. J ä g e r, Normalelemente, Halle 1902 und besonders das treffliche Werk, W. J ä g e r, Elektrische Meßtechnik, Leipzig 1917 (bei A. Barth).



Für ein tieferes Eindringen in das Wesen elektrochemischer Vorgänge ist eine genaue Kenntnis der wichtigsten elektrochemischen Reaktionen unerlässlich; besonders sei daher auf das Studium der vortrefflichen Werke von W. Borchers, „Elektrometallurgie“, 3. Aufl., Leipzig 1903, bei Hirzel, F. Haber, „Grundriß der technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage“, München-Leipzig 1904, bei R. Oldenbourg, und B. Neumann, „Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle“, Halle 1897, bei W. Knapp, hingewiesen. — Für das experimentelle Studium sei noch auf die Anleitungen zum praktischen elektrochemischen Arbeiten von W. Loeb (Leipzig 1899), R. Lorenz (Göttingen 1901), K. Elbs (Halle 1902) und F. Fischer (Berlin 1912) besonders aufmerksam gemacht. — Eine erschöpfende Darstellung der theoretischen Elektrochemie gibt Le Blanc, „Lehrbuch der Elektrochemie“, 7. Aufl., Leipzig 1920; über die „Elektrochemie wässriger Lösungen“ verdanken wir F. Foerster ein ebenfalls ausgezeichnetes Werk (Leipzig 1915, bei A. Barth).

## VII. Kapitel.

### Elektrochemie II. Thermodynamische Theorie.

**Elektrische Arbeitsleistung.** Die elektrische Arbeit ist gegeben durch das Produkt von Spannung (Volt) und Strommenge (Coulomb); die Einheit der elektrischen Arbeit ist die Volt-Ampere-Sekunde oder kürzer genannt Wattsekunde und wird geleistet, wenn der Strom 1 Ampere von einer Stromquelle mit der Spannung 1 Volt während 1 Sekunde geliefert wird. Im absoluten Maßsystem ist 1 Volt gleich  $10^8$ , 1 Ampere  $10^{-1}$ , somit ist die Wattsekunde

$$10^7 \text{ absolute Einheiten (cm}^2 \text{ g sec}^{-2}\text{)}$$

oder nach S. 13

$$\frac{10^7}{41890000} = 0,2387 \text{ cal.}$$

Die obige Wärmemenge wird z. B. entwickelt, wenn ein Strom von 1 Ampere während einer Sekunde durch den Widerstand von 1 Ohm fließt.

Um ein elektrochemisches Grammäquivalent abzuscheiden, gebrauchen wir 96 540 Coulombs, welche Zahl wir oben (S. 814) mit  $F$  bezeichnet haben. Wenn in einem galvanischen Elemente von der elektromotorischen Kraft  $E$  so viel Strom geliefert wird, daß der chemische Umsatz in demselben ein Grammäquivalent beträgt, so wird also die Arbeit

$$E F \text{ Wattsek.} = 96\,540 \times 0,2387 \times E = 23\,046 E \text{ cal.}$$

geleistet. — Ist in einem elektrolytischen Troge  $\epsilon$  die elektromotorische Gegenkraft, so wird entsprechend  $\epsilon F$  für die Zersetzung eines Grammäquivalents des Elektrolyten verbraucht.

**Anwendung des ersten Hauptsatzes der Wärmetheorie.** Wenn ein galvanisches Element von der elektromotorischen Kraft  $E$  und dem

inneren Widerstand  $W$  durch einen Widerstand  $w$  geschlossen wird, so ist nach dem Ohm'schen Gesetze die Stromintensität

$$i = \frac{E}{W + w}$$

und die im äußeren Schließungskreis entwickelte Wärme

$$i^2 wt = E^2 \frac{w}{(W + w)^2} t.$$

Ist  $W$  hinreichend klein gegen  $w$ , so tritt die gesamte vom galvanischen Element gelieferte elektrische Energie im äußeren Schließungskreise auf und es wird

$$i^2 wt = \frac{E^2}{w} t = \nu F E,$$

wenn wir die vom Element gelieferte Anzahl  $F$

$$i t = \nu F$$

setzen.

Wenn  $U$  die Wärmetönung des stromliefernden Prozesses pro Gramm-äquivalent chemischen Umsatzes bedeutet, so wird ein Element, das sich etwa kurzgeschlossen in einem Kalorimeter befindet, den Wärmeeffekt  $\nu U$  zeigen, nachdem sich  $\nu$  Grammäquivalente umgesetzt haben; denn nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie ist es für den Wärmeeffekt ja ganz gleichgültig, auf welchem Wege der chemische Umsatz erfolgt. Befindet sich der Schließungskreis aber außerhalb des Kalorimeters, so wird die Wärmemenge  $i^2 wt$  weniger im Kalorimeter entwickelt, und wenn  $w$  groß gegen  $W$  ist, so wird nach dem Umsatz von  $\nu$  Äquivalenten im Kalorimeter die Wärmemenge

$$\nu U - i^2 wt = \nu (U - F E)$$

entwickelt, oder pro g-Äquivalent im Elemente die Wärmemenge

$$H = F E - U$$

absorbiert werden. Wir können  $H$  passend als latente Wärme des Elements bezeichnen.

Macht man die Voraussetzung, daß  $H$  nur einen verschwindenden Wert besitzt, so würde

$$E = \frac{U}{F},$$

d. h. die elektromotorische Kraft des Elements, aus der Wärmetönung direkt berechenbar sein. Die Erfahrung lehrt, daß in vielen Fällen, besonders in denen, woselbst  $U$  einen großen Wert besitzt, diese Voraussetzung statthaft ist; unstatthaft aber ist es, diese Voraussetzung stillschweigend zu machen.

Wir wollen im folgenden die Wärmetönungelektrochemischer Prozesse kurz mit  $U$  bezeichnen,

indem wir uns bewußt bleiben, daß bei der praktischen Anwendung derartiger Formeln natürlich auf das Maßsystem, in dem  $E$  und  $U$  auszudrücken sind, Rücksicht genommen werden muß.

Man hat lange geglaubt, daß in den galvanischen Elementen die Abnahme der Gesamtenergie, welche mit dem chemischen Umsatze verbunden ist und sich mit dem Begriffe der Wärmetönung deckt, das direkte Maß der elektromotorischen Kraft sei oder, mit anderen Worten, daß die chemische Energie glatt auf in elektrische übergehe; diese Annahme würde, wie oben schon bemerkt, die Gültigkeit der Gleichung

$$F E = U$$

bedingen; messen wir  $U$  in cal. und  $E$  in Volt, so würde nach dem oben Mitgeteilten

$$E = \frac{U}{23046} \text{ Volt}$$

sein müssen. Diese Beziehung wurde vermutungsweise von v. Helmholtz (1847) und W. Thomson (1851) aufgestellt und wird gewöhnlich als die Thomsonsche Regel bezeichnet; sie würde sich als eine Folgerung aus dem Gesetze von der Erhaltung der Energie ergeben, wenn ein Arbeit (Strom) lieferndes galvanisches Element sich weder abkühlte noch erwärmte, also weder der Umgebung Wärme entzöge noch an sie abgäbe, was jedoch im allgemeinen, wenn auch häufig annähernd erfüllt, nicht zutrifft. Man glaubte lange, die vorhandenen Differenzen auf Rechnung der Beobachtungsfehler setzen zu sollen, bis durch die experimentellen Untersuchungen von J. Thomson<sup>1)</sup> und später F. Braun<sup>2)</sup>, sowie durch die weiter unten mitgeteilte thermodynamische Betrachtung von v. Helmholtz, an welche sich erneute und sehr sorgfältige Messungen anschlossen, die Gültigkeit der Thomsonschen Regel endgültig experimentell und theoretisch widerlegt wurde.

Zu der unbedingten Anerkennung, welcher sich diese Regel längere Zeit zu erfreuen hatte, trug viel der Umstand bei, daß sie in dem Falle, wo sie zuerst Anwendung fand, sich in der Tat sehr gut bewährte; beim Daniellelemente nämlich besitzt die elektromotorische Kraft fast genau den Wert, welcher sich aus der Wärmetönung seiner chemischen Prozesse berechnet. Die Bildungswärme von 1 Aequivalent Zinksulfat aus Metall, Sauerstoff und stark verdünnter Schwefelsäure beträgt

$$\frac{1}{2} (\text{Zn, O, SO}_3, \text{aq.}) = 53045,$$

und für Kupfersulfat ist die entsprechende Zahl

$$\frac{1}{2} (\text{Cu, O, SO}_3, \text{aq.}) = 27980.$$

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 11. 246 (1880).

<sup>2)</sup> Ibid. 17. 593 (1882).

Die Differenz dieser Werte

$$53\,045 - 27\,980 = 25\,065$$

liefert die Energieänderung, welche mit dem durch den Transport der elektrochemisch gemessenen Elektrizitätsmenge 1 verursachten Umsatze im Elemente, nämlich der Abscheidung von 1 g-Aequivalent Kupfer aus der Lösung seines Sulfats durch Zink verbunden ist; nach der Thomsonschen Regel berechnet sich daher die elektromotorische Kraft des Daniellelementes zu

$$E = \frac{25\,065}{23\,046} = 1,085 \text{ Volt,}$$

während die direkte Messung 1,09 bis 1,10 ergibt. Aehnlich gute Uebereinstimmung erhält man bei Kombinationen nach dem Typus des Daniellelementes, in welchem an Stelle des Kupfers Silber und an Stelle des Zinks Kadmium in der Lösung ihrer Salze zur Anwendung kommen.

Vollkommen versagt jedoch die Thomsonsche Regel z. B. bei den Flüssigkeitsketten und Konzentrationsketten; hier besteht der stromliefernde Prozeß ja lediglich in einer Vermischung von Lösungen verschiedener Konzentration, und wenn die Lösungen hinreichend verdünnt gewählt werden, so wird die Wärmetönung gleich Null, während die elektromotorische Kraft beträchtliche Werte annehmen kann. Wir werden weiter unten ferner eine ganze Reihe galvanischer Kombinationen kennen lernen, bei denen große Abweichungen zwischen der gemessenen und thermochemisch berechneten Kraft auftreten.

Genau die gleichen Betrachtungen sind auf die elektrolytischen Prozesse zu übertragen, indem wir anstatt der elektromotorischen Kraft  $E$  der galvanischen Kombination die Gegenkraft der Polarisierung  $\varepsilon$  (S. 813) einführen. Auch hier erhält man nur annähernd stimmende Werte; beispielsweise gehört zur Elektrolyse verdünnter Salzsäure eine elektromotorische Kraft von 1,3 Volt, während die Wärmetönung des chemischen Prozesses nach den Gleichungen

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} (\text{H}_2, \text{Cl}_2) &= 22\,000 \\ (\text{HCl, aq.}) &= 17\,310 \\ \text{Summa} &= 39\,310 \end{aligned}$$

beträgt und sich somit zu

$$\varepsilon = \frac{39\,310}{23\,046} = 1,71$$

berechnet; dabei ist noch zu bemerken, daß  $U$  von der Konzentration der verdünnten Salzsäure unabhängig ist, nicht aber  $\varepsilon$  (vgl. Kap. 8). — Die galvanische Polarisierung einer Kochsalzlösung berechnet sich nach den thermochemischen Gleichungen

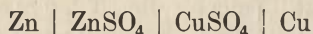
$$\begin{array}{r}
 \frac{1}{2} (\text{H}_2, \text{Cl}_2) = 22\,000 \\
 (\text{HCl}, \text{aq.}) = 17\,310 \\
 (\text{HCl aq.}, \text{NaOH aq.}) = 13\,700 \\
 \text{Summa} = 53\,010
 \end{array}$$

zu

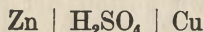
$$\epsilon = \frac{53\,010}{23\,046} = 2,30,$$

während der Versuch ca. 2,0 Volt ergibt.

**Umkehrbare Elemente.** Wenn wir durch ein galvanisches Element die gleiche Elektrizitätsmenge einmal in der einen, das zweitemal in der entgegengesetzten Richtung hindurchschicken, so haben wir zwei Fälle zu unterscheiden; entweder wird das Element sich wieder in dem früheren Zustande befinden oder nicht. Ein Beispiel für den ersteren Fall bietet das nach dem Schema



kombinierte Daniell element; denken wir uns die (elektrochemisch gemessene) Elektrizitätsmenge 1 zunächst von links nach rechts hindurchgeschickt, so geht am einen Pole ein Aequivalent Zink in Lösung und am zweiten schlägt sich ein Aequivalent Kupfer nieder; wird die gleiche Elektrizitätsmenge ein zweites Mal von rechts nach links durch das Element transportiert, so geht umgekehrt ein Aequivalent Kupfer in Lösung und ein Aequivalent Zink wird ausgeschieden, so daß der frühere Zustand des Systems wiederhergestellt ist. Ein Beispiel für den zweiten Fall bietet das von Volta nach dem Schema



kombinierte Element; wandert die Elektrizitätsmenge 1 von links nach rechts durch das Element, so geht am Zinkpole ein Aequivalent Zink in Lösung und am Kupferpole wird ein Aequivalent Wasserstoff in Freiheit gesetzt; wandert die Elektrizitätsmenge hingegen von rechts nach links, so geht am Kupferpole ein Aequivalent Kupfer in Lösung und am Zinkpole scheidet sich ein Aequivalent Wasserstoff aus, so daß am Schluß des Versuches je ein Aequivalent Kupfer und Zink in Lösung gegangen und zwei Aequivalente Wasserstoff in Freiheit gesetzt sind.

Im ersten Falle ist sowohl die während des Kreisprozesses entwickelte Wärmemenge wie auch die geleistete äußere Arbeit je gleich Null; es muß also das Element eine gleiche elektromotorische Kraft besessen haben, als es in der einen und in der entgegengesetzten Richtung vom galvanischen Strom durchflossen wurde. Im zweiten Falle muß für die chemischen Umsetzungen, welche das Resultat des Versuches bilden, eine Kompensation vorhanden sein, welche offenbar in nichts anderem gesucht werden kann, als darin, daß die Summe von Arbeit, durch deren Aufwand die Elektrizitätsmenge 1 im einen und im anderen Sinne das Element pas-

sierte, einen gewissen Betrag ausmachte, daß also letzteres in beiden Fällen eine verschiedene elektromotorische Kraft besaß; dies ist nur möglich, wenn durch den Transport von Elektrizität eine elektromotorische Gegenkraft geweckt wird, d. h. wenn das Element sich polarisiert.

Wir bezeichnen daher diese beiden Gruppen von Elementen als unpolarisierbare und polarisierbare oder als umkehrbare und nicht umkehrbare; eine Art Zwischenstellung zwischen diesen beiden Gattungen von Elementen nehmen diejenigen ein, welche, wie die Grovesche Kette (Platin, Salpetersäure, Schwefelsäure, Zink), in der einen Richtung unpolarisierbar sind, nämlich in derjenigen, in welcher sie Strom liefern, beim Durchleiten von Elektrizität nach entgegengesetzter Richtung aber sich polarisieren würden.

Alle umkehrbaren Elemente sind strenggenommen als Akkumulatoren verwendbar, und umgekehrt muß ein guter Akkumulator reversibel funktionieren. Nur die umkehrbaren Elemente arbeiten rationell, d. h. mit größtem Nutzeffekte; die nicht umkehrbaren sind vergleichbar einer schlecht gebauten Dampfmaschine, die mit unvollkommen schließendem Stempel und Ventilen läuft. Dieser Umstand rechtfertigt es, wenn wir uns hier wesentlich mit den ideal arbeitenden, d. h. den umkehrbaren Elementen beschäftigen werden.

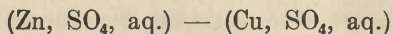
Haupterfordernis für die Umkehrbarkeit ist zunächst, daß die an den Elektroden sich abspielenden Vorgänge reversibel seien. Ein Metall, eingetaucht in eine Lösung seines Salzes, ist eine derartige „umkehrbare Elektrode“, indem bei Uebertritt des Stromes von der Elektrode zur Lösung einfach Metall in Lösung geht, bei Uebertritt umgekehrt aus der Lösung zum Metalle letzteres sich niederschlägt und die Veränderung also rückgängig wird. Diese Elektroden wollen wir als umkehrbare Elektroden der ersten Art bezeichnen.

Während die soeben beschriebenen Elektroden passend auch „bezüglich des Kations umkehrbare Elektroden“ zu benennen sind, weil der Elektrizitätstransport eben ausschließlich durch das Kation besorgt wird, können wir die nunmehr zu beschreibenden umkehrbaren Elektroden der zweiten Art passend auch als „bezüglich des Anions umkehrbare Elektroden“ ansehen. Ueberziehen wir z. B. Silber mit einer Schicht von Chlorsilber und tauchen die so präparierte Elektrode in die Lösung eines Chlorids, z. B. Chlorkalium, so sind die verlangten Bedingungen erfüllt. Der Uebertritt von Elektrizität aus der Elektrode in den Elektrolyten kann nur in der Weise erfolgen, daß entweder Chlorionen in Lösung gehen (welche durch die Reduktion des  $\text{AgCl}$  in Freiheit gesetzt werden) oder sich bei entgegengesetzter Richtung des Stromes auf der Elektrode niederschlagen, indem sie mit dem Silber sich zu  $\text{AgCl}$  verbinden. In beiden Fällen sind es also die elektronegativen Ionen, welche den Transport der Elektrizität aus der Elektrode in die Lösung vermitteln, d. h. die Elektrode ist bezüglich des Anions umkehrbar und sie verhält sich demnach genau so, wie wenn sie etwa

aus einer metallisch leitenden Modifikation des Chlors gefertigt wäre, und genügt daher vollkommen den Bedingungen der Umkehrbarkeit. Allgemein wird jedes Metall, welches mit einem unlöslichen, aus ihm als basischem Bestandteil gebildeten Salze überzogen ist, in der Lösung eines zweiten Salzes, welches den elektronegativen Bestandteil mit dem ersten gemeinsam hat, eine „bezüglich des Anions umkehrbare Elektrode“ repräsentieren; als Metall verwendet man mit Vorliebe Quecksilber, das einerseits als flüssiger Körper eine konstante Oberflächenbeschaffenheit zeigt und andererseits mit einer großen Anzahl negativer Radikale schwerlösliche Verbindungen eingeht. Weil letztere die Elektrode unpolarisierbar machen, bezeichnet man sie als *Depolarisatoren*.

Man kann die umkehrbaren galvanischen Elemente einteilen in solche, die aus zwei umkehrbaren Elektroden der ersten Art, wie z. B. das *Daniell*element, in solche, die aus einer umkehrbaren Elektrode der ersten und einer umkehrbaren Elektrode der zweiten Art, wie z. B. das *Clark*sche Normalelement, und schließlich in solche, die aus zwei umkehrbaren Elektroden der zweiten Art kombiniert sind; von letzterem Typus ist bisher kein Element in Gebrauch gekommen.

**Verwandlung von chemischer in elektrische Energie.** Zu einer Beziehung zwischen der *Wärmeentwicklung* der stromerzeugenden Prozesse eines umkehrbaren galvanischen Elementes und der von letzterem gelieferten äußeren Arbeit, d. h. seiner *elektromotorischen Kraft*, gelangen wir mittels eines Kreisprozesses. Wir lassen das galvanische Element von der (elektrochemisch gemessenen) Kraft  $E$  bei der Temperatur  $T$  die Arbeit  $E$  leisten, wobei ein Äquivalent des positiven Metalls an dem positiven Pole sich niederschlägt und ein Äquivalent des Metalls des negativen Poles in Lösung geht; bezeichnet  $U$  die mit diesen chemischen Prozessen verknüpfte Wärmetönung, welche aus den thermochemischen Daten zu berechnen ist und beim *Daniell*element z. B. der Differenz der Bildungswärmen



entspricht, so wird die Wärmeentwicklung im Element gleich

$$\text{Wärmetönung minus äußerer Arbeit} = U - E = -H$$

sein. Hierauf bringen wir das Element von der Temperatur  $T$  auf  $T + dT$ , wodurch seine elektromotorische Kraft von  $E$  in  $E + dE$  übergehen möge, und machen den chemischen Umsatz im Elemente in der Weise rückgängig, daß wir die Elektrizitätsmenge 1 im entgegengesetzten Sinne hindurchschicken, wobei es des Arbeitsaufwandes  $E + dE$  bedarf und eine Wärmeabsorption vom Betrage

$$U + dU - E - dE$$

stattfindet. Nach Abkühlung auf  $T$  befindet sich das System wieder im ursprünglichen Zustande.

Nun ist während dieses umkehrbaren Kreisprozesses die Arbeit  $dE$  von außen her geleistet und gleichzeitig die Wärmemenge  $E - U$  von  $T$  auf  $T + dT$  gebracht worden; nach dem Satze über die Verwandbarkeit von Wärme in äußere Arbeit muß nun aber

$$dE = (E - U) \frac{dT}{T}$$

oder

$$E - U = T \frac{dE}{dT} \dots \dots \dots (1)$$

sein. Je nachdem die elektromotorische Kraft des Elementes mit der Temperatur zu- oder abnimmt, ist hiernach  $E > U$  oder  $E < U$ , d. h. die elektromotorische Kraft größer oder kleiner, als der Wärmetönung der chemischen Prozesse entspricht, welche den galvanischen Strom erzeugen.

Die obige Gleichung, die sich übrigens auch direkt aus unserer Fundamentalgleichung S. 25 ergibt, wenn wir die Aenderung der freien Energie  $A = E$  setzen, wurde von H. v. Helmholtz<sup>1)</sup> abgeleitet und bald darauf von Czapski<sup>2)</sup> einer experimentellen Prüfung unterzogen, dessen Resultate im Verein mit den späteren Arbeiten von Jahn<sup>3)</sup> ihre Richtigkeit erwiesen. Die Erfahrung lehrte, daß es umkehrbare galvanische Elemente sowohl mit positivem wie mit negativem Temperaturkoeffizienten gibt, und daß deshalb aus den stromliefernden chemischen Prozessen bald ein größerer, bald ein kleinerer Betrag an äußerer Arbeit gewonnen werden kann, als ihren Wärmetönungen äquivalent ist.

Aus den oben erwähnten, sehr genauen Versuchen Jahn's, welcher mittels des Bunsen'schen Eiskalorimeters direkt die Wärmemenge bestimmte, die sich im gesamten Stromkreis eines in sich geschlossenen galvanischen Elementes entwickelt und dem Werte von  $U$  entspricht, erhellt deutlich, daß die Differenz  $E - U$  keineswegs immer gleich Null oder auch nur gegen die Gesamtänderung der Energie zu vernachlässigen ist. In der nachstehenden Tabelle befinden sich für eine Anzahl Kombinationen die Werte der elektromotorischen Arbeit  $E$ , ausgedrückt in cal., sowie die Wärmetönung des chemischen Umsatzes  $U$ , beides bezogen auf ein g-Aequivalent, aufgeführt. Wie die Rechnung zu führen ist, zeigt folgendes Beispiel.

Es ergab sich für das Danielllement bei 0°

$$E = 25\,263, \quad U = 25\,055, \quad E - U = 208 \text{ cal.};$$

andererseits betrug der Temperaturkoeffizient

$$\frac{dE}{dT} = +0,000034 \text{ Volt,}$$

woraus sich nach der Helmholtz'schen Formel

<sup>1)</sup> Sitzungsber. der Berl. Akad. vom 2. Febr. und 7. Juli 1882; Ges. Abh. Bd. II.

<sup>2)</sup> Wied. Ann. 21. 209 (1884); vgl. auch Gockel, ibid. 24. 618 (1885).

<sup>3)</sup> Wied. Ann. 28. 21 und 491 (1886).

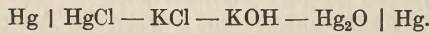


$$E - U = 0,000034 \cdot 23\,046 \cdot 273 = 213 \text{ cal.}$$

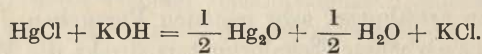
berechnet. Die Uebereinstimmung ist in Anbetracht der Unsicherheit der kleinen Differenz  $E - U$  vollkommen genügend.

Kombination	$E$		$U$	$E - U$	
	Volt	cal.	cal.	gef.	ber.
Cu, Cu(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> aq. Pb, Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + 100 H <sub>2</sub> O	0,470	10 842	8 766	+ 2076	+ 2392
Ag, AgCl Zn, ZnCl <sub>2</sub> + 100 H <sub>2</sub> O	1,015	23 453	26 023	- 2570	- 2541
Ag, AgCl Zn, ZnCl <sub>2</sub> + 50 H <sub>2</sub> O	1,001	23 146	24 456	- 1310	- 1305
Ag, AgCl Zn, ZnCl <sub>2</sub> + 25 H <sub>2</sub> O	0,960	22 166	23 493	- 1327	- 1255
Ag, AgBr Zn, ZnBr <sub>2</sub> + 25 H <sub>2</sub> O	0,828	19 138	19 882	- 644	- 663

Besonders interessant ist eine von Bugarszky (Zeitschr. anorg. Chem. 14. 145 [1897]) aufgefundene Kombination



Dies Element liefert eine elektromotorische Kraft von 7566 cal., und zwar fließt der von ihm gelieferte Strom im Sinne von rechts nach links, so daß wir als stromliefernden Prozeß die Reaktion haben:



Dieser Prozeß verläuft aber unter Wärmeabsorption ( $U = -3280$ ), d. h. eine endothermische Reaktion ist hier elektromotorisch wirksam.  $T \frac{dE}{dT}$  fand Bugarszky = + 11 276, also relativ sehr groß, und im Sinne der Helmholtz'schen Theorie berechnet sich daraus  $U = E - \frac{dE}{dT} = -3710$ .

**Galvanische Polarisation.** Elektrolysieren wir ein im Gleichgewicht befindliches System, so findet infolge der elektrolytischen Zersetzung eine Deformation des Gleichgewichts statt; hierzu bedarf es natürlich des Aufwandes einer gewissen äußeren Arbeit, die eben der galvanische Strom zu leisten hat, woraus mit Notwendigkeit folgt, daß der hindurchgeleitete Strom eine elektromotorische Gegenkraft zu überwinden hat. Daraus fließt der Satz: Elektrolysieren wir bei konstant gehaltener Temperatur ein chemisches System, so beobachtet man eine Reaktion in solchem Sinne, daß sie dem hindurchgeleiteten Strom elektromotorisch sich widersetzt, ein Prinzip, das dem allgemeineren S. 748 aufgestellten von Aktion und Reaktion zu subsumieren ist.

Wie S. 814 erwähnt, berechnet sich die Stromintensität in einem

Stromkreise, der eine elektromotorische Kraft  $E$  und eine elektrolytische Zelle enthält, aus der Formel

$$i = \frac{E - \varepsilon}{W + w};$$

wenn die polarisierende Kraft gleich der elektromotorischen Gegenkraft wird, so haben wir Gleichgewicht, d. h. die elektrolytische Zelle bildet ein galvanisches Element von der elektromotorischen Kraft  $E = \varepsilon$ . Hierfür gilt nach S. 823 die Formel

$$\varepsilon - U = T \frac{d\varepsilon}{dT}.$$

Doch ist zu bemerken, daß  $U$ , die Wärmetönung des stromliefernden Prozesses, sich nur in den wenigsten Fällen sicher berechnen läßt, weil in der Regel die Polarisation durch äußerst geringe Mengen von den Elektroden okkludierter Substanzen oder durch schwer definierbare Konzentrationsänderungen in unmittelbarer Nähe der Elektroden bedingt ist. Die Anwendung obiger Formel hat sich aus diesem Grunde bisher nur in ganz wenigen Fällen ermöglichen lassen<sup>1)</sup>.

Fast immer bleibt übrigens infolge gewisser irreversibler Vorgänge, wie Konvektion, Diffusion u. dgl.,  $\varepsilon$  merklich hinter  $E$  zurück; vgl. darüber besonders v. Helmholtz<sup>2)</sup>. — Die thermischen Begleiterscheinungen der Polarisation sind sehr eingehend von H. Jahn<sup>3)</sup> untersucht.

**Thermodynamische Berechnung elektromotorischer Kräfte aus Dampfspannungen.** Da die elektromotorische Kraft umkehrbarer galvanischer Elemente das Maß der maximalen Arbeit ist, welches der stromliefernde Prozeß bei bester Ausnutzung zu liefern vermag, und da bei gegebener Temperatur diese Arbeitsgröße einen ganz bestimmten Wert besitzt, so können wir die elektromotorische Kraft jeder beliebigen galvanischen Kombination durch Rechnung finden, wenn wir die Affinität der stromliefernden Reaktion kennen. Dies ist zunächst der Fall bei den sogenannten Konzentrationsketten, bei denen der stromliefernde Prozeß lediglich in einer Vermischung von Lösungen verschiedener Konzentration besteht. Eine Berechnung der Kraft derartiger Konzentrationsketten wurde zum ersten Male 1877 von Helmholtz<sup>4)</sup> durchgeführt; taucht man zwei Kupferelektroden in zwei miteinander kommunizierende Lösungen eines Kupfersalzes, so löst sich in dieser Kette in der verdünnteren Lösung Kupfer auf, während es aus der konzentrierteren sich niederschlägt; als stromliefernden Prozeß erhalten wir

<sup>1)</sup> Die obigen Bemerkungen lehren zugleich, daß der Unterschied zwischen umkehrbaren und nicht umkehrbaren Elementen rein praktischer Natur ist, indem ein Wesensunterschied hier nicht besteht.

<sup>2)</sup> Sitzungsberichte der Berlin. Akad. 1883; Ges. Abhandl. Bd. III.

<sup>3)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 18. 399 (1895); 26. 385 (1898); 29. 77 (1899).

<sup>4)</sup> Wied. Ann. 3. 201 (1877); Ges. Abhandl. I S. 840.

daher keinen anderen Vorgang als Konzentrationsänderungen der die beiden Elektroden umspülenden Lösungen. Daß wir hierbei die in maximo zu gewinnende Arbeit auf mannigfachen Wegen, am einfachsten durch isotherme Destillation berechnen können, wurde bereits S. 120 auseinandergesetzt, und wir erkennen nunmehr, daß diese Arbeit der elektromotorischen Kraft gleich sein muß, was die Erfahrung<sup>1)</sup> gut bestätigte. Späterhin habe ich<sup>2)</sup> die Theorie von Helmholtz für verdünnte Lösungen durch Anwendung der van't Hoff'schen Gesetze erheblich vereinfacht und dadurch, daß ich mich umkehrbarer Elektroden der zweiten Art bediente (vgl. folgendes Kapitel), einer verhältnismäßig genauen experimentellen Prüfung zugänglich gemacht.

Eine andere Art von Konzentrationsketten wurde später von G. Meyer (Zeitschr. physik. Chem. 7. 477 [1891]) experimentell eingehend untersucht, nachdem vorher Tü r i n (ibid. 5. 340 [1890]) eine theoretische Behandlung solcher Ketten gegeben hatte. Bei einer galvanischen Kette, welche nach dem Schema

Konzentriertes Amalgam	Lösung eines Salzes des in dem Amalgam gelösten Metalles	Verdünntes Amalgam
------------------------	--	--------------------

kombiniert ist, wird durch den Strom, den sie liefert, das gelöste Metall aus dem konzentrierteren in das verdünntere Amalgam übergeführt; die elektromotorische Kraft der Kette ist nun aber, da der Vorgang reversibel erfolgt, wiederum das Maß der maximalen äußeren Arbeit, welche bei dem stromliefernden Prozeß gewonnen werden kann. Andererseits ist der osmotische Druck, unter welchem das im Quecksilber gelöste Metall steht, ein Maß der gleichen Größe, und man erkennt so, daß die Messung der elektromotorischen Kräfte von nach dem obigen Typus kombinierten Ketten zu einer Bestimmung des osmotischen Drucks der gelösten Metalle führt. In allen untersuchten Fällen (Zn, Cd, Pb, Sn, Cu, Na) ergab sich so, daß 1. der osmotische Druck der in Quecksilber gelösten Metalle der Konzentration proportional war, 2. daß seine Größe (bis auf wenige Prozent) diejenige war, welche sich aus Temperatur (meistens 18 bis 20°) und Konzentration des Amalgams unter der Annahme berechnet, daß das Molekulargewicht der gelösten Metalle mit ihrem Atomgewicht zusammenfällt; letzteres Resultat ist übrigens mit anderweitigen Bestimmungen des osmotischen Drucks von in Quecksilber gelösten Metallen im völligen Einklange (S. 469).

Auf das Gleichgewicht zwischen festem und flüssigem Aggregatzustande angewandt, lehrt die obige Betrachtung, daß beim Schmelzpunkt eine metallische Elektrode in beiden Aggregatzuständen gleiche elektromotorische Wirksamkeit besitzen muß; die Kraft eines Elementes erfährt also keine Aenderung, wenn eine Elektrode schmilzt, was die Versuche von Miller (Zeitschr. physik. Chem. 10. 459 [1892]) bestätigen.

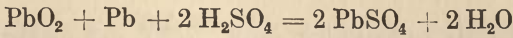
### Anwendung der Thermodynamik auf den Bleiakкумуляtor.

Die im vorstehenden mitgeteilten thermodynamischen Betrachtungen haben in einer sehr interessanten Arbeit von F. Dolezalek<sup>3)</sup> Anwendung auf den Bleiakкумуляtor gefunden. Nimmt man an, daß der stromliefernde Prozeß, wie schon P l a n t é vermutete, durch die Gleichung

<sup>1)</sup> J. Moser, Wied. Ann. 14. 61 (1881).

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 4. 129 (1889).

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie 4. 349 (1898); Wied. Ann. 65. 894 (1898); vgl. auch besonders die Monographie des gleichen Autors „Theorie des Bleiakкумуляtors“, Halle 1901, bei Knapp.



gegeben ist, so muß offenbar die elektromotorische Kraft steigen, wenn man die Konzentration der Schwefelsäure vergrößert und die des Wassers verkleinert. Schaltet man zwei Bleiakкумуляtoren, die mit wässriger Schwefelsäure verschiedener Konzentration gefüllt sind, gegeneinander, so besteht der stromliefernde Prozeß einer solchen Kombination einfach darin, daß pro zwei  $F$  2 Mole Schwefelsäure vom ersten Akkumulator zum zweiten und gleichzeitig 2 Mole Wasser vom zweiten Akkumulator zum ersten transportiert werden. Bedeuten  $p_1$  und  $p_2$  die Dampfspannungen der Schwefelsäure,  $P_1$  und  $P_2$  die des Wassers der beiden gegeneinander geschalteten Akkumulatoren, so wird die pro  $F$  geleistete Arbeit, die gleich der elektromotorischen Kraft  $\Delta E$  der beiden gegeneinander geschalteten Elemente ist,

$$\Delta E = RT \left( \ln \frac{p_1}{p_2} + \ln \frac{P_2}{P_1} \right). \quad (1)$$

Die Dampfspannungen des Wassers über wässriger Schwefelsäure sind gut bekannt (S. 171); diejenigen der Schwefelsäure entzogen sich wegen ihrer Kleinheit bisher der direkten Messung. Nach den Betrachtungen von S. 122 können wir aber die Dampfspannung einer Komponente eines Gemisches berechnen, wenn wir diejenige der anderen Komponenten in ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung kennen; wir können daher in Gleichung (1)  $\ln \frac{p_1}{p_2}$  durch den Dampfdruck  $P$  des Wassers ausdrücken; wir fanden (S. 122)

$$\ln \frac{p_0}{p} + x \ln \frac{P_0}{P} = \int_0^x \ln \frac{P_0}{P} dx,$$

und es wird daher auf die beiden Lösungen, von denen die eine  $x_1$ , die andere  $x_2$  Mole Wasser auf ein Mol Schwefelsäure enthalten möge, angewandt

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = x_2 \ln P_2 - x_1 \ln P_1 - \int_{x_1}^{x_2} \ln P dx$$

und somit

$$\Delta E = RT \left( x_2 \ln P_2 - x_1 \ln P_1 - \int_{x_1}^{x_2} \ln P dx + \ln \frac{P_2}{P_1} \right).$$

Um  $\Delta E$  in Volt zu erhalten, muß

$$R = 0,861 \cdot 10^{-4}$$

gesetzt werden (S. 829).

Dolezalek berechnet die Kraft zweier gegeneinander geschalteter Akkumulatoren außerdem noch aus der Formel

$$\Delta E = U + T \frac{\partial \Delta E}{\partial T};$$

darin ist  $U$  aus der Verdünnungswärme der Schwefelsäure zu berechnen und  $\frac{\partial \Delta E}{\partial T}$  ergibt sich aus den Messungen von Streintz<sup>1)</sup> über die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten des Akkumulators von der Säurekonzentration. Uebrigens ist  $T \frac{\partial \Delta E}{\partial T}$  sehr klein (in maximo 0,02 Volt), was in völliger Uebereinstimmung mit den Betrachtungen S. 171 steht, wonach die Verdünnungswärme von Schwefelsäuregemischen mit der maximalen Arbeit bei der Verdünnung nahe zusammenfällt. Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Berechnung und zeigt die vorzügliche Uebereinstimmung zwischen den auf verschiedenen Wegen berechneten und von verschiedenen Beobachtern gefundenen elektromotorischen Kräften.

Elektromotorische Kraft von Akkumulatoren verschiedener Säuredichte.

Nr.	Säure-dichte	°/o H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$x$	Dampf- druck $P$ mm Hg	Elektromotorische Kraft $E$ in Volt (0°)			
					berechnet		gemessen	
					aus $P$	aus $U$	Dolezalek	Streintz
1	1,553	64,5	3	0,431	2,383	2,39	2,355	—
2	1,420	52,15	5	1,297	2,257	2,25	2,253	2,268
3	1,266	35,26	10	2,975	(2,103)	(2,10)	2,103	(2,103)
4	1,154	21,40	20	4,027	2,000	2,06	2,008	1,992
5	1,035	5,16	100	4,540	1,892	1,85	1,887	1,891

Bei der Ladung eines Akkumulators wird die Säure nach obiger Reaktionsgleichung konzentrierter, bei der Entladung verdünnter; es muß demgemäß bei der Ladung die Kraft des Akkumulators ansteigen, bei der Entladung abfallen. Geschieht Ladung und Entladung mit erheblichen Stromdichten, so werden an den Platten relativ große Aenderungen der Konzentration eintreten, und es wird demgemäß der Akkumulator bei der Ladung eine merklich größere, bei der Entladung eine merklich kleinere Kraft haben, als dem Normalwert (1,95 Volt) entspricht, wie es die Erfahrung auch bestätigt. Es kommt demgemäß im Akkumulator eine Polarisation eigentümlicher Art zustande, nämlich eine Aenderung der Säurekonzentration, die an den positiven und negativen Platten in gleicher Richtung (an den positiven übrigens in etwas höherem Betrage) sich abspielt. — Der Akkumulator, der von allen galvanischen Elementen ja bei weitem die größte Wichtigkeit besitzt, ist auch, wie Dolezalek in der oben erwähnten Monographie gezeigt hat, in thermodynamischer Hinsicht eine der interessantesten galvanischen Kombinationen; gleichzeitig hat die thermodynamische Untersuchung das wichtige Resultat ergeben, daß der Akkumulator reversibel im Sinne obiger Reaktionsgleichung arbeitet.

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 46. 454 (1892).

**Elektromotorische Kraft und chemisches Gleichgewicht.** Die maximale Arbeit, die ein chemischer Prozeß zu leisten imstande ist, ergab sich S. 727

$$A = RT \ln \frac{C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots}{C_1'^{n_1'} C_2'^{n_2'} \dots} - RT \ln K; \dots \dots (1)$$

bezeichnet  $E$  die elektromotorische Kraft einer galvanischen Kombination, in der der stromliefernde Prozeß durch eine Reaktion gegeben ist, auf die sich Gleichung (1) bezieht, so wird

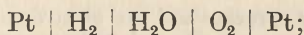
$$E = A. \dots \dots \dots (2)$$

Diese Gleichungen finden sich, wenn auch in etwas anderer Form, so doch im Prinzip klar entwickelt bereits bei Helmholtz (1889)<sup>1)</sup>.

Um  $E$  in Volt ausgedrückt zu erhalten, beachten wir, daß nach S. 56  $R$  in g-cal. 1,985 beträgt und daß demgemäß nach S. 816

$$R = \frac{1,985}{23\,046} = 0,861 \times 10^{-4}.$$

Als Beispiel betrachten wir den ebenfalls, wenn auch mit ungenügenden experimentellen Daten, bereits von Helmholtz diskutierten Fall der Knallgaskette:



hier folgt, indem wir annehmen, daß Wasserstoff und Sauerstoff vom Drucke eins vorhanden seien,

$$E = \frac{RT}{4} \ln \frac{1}{\pi_1 \pi_2},$$

worin  $\pi_1$  und  $\pi_2$  die Partialdrücke von Wasserstoff und Sauerstoff in gesättigtem Wasserdampf bedeuten. Es ist für  $T = 290$  ( $t = 17^\circ$ ) nach S. 765 der Dissoziationsgrad

$$100x = 0,466 \cdot 10^{-25}$$

und nach S. 764 auf den Dampfdruck des Wassers = 0,0191 Atm. reduziert:

$$100x = \frac{0,466 \cdot 10^{-25}}{\sqrt{0,0191}} = 1,75 \cdot 10^{-27}.$$

Somit wird:

$$\pi_1 = 0,0191 \cdot 1,75 \cdot 10^{-27} \text{ Atm. und } \pi_2 = \frac{0,0191 \cdot 1,75 \cdot 10^{-27}}{2} \text{ Atm.}$$

und daraus:

$$E = 0,01438 \log^{10} 5,34 \cdot 10^{85} = 1,2328 \text{ Volt bei } 17^\circ.$$

Dieser von Wartenberg und mir<sup>2)</sup> berechnete Wert erschien

<sup>1)</sup> Ges. Abh. Bd. III S. 108.

<sup>2)</sup> Gött. Nachr. Heft I (1905); Zeitschr. physik. Chem. 56. 544 (1906).

anfänglich unwahrscheinlich, weil die direkten Messungen, bei denen man übrigens, um Polarisation zu vermeiden, anstatt reinen Wassers schwach saure oder schwach alkalische Lösungen verwendet, den merklich niederen Wert von 1,15 Volt ergeben hatten. Offenbar aber erklärt sich der Unterschied daraus, daß die Sauerstoffelektrode nicht zum vollen Potential aufgeladen wird, so daß man es vielleicht bei derartigen Messungen mit dem schwächeren Potential eines Platinoxyds zu tun hat. Wenn die Bildungswärme dieses Oxyds klein ist (wie ja auch von vornherein sehr wahrscheinlich), so wird zugleich die Tatsache verständlich, daß der Temperaturkoeffizient der Knallgaskette der Gleichung (1) S. 823 gehorcht.

Uebrigens ist von Broensted<sup>1)</sup> und Lewis<sup>2)</sup> auf indirekten Wegen der mit dem obigen nahe identische Wert von 1,224 bzw. 1,234 Volt wiedergefunden worden; im folgenden Abschnitt werden wir außerdem auf einem ganz unabhängigen Wege wiederum zu dem gleichen Wert gelangen.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß wir in Gleichung (1) anstatt mit Konzentrationen auch mit Partialdrucken rechnen können; natürlich aber muß dann auch bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten  $K$  in gleicher Weise verfahren werden.

Auch der Einfluß des Druckes auf die elektromotorische Kraft galvanischer Elemente ist durch die Bedingung gegeben, daß die vom Element gelieferte elektrische Arbeit um die geleistete äußere Arbeit (Druck mal Volumzunahme) sich vermindert. Vgl. darüber die piezochemischen Studien von Cohen und seinen Mitarbeitern (Zeitschr. physik. Chem. 67. 1 [1909]; 78. 299 [1911]).

**Berechnung elektromotorischer Kräfte aus thermischen Größen. Historisches.** Wie schon S. 818 auseinandergesetzt, hatten Helmholtz (1874) und später W. Thomson (1851) den Satz aufgestellt, daß in einem galvanischen Elemente sich die chemische Energie vollständig in elektrische Energie umsetzt; drücken wir den Betrag der den thermochemischen Tabellen zu entnehmenden chemischen Energie  $U$  in Grammkalorien pro Grammäquivalent aus, so würde sich hiernach die elektromotorische Kraft  $E$  nach der einfachen Formel

$$E = \frac{U}{23046} \text{ Volt} . . . . . (1)$$

berechnen lassen. Es liegt auf der Hand (vgl. S. 776 und 818), daß obige Gleichung im Prinzip mit der sogenannten Berthelotschen Regel der maximalen Arbeit, wonach für den Verlauf chemischer Prozesse lediglich die entwickelte Wärme maßgebend sein sollte, zusammenfällt und daß ferner beide Sätze zwar häufig annähernd zutreffen, aber schon aus inneren Gründen unmöglich wirkliche Naturgesetze sein können.

Einen wichtigen Schritt bedeutete die Anwendung des zweiten Wärmesatzes auf die galvanischen Elemente, die man Gibbs und Helm-

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 65. 744 (1909).

<sup>2)</sup> Ibid. 55. 449 (1906).

h o l t z (S. 823) verdankt. Hiernach findet man, indem wir  $23\ 046\ E = A$  setzen, die Beziehung

$$A - U = T \frac{dA}{dT} \dots \dots \dots (2)$$

Aber auch diese Gleichung gibt keine eigentliche Lösung des Problems, denn es läßt sich die elektromotorische Kraft hiernach aus der Wärmetönung nur mit Hilfe einer Integration finden, und dies bedeutet das Auftreten einer zunächst völlig unbestimmten Integrationskonstanten. Der Umstand, daß  $A$  und  $U$  so häufig einander gleich sind, fällt nach Gleichung (2) damit zusammen, daß der Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft häufig sehr klein ist und daß dann besonders bei mäßigen Werten der absoluten Temperatur  $T$ , also z. B. bei den gewöhnlichen Temperaturen, der Unterschied zwischen  $A$  und  $U$  nur gering ist. Warum aber der erwähnte Temperaturkoeffizient häufig so kleine Beträge annimmt, bleibt unerklärt, und die Möglichkeit, elektromotorische Kräfte aus Wärmetönungen zu berechnen, gibt auch Gleichung (2) nicht.

**Anwendungen des neuen Wärmethorems.** Die Lösung des in Rede stehenden Problems liefert das S. 782 ff. entwickelte Wärmethorem. Hiernach gelten, wenn wir zunächst ein galvanisches Element, das aus lauter reinen, in flüssigem oder festem Aggregatzustande befindlichen Stoffen aufgebaut ist, betrachten, die Beziehungen:

$$U = U_0 + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots \dots \dots (3)$$

$$A = U_0 - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 - \dots \dots \dots (4)$$

Die Bedeutung der Koeffizienten  $\beta, \gamma, \dots$  finden wir, wie früher, wenn wir  $U$  nach  $T$  differenzieren; wir erhalten dann

$$\frac{dU}{dT} = C_1 - C_2 = 2\beta T + 3\gamma T^2 + \dots; \dots \dots (5)$$

darin bedeutet  $C_1 - C_2$  die Differenz der Wärmekapazitäten vor und nach dem Umsatz eines Grammäquivalents; die Gleichung (5) ist also erfüllt, wenn wir für die Molekularwärmen  $C$  der reagierenden Komponenten setzen dürfen

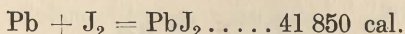
$$C = C_0 + 2\beta' T + 3\gamma' T^2 + \dots$$

Derartige Interpolationsformeln sind häufig bequem und liefern meistens hinreichend genaue Resultate; wo angängig, wird man aber die S. 275 ff. besprochenen, theoretisch begründeten Formeln vorziehen. Insbesondere wissen wir gegenwärtig (vgl. S. 790), daß eine exakt stimmende Reihenentwicklung in den Formeln (3) und (4) mit  $T^4$  beginnen muß.

Als Beispiele für die Berechnung elektromotorischer Kräfte bei kondensierten Systemen betrachten wir einen Fall, bei dem wir eine Reihenentwicklung verwenden, und einen weiteren, bei dem so genaue Messungen vorliegen, daß wir mit den exakten Formeln für die spezifische Wärme rechnen können:



1. das Element Blei | Jod<sup>1)</sup>. Der stromliefernde Prozeß ist hier



Aus den bei gewöhnlichen Temperaturen gemessenen Molekulärwärmern finden wir, indem wir mit dem ersten Gliede der Reihenentwicklung Gleichung (3) S. 831 uns begnügen,

$$\frac{dU}{dT} = 6,1 \cdot 10^{-4} T$$

und es folgt so

$$\begin{aligned} U &= 41\,825 + 3,1 \cdot 10^{-4} T^2; \\ A &= 41\,825 - 3,1 \cdot 10^{-4} T^2. \end{aligned}$$

Da obige Gleichungen sich auf den Umsatz von 2 g-Aequivalenten beziehen, so folgt für Zimmertemperatur

$$E = \frac{41\,825 - 25}{2 \cdot 23\,046} = 0,906 \text{ Volt,}$$

die mit der Beobachtung (0,890 Volt) genügend übereinstimmt.

2. Das Element Silber—Jod. Dies Element wurde zunächst von U. Fischer<sup>2)</sup>, später von Braune und Koref (vgl. w. u.) eingehend untersucht. Die spezifischen Wärmen von Silber, Jod und Jod-Silber wurden bis zu den tiefsten Temperaturen gemessen, die *E*- und *F*-Werte sind in den Tabellen von Fr. Miething (S. 791) verzeichnet.

Wir wollen, da die Wärmeentwicklung *U* der unsicherste Wert ist, die Rechnung so führen, daß aus der bei Zimmertemperatur gemessenen elektromotorischen Kraft zunächst  $U_0 (= A_0)$  berechnet und hierauf *U* für Zimmertemperatur ermittelt wird; wir wenden also (unter Benutzung der erwähnten Tabellen) zuerst Formel (4) und dann Formel (3) an.

Wir finden so zunächst

$$\begin{aligned} U_0 &= A_{288} + F_{Ag} + F_J - F_{AgJ} \\ &= 15\,700 + 1520 + 2502 - 4605 \\ &= 15\,117. \end{aligned}$$

Für *U* folgt nunmehr

$$\begin{aligned} U_{288} &= U_0 + E_{Ag} + E_J - E_{AgJ} \\ &= 15\,117 + 1309 + 1531 - 2944 \\ &= 15\,014. \end{aligned}$$

Fischer fand für letzteren Wert 14 990, Koref und Braune 15 100.

Wie genau sich der neue Wärmesatz gerade durch Messungen der elektromotorischen Kraft hat prüfen lassen, möge schließlich noch folgende, der Arbeit von Braune und Koref<sup>3)</sup> entnommene Tabelle zeigen:

<sup>1)</sup> Nernst, Ber. preuß. Akad. 1909 S. 254.

<sup>2)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 78. 41 (1912).

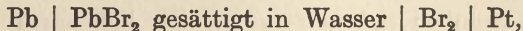
<sup>3)</sup> Ibid. 87. 175 (1914).

Stromliefernder Prozeß	$A_0 = U_0$	$A$	$U_1$	$U_2$	Mittel	$U$ (ber.)
$Pb + J_2 = Pb J_2$ . . . . .	41 874	41 220	41 960	41 850	41 905	42 034
$Ag + J = Ag J$ . . . . .	15 228	15 715	15 169	15 100	15 135	15 188
$Pb + 2 AgCl = PbCl_2 + Ag$ .	24 262	22 540	24 748	24 880	24 814	24 732
$Hg + AgCl = HgCl + Ag$ .	332	- 530	1 382	1 427	1 405	1 270
$Pb + 2 HgCl = PbCl_2 + 2 Hg$	23 597	24 020	21 940	22 070	22 005	22 159

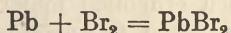
$A_0$  (bzw.  $U_0$ ) ist wie oben berechnet;  $U_1$  ist aus dem Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft (nach Helmholtz) gefunden,  $U_2$  direkt thermochemisch gemessen worden. Der Mittelwert stimmt mit der, wie oben, aus dem Wärmesatz berechneten Zahl überall bis auf etwa 100 cal. überein, d. h. innerhalb der unvermeidlichen Fehler der  $U$ -Bestimmungen. Gleichzeitig dürften die in der Tabelle verzeichneten thermochemischen Daten, wenn man das Mittel der beiden letzten Kolonnen benutzt, mit einer sonst wohl selten auf diesem Gebiete erreichbaren Genauigkeit bestimmt sein.

Sehr bemerkenswert ist das Verhalten des Clark elementes, bei dem ebenfalls genaue Daten vorliegen<sup>1)</sup> und das sich entsprechend genau dem neuen Wärmesatz unterordnet.

Bei galvanischen Kombinationen, die sich nicht allein aus reinen Stoffen aufbauen, ist es in den meisten Fällen nicht schwierig, sie auf diesen Zustand umzurechnen. Betrachten wir etwa als Beispiel die Kette:



so ist der stromliefernde Prozeß durch die Gleichung



gegeben. Hier befinden sich die Substanzen  $Pb$  und  $PbBr_2$  in reinem Zustande, aber das flüssige Brom löst etwas Wasser. Durch die Aufnahme von Wasser wird nun nach dem Gesetze der relativen Löslichkeitserniedrigung die Löslichkeit (S. 156) heruntersetzt, und dementsprechend ist auch die elektromotorische Kraft etwas verkleinert; es läßt sich aber nach dem erwähnten Gesetze die Löslichkeit des Broms und somit auch die elektromotorische Kraft auf den Zustand völliger Reinheit dieser Substanz umrechnen.

Die Anwendbarkeit der Gleichungen (3) und (4) auf den Fall, daß Gase in der Gleichung des stromliefernden Prozesses vorkommen, ist deshalb schwierig, weil wir die Molekulärwärmen der Gase bei den tiefsten Temperaturen meistens nicht kennen; doch läßt sich, wie wir bereits S. 808 sahen, die Theorie auch auf diesen Fall erweitern (vgl. auch weiter unten).

Um die elektromotorische Kraft von Gasketten mit Hilfe des neuen Wärmethorems zu ermitteln, benützen wir am einfachsten Formel (2) S. 778, worin wir für  $\log K$  oder, wenn wir überall anstatt mit Kon-

<sup>1)</sup> Vgl. Pollitzer, Berechnung chemischer Affinitäten S. 149; Nernst, Wärmesatz S. 95.

zentrationen mit Partialdrucken rechnen, für  $\log K'$  die Gleichungen (17) S. 794 bzw. (19) S. 798 einführen.

Wir sehen so sofort, daß auch die Kraft der Gaselemente aus den thermischen Daten des betreffenden stromliefernden Prozesses und aus den chemischen Konstanten der betreffenden Gase (die nicht als Bodenkörper vorkommen) berechenbar ist.

Als Beispiel wollen wir die Kraft der Knallgaskette ableiten. Wenn Wasserstoff und Sauerstoff unter dem Druck einer Atmosphäre in der Kette vorhanden sind, so folgt (vgl. auch S. 829)

$$E = \frac{0,0001983 T}{4} \log \frac{1}{K' \pi^2},$$

worin  $\pi$  den Wert des Dampfdrucks von Wasser in Atmosphären (= 0,0191 bei  $T = 230$ ) bedeutet und  $K'$  nach S. 798 zu berechnen ist. Es folgt so in bester Uebereinstimmung mit den S. 829 angegebenen Werten

$$E = 1,237 \text{ Volt bei } T = 290.$$

Rechnen wir mit der Näherungsformel (21) S. 800, so folgt sehr einfach

$$\log K' = - \frac{115\,160}{4,571 T} + 1,75 \log T - 1,2$$

und hieraus ergibt sich für die gleiche Temperatur

$$E = 1,25 \text{ Volt,}$$

also ein immerhin ziemlich richtiger Wert. Bei höheren Temperaturen, bei denen der Einfluß der spezifischen Wärmen immer stärker wird, würde die Näherungsformel natürlich erheblich fehlerhafte Werte geben.

Ueberhaupt scheint zur ersten Orientierung gerade für die Berechnung elektromotorischer Kräfte bei gewöhnlichen Temperaturen die so einfach zu handhabende Näherungsformel sehr brauchbar. So sind von Bodländer<sup>1)</sup> die Bildungswärmen zahlreicher Jodide und Chloride mit den elektromotorischen Kräften der betreffenden Kombinationen verglichen worden. Dabei ergab sich, daß bei den Jodiden die Unterschiede zwischen beiden Größen nur gering waren; im Sinne unserer Formeln

$$23\,046 E = U_0 - \beta T^2, \quad U = U_0 + \beta T^2$$

erklärt sich dies daraus, daß der Einfluß des Koeffizienten  $\beta$  eben nur klein ist und für verschiedene Kombinationen verschiedenes Vorzeichen besitzt. Bei den Chloriden hingegen erzielte Bodländer im Mittel eine gute Uebereinstimmung, wenn er von den Bildungswärmen pro Aequivalent

$$5060 \text{ cal.} = 0,22 \text{ Volt}$$

subtrahierte. Die obige Betrachtung zeigt, daß, wenn wir auch hier wiederum den immerhin kleinen Koeffizienten  $\beta$  vernachlässigen, der Unterschied zwischen beiden Größen

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 27. 55 (1898).

$$\frac{4,571 \cdot 290 (1,75 \log T + 3,2)}{2} = 4971 \text{ cal.} = 0,217 \text{ Volt}$$

beträgt. Der empirische Befund **Bodländers** wird also durch die Näherungsformel in einfachster Weise quantitativ erklärt.

### Das galvanische Element betrachtet als chemisches System.

Ein galvanisches Element repräsentiert uns ein heterogenes chemisches System, welches zwar gewisse Eigentümlichkeiten bietet, aber im übrigen, sowohl was den Einfluß des Massenverhältnisses wie den der Temperatur auf den Gleichgewichtszustand anlangt, vollkommen den Gesetzen unterworfen ist, die wir früher für die gewöhnlichen heterogenen chemischen Systeme abgeleitet haben.

Die Eigentümlichkeit, welche die galvanischen Elemente vor den sonstigen chemischen Systemen auszeichnet, besteht darin, daß es einer leitenden Verbindung der beiden Metalle bedarf, um die Reaktion zu ermöglichen; wir können ein ungeschlossenes **Clark** element beliebig lange aufbewahren, ohne einen chemischen Umsatz konstatieren zu können, aber wir dürfen daraus nicht schließen, daß es ein im Gleichgewichte befindliches System repräsentiert, ebensowenig wie dieser Schluß im analogen Falle eines Knallgasgemisches (S. 755) berechtigt war. Bei einem offenen Elemente ist die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn auch nicht absolut, so doch praktisch genommen verschwindend, und erst durch die leitende Verbindung seiner beiden Pole erhält sie einen meßbaren Wert, welchen wir durch Aenderung des Widerstandes im Stromkreise beliebig variieren können, und welcher direkt der Stromintensität entspricht<sup>1)</sup>; denn nach **F a r a d a y s** Gesetz ist ja Stromintensität und chemischer Umsatz direkt proportional. Von einem Gleichgewichte können wir also nur sprechen, wenn wir eine leitende Verbindung der beiden Pole herstellen und die Spannungsdifferenz auf irgend eine Weise mittels einer elektromotorischen Gegenkraft kompensieren; diese elektromotorische Gegenkraft ist vollkommen analog dem Gegendrucke, den wir z. B. festem Salmiak gegenüber anwenden müssen, um seine völlige Sublimation und den damit verbundenen Zerfall in seine beiden Dissoziationsprodukte zu verhüten.

## VIII. Kapitel.

### Elektrochemie III. Osmotische Theorie.

**Mechanismus der Stromerzeugung in Lösungen.** Die bisher angestellten Betrachtungen beruhten wesentlich auf thermodynamischer Grundlage; es liegt in der Natur dieser Forschungsmethode, daß sie, vorsichtig angewandt, zwar unzweifelhaft richtige, aber keine anschaulichen Ergebnisse liefert. Insbesondere ist der Mechanismus der gal-

<sup>1)</sup> Der Stromschluß in einem galvanischen Element bedeutet übrigens zugleich wohl den einfachsten und anschaulichsten Fall einer chemischen **K a t a l y s e**.

vanischen Stromerzeugung vorderhand gänzlich außerhalb unserer Betrachtungen geblieben. Es zeigt sich nun, daß die neueren Anschauungen der Ionentheorie uns auch hier einen wesentlichen Schritt weiter zu führen imstande sind; es möge daher dies Kapitel der Darstellung einer spezielleren Theorie der elektromotorischen Wirksamkeit der Ionen gewidmet sein, die ich 1888/89 entwickelt habe und die seit langem allgemein angenommen ist.

Bereits S. 425 gelangten wir zu der Anschauung, daß bei der Berührung zweier verschieden konzentrierter Lösungen eines Elektrolyten dadurch eine elektromotorische Kraft zwischen ihnen wirksam wird, daß das eine Ion dem anderen voranzueilen strebt; auf diesem Wege ergab sich zum ersten Male eine mechanische Erklärung der Potentialdifferenz zweier Stoffe und die Berechnung ihrer Größe in absolutem Maße. Lösen wir die S. 426 aufgestellte Differentialgleichung

$$dS = -Uq dz \left( \frac{dp}{dx} + \eta \frac{dP}{dx} \right) = -Vq dz \left( \frac{dp}{dx} - \eta \frac{dP}{dx} \right)$$

nach  $\frac{dP}{dx}$  auf, so folgt

$$\frac{dP}{dx} = -\frac{U-V}{U+V} \frac{1}{\eta} \frac{dp}{dx}$$

oder mit Berücksichtigung von Gleichung (2) S. 426

$$\frac{dP}{dx} = -\frac{u-v}{u+v} \frac{1}{\eta} \frac{dp}{dx}$$

Setzen wir den osmotischen Druck

$$p = \eta R T$$

und integrieren, so wird

$$P_1 - P_2 = \frac{u-v}{u+v} R T \ln \frac{\eta_2}{\eta_1}, \quad \dots \quad (I)$$

wo also  $P_1 - P_2$  die Potentialdifferenz zwischen zwei Lösungen des gleichen aus zwei einwertigen Ionen bestehenden, als völlig dissoziiert angenommenen Elektrolyten bedeutet, welche die Konzentrationen  $\eta_1$  und  $\eta_2$  besitzen.

Die obenstehende Formel läßt sich auch auf thermodynamischem Wege in folgender Weise ableiten, wie ich (Zeitschr. physik. Chem. 4. 129 [1889]) gezeigt habe. Schicken wir die Elektrizitätsmenge  $F$  durch die Berührungsstelle der beiden Lösungen etwa in der Richtung von der konzentrierteren zur verdünnteren Lösung, so wandern  $\frac{u}{u+v}$  Grammäquivalente Kationen in der gleichen Richtung,  $\frac{v}{u+v}$  Grammäquivalente Anionen aber in der entgegengesetzten. Da hierbei die Kationen von der Konzentration  $\eta_1$  auf die Konzentration  $\eta_2$  gelangen, so vermögen sie hierbei nach S. 60 die Ausdehnungsarbeit  $\frac{u}{u+v} R T \ln \frac{\eta_1}{\eta_2}$  zu leisten, während umgekehrt die Anionen einer Zufuhr von Arbeit im Betrage  $\frac{v}{u+v} R T \ln \frac{\eta_1}{\eta_2}$  bedürfen; in Summa wird also bei dem Vorgange die Arbeit

$$A = \frac{u - v}{u + v} R T \ln \frac{\eta_1}{\eta_2}$$

geleistet, welcher Ausdruck gleich der elektromotorischen Kraft  $P_2 - P_1$  ist. Ist  $\eta_1 > \eta_2$  und  $u > v$ , so wird  $A > 0$ , d. h. es wirkt eine elektromotorische Kraft, die einen Strom von der konzentrierten zur verdünnten Lösung zu erzeugen sucht. — Bei unvollständig dissoziierten Lösungen sind für  $\eta$  die Ionenkonzentrationen einzusetzen.

In ganz ähnlicher Weise<sup>1)</sup> läßt sich auch die Potentialdifferenz rein mechanisch erklären, die sich bei Berührung der Lösungen zweier verschiedener Elektrolyte ausbilden wird. Bringen wir z. B. eine Lösung von Chlorwasserstoff und eine Lösung von Bromlithium miteinander in Berührung, so werden einerseits aus der ersten in die zweite mehr Wasserstoffionen als Chlorionen hineindiffundieren und so eine positive Ladung der zweiten bewirken; andererseits werden aus der zweiten Lösung in die erste wegen der größeren Beweglichkeit des Broms mehr Bromionen als Lithiumionen hineindiffundieren, wodurch die positive Ladung der zweiten Lösung noch gesteigert wird. Auch diese elektromotorischen Kräfte lassen sich aus den Gasgesetzen und Ionenbeweglichkeiten im absoluten Maße berechnen, wofür Planck<sup>2)</sup> die Formeln durch Integration der von mir gegebenen allgemeinen Gleichungen entwickelt hat. Es ist so allgemein das Problem gelöst, die elektromotorischen Kräfte beliebiger Flüssigkeitsketten, wenn nur verdünnte Lösungen zur Anwendung kommen, aus den Gasgesetzen und Ionenbeweglichkeiten theoretisch zu berechnen und den Mechanismus, nach welchem diese Ketten den Strom liefern, bis in alle Einzelheiten zu durchschauen.

Die elektromotorischen Kräfte zwischen verschiedenen Lösungen sind übrigens fast immer klein und zählen in der Regel nur nach hundertstel oder tausendstel Volt, doch dürfen sie natürlich bei exakten Rechnungen nicht vernachlässigt werden, um so weniger, als sie sich in speziellen Fällen fast stets mit genügender Genauigkeit schätzen lassen. Operiert man mit verdünnten Lösungen, so gibt es ein sehr einfaches Mittel, sie so gut wie völlig zum Verschwinden zu bringen, indem man als Lösungsmittel nicht reines Wasser, sondern eine Lösung eines geeigneten indifferenten Elektrolyten zur Anwendung bringt. Unter diesen Umständen erfolgt die Stromleitung so gut wie völlig durch den indifferenten Elektrolyten, und es wird daher in der Lösung keine merkliche osmotische Arbeit geleistet, d. h. die Potentialdifferenz in ihr ist zum Verschwinden gebracht.

Die Gaskonstante  $R$  finden wir auf folgendem Wege in elektrochemischem Maßsystem ausgedrückt. Es ist

$$p = \eta R T = \eta \frac{P_0}{273} T,$$

<sup>1)</sup> Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 2. 613 (1888); 4. 129 (1889); Wied. Ann. 45. 360 (1892).

<sup>2)</sup> Wied. Ann. 40. 561 (1890).

wenn wir unter  $p_0$  den osmotischen Druck in einem Raume von der Konzentration eins verstehen. Drücken wir die Konzentration in Molen pro Kubikzentimeter aus, so wird (S. 50)

$$p_0 = 22\,412 \text{ Atm.} = 22\,412 \cdot 1033,3 \cdot 981 \text{ abs. Einh.}$$

Nun ist aber die Elektrizitätsmenge eins im absoluten Maß an  $1,035 \cdot 10^{-4}$  Mole eines einwertigen Ions gebunden; somit wird, wenn wir die Einheit der Konzentration entsprechend  $1,035 \cdot 10^{-4}$  wählen,

$$p_0 = 22\,412 \cdot 1033,3 \cdot 981 \cdot 1,035 \cdot 10^{-4}$$

und demgemäß, wie schon S. 829 gefunden,

$$R = 0,861 \cdot 10^4 \text{ abs. Einh.};$$

um die Potentialdifferenzen aber in Volt ausgedrückt zu erhalten, müssen wir den vorstehenden Wert noch mit  $10^{-8}$  multiplizieren, und somit wird

$$R = 0,861 \cdot 10^{-4}.$$

Es wird also

$$RT \ln \frac{p_1}{p_2} = 0,861 \cdot 10^{-4} T \ln \frac{p_1}{p_2} = 0,0001983 T \log^{10} \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt.}$$

Setzen wir  $T = 273 + 18$ , so wird

$$RT \ln \frac{p_1}{p_2} = 0,0577 \log^{10} \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt.}$$

Folgende, den Messungen Buller die c k s (Dissertation Göttingen 1903) entnommene Zahlen mögen zur Orientierung sowohl über die Größe der an den einzelnen Berührungsstellen in Flüssigkeitsketten auftretenden Kräfte (Volt), wie auch zur Prüfung der Theorie dienen:

Kombination	ber.	beob.
0,1 KCl    0,1 HCl    0,01 HCl    0,01 KCl    0,1 KCl —0,0271    +0,0380    +0,0271    +0,00031	+ 0,0383	+ 0,0362
0,1 KCl    0,1 HCl    0,01 KCl    0,1 KCl —0,02708    +0,05307    +0,00031	+ 0,0263	+ 0,0286
0,01 KCl    0,01 HCl    0,001 KCl    0,01 KCl		+ 0,0289
0,1 KCl    0,1 HCl    0,01 HCl    0,1 KCl —0,02708    +0,0380    +0,00983	+ 0,0207	+ 0,0203
0,01 KCl    0,01 HCl    0,001 HCl    0,01 KCl		+ 0,0204
0,1 KCl    0,1 LiCl    0,01 KCl    0,1 KCl +0,00689    —0,01985    +0,00031	— 0,01265	— 0,0120

Der Strom fließt bei positivem Vorzeichen in den betreffenden Kombinationen von links nach rechts; bei gleicher Verdünnung zweier sich berührender Lösungen (z. B. auf ein Zehntel) bleibt nach der Theorie die Potentialdifferenz ungeändert, wie es auch die Messung ergab.

**Die Auflösung von Metallen.** Um uns auch über die Wirksamkeit der galvanischen Elemente Rechenschaft zu geben, wollen wir den stromerzeugenden Vorgang, als welchen wir offenbar in erster Linie die Auflösung bzw. Ausfällung des Metalls der Elektroden anzusehen haben, einer näheren Betrachtung unterwerfen, welche uns sofort zu folgender Erkenntnis führt: Die Metalle sind dadurch ausgezeichnet, daß sie nicht anders als positiv geladen, d. h. in Gestalt positiver Ionen, in Lösung zu gehen imstande sind; sei es, daß wir z. B. durch Elektrolyse der Lösung eines Nitrats als Anode dienendes Silber in Silbernitrat überführen, sei es, daß wir Zink durch bloßes Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure in Zinksulfat verwandeln, unter allen Umständen treten die Ionen des Metalles in Lösung, woselbst sie entweder in Freiheit bleiben oder mit dem negativen Ion des in der Lösung enthaltenen Salzes zu elektrisch neutralen Molekülen sich vereinigen.

Hierdurch erscheint der Vorgang der Auflösung von Metallen in einem ganz besonderen Lichte; wir sehen, daß bei diesem chemischen Prozesse Kräfte elektrischer Natur eine hervorragende Rolle spielen, und in der Tat gelingt es, aus obiger Auffassung die elektromotorische Wirksamkeit der Metalle einfach und ungezwungen zu erklären, wenn wir die Anschauungen zu Hilfe nehmen, welche wir uns über den Vorgang der Auflösung überhaupt gebildet haben (S. 556).

Wir werden hiernach einem Metalle dem Wasser gegenüber eine gewisse Lösungstension zuzuschreiben haben, wie sie ja jeder Stoff einem beliebigen Lösungsmittel gegenüber besitzen muß, und wir verstehen wie früher darunter die Expansivkraft, welche die Moleküle des Stoffes in die Lösung hineinzubefördern sucht. Dieser Expansivkraft wird bei elektrisch neutralen Molekülen durch den osmotischen Druck der gesättigten Lösung das Gleichgewicht gehalten; bei den Metallen aber tritt als ein charakteristisches Merkmal der Umstand hinzu, daß die Moleküle, welche sich vermöge ihrer Lösungstension zur Auflösung zu bringen suchen, positiv elektrisch geladen sind. Man bezeichnet ihre Lösungstension daher passend als „elektrolytische“.

Es lassen sich nun leicht die Vorgänge übersehen, welche sich beim Eintauchen eines Metalls in reines Wasser oder in eine beliebige Lösung abspielen werden. Betrachten wir zunächst den Fall, daß in der Lösung die Ionen des betreffenden Metalles gar nicht oder nur in minimaler Menge vorhanden sind; dann wird, getrieben von der Lösungstension des Metalles, eine Anzahl Ionen in Lösung gehen, und die unmittelbare Folge hiervon ist, daß die Lösung sich +, das Metall selber aber — elektrisch ladet. Diese elektrischen Ladungen liefern aber (ähnlich wie wir es bei der Betrachtung der Diffusion von Elektrolyten S. 425 sahen) eine Kraftkomponente, welche einerseits dem weiteren Uebertritt von metallischen Ionen entgegenwirkt und andererseits die in der Lösung befindlichen positiven Ionen aus der Lösung heraus in das Metall hineinzutreiben sucht. Diese Kraft wird wegen der ungeheuren elektrostatischen Kapazität der



Ionen einen außerordentlich hohen Wert erlangen, noch ehe wägbare Mengen in Lösung gegangen sind.

Es kann nun zweierlei passieren: entweder wird durch die elektrostatischen Ladungen die Wirkung der Lösungstension des Metalles gerade kompensiert und es tritt ein Gleichgewichtszustand ein; in diesem Falle werden weder weitere Mengen des Metalles in Lösung gehen, noch positive Ionen aus der Lösung herausgetrieben werden. Dies geschieht z. B. beim Eintauchen von Silber in Salzlösungen; man darf aus der Tatsache, daß Silber unter diesen Verhältnissen sich nicht auflöst, nicht etwa schließen, daß die Lösungstension dieses Metalles keinen merklichen Wert besitzt; es wäre vielmehr wohl denkbar, daß sie nach Tausenden von Atmosphären zählte, daß sie aber in ihrer Wirkung durch die elektrostatische Ladung der Lösung, welche sich bei der Berührung mit dem Metalle herstellen muß, kompensiert wird.

Oder aber es erreichen infolge der Größe der Lösungstension die elektrostatischen Ladungen einen solchen Betrag, daß anderweitige positive Ionen, welche in der Lösung enthalten sind, aus der Lösung zum Metalle getrieben werden; diesen Fall beobachten wir beim Ausfällen eines Metalles durch ein zweites, z. B. beim Eintauchen von Eisen in die Lösung eines Kupfersalzes, woselbst die Eisenionen in die Lösung hineintreten und die elektrisch äquivalente Menge von Kupferionen, getrieben von der elektrostatischen Abstoßung der Lösung und der elektrostatischen Anziehung des Metalles, auf letzterem sich niederschlägt, und wir finden ihn ferner bei der Wasserstoffentwicklung (s. w. u.).

Die vorstehenden Betrachtungen haben eine sehr auffallende experimentelle Bestätigung durch die Versuche von W. P a l m a e r (Zeitschr. physik. Chem. 25. 265 [1898]) gefunden. Wenn, wie in Fig. 57 gezeichnet, Quecksilber in eine Lösung,

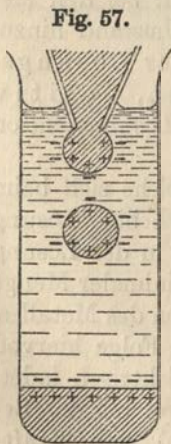


Fig. 57.

die nur wenig Quecksilberionen enthält, hineintropft, so werden sich auf jeden Tropfen Merkurionen niederschlagen, weil Quecksilber, als ein edles Metall, eine äußerst geringe Lösungstension besitzt. Wenn die Tropfen sich unten mit dem dort befindlichen Quecksilber vereinigen, so verschwindet ihre Ladung, d. h. sie geben Merkurionen daselbst an die Lösung wieder ab. Wir erkennen also, daß dort, wo fortwährend neue Quecksilberoberflächen sich bilden, d. h. an der Ausflußöffnung des Quecksilbertrichters, die Lösung an Quecksilbersalz ärmer wird, während dort, wo die Vereinigung der Quecksilbertropfen und daher ein Verschwinden von Berührungsflächen von Quecksilber und Elektrolyt stattfindet, die Lösung umgekehrt an Quecksilbersalz sich bereichert. Man hatte schon lange beobachtet, daß zwischen tropfendem und ruhendem Quecksilber Potentialdifferenzen auftreten; ich zeigte dann (vgl. mein Referat über Berührungselektrizität, Beilage zu Wied. Ann. 1896, Heft Nr. 8), daß es sich hier im Sinne der dargelegten Betrachtungsweise offenbar um eine Konzentrationskette (s. w. u.) handelt, und P a l m a e r gelang auch der experimentelle Nachweis, daß

tatsächlich Konzentrationsänderungen im erwarteten Sinne eintreten, und zwar konnte er dieselben zunächst durch Messungen der Potentialdifferenz kleiner eingeführter Quecksilberelektroden, dann jedoch auch (ibid. 28. 257 [1899]) auf rein chemischem Wege mit völliger Sicherheit nachweisen.

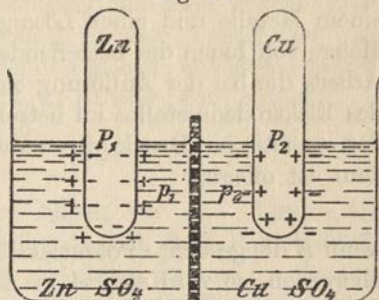
**Theorie der galvanischen Stromerzeugung.** Die im vorstehenden Abschnitt mitgeteilten Betrachtungen führen unmittelbar zu einem Einblick in die galvanische Stromerzeugung der elektromotorisch wirksamen Systeme, welche mit Anwendung von Metallen kombiniert sind. Wir wollen, um die Ideen zu fixieren, an ein spezielles Beispiel, nämlich das **D a n i e l l e m e n t**, anknüpfen.

Es tauche, wie in Fig. 58 gezeichnet, ein Zinkstab in die Lösung eines Zinksalzes (z. B.  $ZnSO_4$ ) und ein Kupferstab in die Lösung eines Kupfersalzes ( $CuSO_4$ ); dann wird das Zink vermöge seiner großen Lösungstension eine Anzahl positiver Ionen in die Lösung entsenden, während umgekehrt, vorausgesetzt, daß der osmotische Druck  $p_2$  der Kupferionen hinreichend groß ist, auf dem Kupferstabe sich Kupferionen niederschlagen und damit das Kupfer positiv laden werden.

Wenn das Element ungeschlossen ist, so werden weder Zinkionen noch Kupferionen in die Lösung übergehen können, weil der elektrolytischen Lösungstension dieser Metalle durch die entgegengesetzten Ladungen, welche sie und die Lösung durch Uebertritt von Ionen (in unwägbaren Mengen) empfangen haben, das Gleichgewicht gehalten wird, und es ist somit ein chemischer Umsatz im Elemente ausgeschlossen. Dies ändert sich aber, sobald die beiden Pole des Elementes in leitende Verbindung gesetzt werden; dann wird die Reaktion vor sich gehen können, weil hierdurch ein Ausgleich der elektrischen Ladungen, die mit der Auflösung bzw. Ausfällung der Metalle verbunden sind, ermöglicht wird, und zwar wird die Reaktion in dem Sinne sich abspielen, daß das Metall mit der größeren Lösungstension seine Ionen in die Lösung hineinbefördert und das Metall mit der kleineren Lösungstension umgekehrt aus der Lösung ausfällt. Beim **D a n i e l l e m e n t** löst sich dementsprechend das Zink auf und die äquivalente Menge Kupfer wird aus der Lösung abgeschieden, indem die Kraft, welche die Zinkionen in die Lösung hineinzubringen strebt, größer ist als diejenige, welche das Kupfer in Lösung zu bringen sucht. Der Uebertritt des Zinks in die Lösung und die Ausfällung des Kupfers hat aber als notwendige Folge eine Bewegung der positiven Elektrizität im äußeren Schließungskreise vom Kupfer zum Zinke, d. h. die Entstehung eines galvanischen Stromes in der erwähnten Richtung.

Wir sahen oben, daß der osmotische Druck der Ionen eines Metalles seiner Lösungstension entgegenwirkt; die Kraft, welche die Zinkionen in die Lösung bringt, wird also um so geringer sein, je größer die Konzentration der Zinksulfatlösung ist, und ebenso wird die Kraft, welche die Kupferionen zur Abscheidung bringt, um so größer, je stärker man die Konzentration des Kupfersulfats wählt. Die elektromotorische Kraft

Fig. 58.



des Daniellelementes wird also wachsen, wenn man die Zinksulfatlösung, und abnehmen, wenn man die Kupfersulfatlösung verdünnt, was die Erfahrung vollkommen bestätigt.

Aus den weiter unten abgeleiteten Formeln ergibt sich die Kraft des Daniellelements zu

$$E = \frac{RT}{2} \left( \ln \frac{P_1}{p_1} - \ln \frac{P_2}{p_2} \right);$$

dabei ist von der sehr kleinen Potentialdifferenz an der Berührungsstelle der beiden Elektrolyte abgesehen.

**Konzentrationsketten.** Die obigen Betrachtungen führen nun sofort zu einem sehr einfachen Ausdrucke für die Potentialdifferenz zwischen einem Metalle und einer Lösung, welche eine mehr oder weniger große Menge von Ionen des betreffenden Metalles enthalten möge. Es sei  $A$  die Arbeit, die bei der Auflösung eines elektrochemischen Grammäquivalents des Elektrodenmetalles im betreffenden Elektrolyten geleistet wird, wenn der osmotische Druck der einwertigen Ionen des Metalles  $p$  beträgt; dann ist offenbar

$$A = E,$$

wenn  $E$  die gesuchte Potentialdifferenz bedeutet. Lassen wir  $p$  in  $p + dp$  übergehen, so wird sich  $A$  in  $A + dA$  und entsprechend  $E$  in  $E + dE$  verwandeln. Lassen wir nunmehr ein elektrochemisches Grammäquivalent sich auflösen, so ist  $dA$  einfach gleich der Arbeit, die geleistet wird, wenn wir das elektrochemische Grammäquivalent vom Drucke  $p + dp$  auf den Druck  $p$  bringen. Diese beträgt aber  $p \cdot dv$  ( $v$  gleich Volumen, welches das elektrochemische Grammäquivalent in der Lösung einnimmt); somit wird

$$dE = dA = p \cdot dv = -RT \frac{dp}{p}$$

oder integriert

$$E = -RT \ln p + \text{konst.}$$

oder umgeformt

$$E = RT \ln \frac{P}{p}.$$

In dieser Gleichung wird offenbar  $E = 0$ , wenn  $P = p$  ist, und es bedeutet somit  $P$  einfach die elektrolytische Lösungstension des betreffenden Metalles. Anstatt mit  $p$  rechnen wir lieber mit der damit proportionalen Ionenkonzentration  $c$ , und es wird

$$E = RT \ln \frac{C}{c}, \dots \dots \dots \text{(II)}$$

worin also  $C$  die Konzentration ist, die zum osmotischen Drucke  $P$  gehört. Wir wollen im folgenden auch  $C$  schlechthin als Lösungstension bezeichnen.

Die Gleichung

$$A = E = \text{konst.} - RT \ln c$$

ergibt sich übrigens auch sofort aus der Theorie des thermodynamischen Potentials nach S. 749.

Handelt es sich nicht um die Auflösung eines einwertigen Ions, sondern eines  $n$ -wertigen, so wird

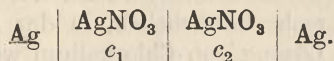
$$dA = - \frac{RT}{n} \cdot \frac{dp}{p}$$

und entsprechend

$$E = \frac{RT}{n} \cdot \ln \frac{C}{c}$$

Die obigen, von mir im Jahre 1889 abgeleiteten Gleichungen enthalten sowohl die Theorie der galvanischen Stromerzeugung wie auch die der galvanischen Polarisation.

Wir wollen nunmehr den Fall betrachten, daß zwei gleiche Elektroden eines einwertigen Metalles eintauchen in zwei verschiedenen konzentrierte Lösungen eines aus dem betreffenden Metalle gebildeten Salzes; dann haben wir eine Konzentrationskette, z. B. nach dem Schema



In dieser galvanischen Kombination haben wir drei Berührungstellen verschiedener Leiter und entsprechend auch drei Potentialdifferenzen, die wir einzeln berechnen können, und deren Summe die Gesamtkraft der Kette ergibt. An der einen Berührungsstelle Metall—Elektrolyt haben wir die Kraft  $RT \ln \frac{C}{c_1}$ , an der Berührungsstelle der beiden verschiedenen Lösungen nach S. 836  $\frac{u-v}{u+v} RT \ln \frac{c_1}{c_2}$ . An der anderen Berührungsstelle Metall—Elektrolyt wirkt die Kraft  $-RT \ln \frac{C}{c_2}$ , somit wird die Gesamtkraft der Kette

$$E = RT \ln \frac{C}{c_1} + \frac{u-v}{u+v} RT \ln \frac{c_1}{c_2} - RT \ln \frac{C}{c_2} = - \frac{2v}{u+v} RT \ln \frac{c_1}{c_2}.$$

Beträgt z. B.  $c_1 = 0,1$ ,  $c_2 = 0,01$  Mole pro Liter, so wird bei Zimmertemperatur nach S. 838

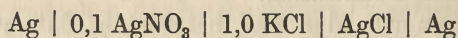
$$E = 2 \cdot 0,522 \cdot 0,0577 = 0,0604 \text{ Volt}$$

$\left(\frac{v}{u+v} = 0,522 \text{ nach S. 422}\right)$ ; der Versuch ergab 0,055 Volt, also einen etwas kleineren Wert. Beachten wir aber, daß die elektrolytische Dissoziation in den benutzten Lösungen nicht vollständig war, so berechnet sich 0,057, also in hinreichender Uebereinstimmung mit dem Experiment. — Lassen wir zwei Metallelektroden in die gleiche Lösung eines indifferenten Elektrolyten eintauchen und setzen der Lösung um die eine Elektrode eine geringe Menge Ionen des Elektrodenmetalles bis zur Konzentration  $c_1$ , der Lösung um die zweite Elektrode Ionen bis zur Konzentration  $c_2$  zu, so wird, wenn  $c_1$  und  $c_2$  klein sind im Vergleiche zur Konzentration des angewandten indifferenten Elektrolyten, die Kraft an den Berührungstellen der beiden Elektrolyte zum Verschwinden

gebracht; denn da die Stromleitung unter diesen Umständen fast ausschließlich durch den indifferenten Elektrolyten erfolgt, so wird so gut wie keine osmotische Arbeit im Elektrolyten geleistet, und für Konzentrationsketten nach diesem Typus gilt demgemäß die einfache Formel

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{c_2}{c_1}.$$

Die elektromotorische Kraft derartiger Ketten kann unter Umständen sogar sehr beträchtlich werden, wenn wir nämlich eine der Konzentrationen ( $c_1$  oder  $c_2$ ) außerordentlich klein machen; so ist die elektromotorische Kraft der Kette



zu 0,51 Volt bestimmt worden; die verhältnismäßig hohe elektromotorische Kraft dieser Kette mit zwei gleichen metallischen Elektroden erklärt sich eben daraus, daß der osmotische Druck der Silberionen in der Lösung von Silbernitrat recht beträchtlich, in der mit aufgeschwemmtem Chlorsilber versehenen Lösung von Chlorkalium wegen der geringen Löslichkeit des Chlorsilbers, die überdies noch sehr stark durch die Chlorionen heruntergedrückt ist, hingegen äußerst minimal ist. Wir können diese Anschauung sogar quantitativ bestätigen;  $c_1$  beträgt 0,1 g-Ion pro Liter, da die Lösung von Silbernitrat 0,1 normal war;  $c_2$  würde nach S. 610 bei 20°  $1,1 \times 10^{-5}$  betragen, wenn kein Chlorkalium zugegen wäre, und da letzteres in normaler Lösung befindlich ist, so sinkt die Löslichkeit nach S. 608 auf  $(1,1 \times 10^{-5})^2 = 1,21 \times 10^{-10}$ . Somit berechnet sich die elektromotorische Kraft der Kette zu

$$0,058 \left( 9 - \log 1,21 \right) = 0,52 \text{ Volt,}$$

was der direkten Messung (0,51) hinreichend nahe kommt; Berücksichtigung des Umstandes, daß die elektrolytische Dissoziation des KCl und AgNO<sub>3</sub> nicht vollständig ist, würde den berechneten Wert noch ein wenig verkleinern<sup>1)</sup>.

Handelt es sich um die Auflösung negativer Ionen (wie es z. B. bei einer mit Chlor beladenen Platinelektrode der Fall ist), so tritt ein Zeichenwechsel der Potentialdifferenz ein, und es wird in diesem Falle

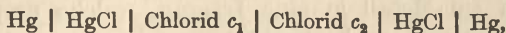
$$E = -RT \ln \frac{c_1}{c_2} = RT \ln \frac{c_2}{c_1} \dots \dots \dots \text{(III)}$$

Bedecken wir Quecksilber mit dem sehr schwerlöslichen Quecksilberchlorür, so wird bei Stromdurchgang durch diese Elektrode je nach der Richtung des Stromes entweder Kalomel sich bilden oder reduziert werden, es treten mit anderen Worten entweder Chlorionen aus der Lösung heraus oder in die Lösung hinein. Eine solche Elektrode verhält sich also elektrolytisch geradeso, als ob sie aus einer metallisch leitenden Modifikation des Chlors gefertigt wäre, und es findet demgemäß auf sie unmittelbar die obenstehende Gleichung (III) Anwendung. Derartige Elektroden, die also aus einem Metalle bestehen, das von einem schwerlöslichen Salze dieses Metalles bedeckt ist, und die von einer Lösung gespült werden, in der die Konzentration der Anionen  $c_1$  beträgt, haben wir S. 821 als umkehrbare Elek-

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu Goodwin, Zeitschr. physik. Chem. 13. 577 (1894).

troden zweiter Art bezeichnet, während wir Elektroden, auf welche die Formel (II) (S. 842) Anwendung findet, umkehrbare Elektroden erster Art nennen. — Daß man übrigens die Elektroden zweiter Art auf solche erster Art zurückführen kann, geht aus der oben von uns mit der Elektrode zweiter Art Ag(AgCl) angestellten Rechnung hervor.

Kombiniert man die Konzentrationskette



so kann man ihre Kraft mit Gleichung (I) und (III) genau so berechnen wie S. 843 durchgeführt für Konzentrationsketten aus Elektroden erster Art. Wir finden so

$$E = \frac{2u}{u+v} RT \ln \frac{c_1}{c_2}.$$

Beispielsweise fand ich (Zeitschr. physik. Chem. 4. 161 [1889]):

Chlorid	$c_1$	$c_2$	$E$	
			beob.	ber.
HCl	0,1	0,01	0,0926	0,0939
KCl	0,1	0,01	0,0532	0,0542
LiCl	0,1	0,01	0,0354	0,0336

In der ersten dieser drei Kombinationen addiert sich die an der Grenzfläche der beiden Elektrolyte wirkende Kraft zur Gesamtkraft, in der dritten subtrahiert sie sich von der Gesamtkraft, in der zweiten ist sie fast Null.

**Normale und anomale Spannungen.** Nach der Gleichung

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{C}{c}$$

ändert sich die Potentialdifferenz Metall | Elektrolyt bei Zimmertemperatur um  $\frac{0,058}{n}$  Volt, wenn die Konzentration der  $n$ -wertigen Ionen des Metalls sich um eine Zehnerpotenz ändert; es sind also die Aenderungen der elektromotorischen Kraft immerhin relativ geringfügig, wenn man mit mittleren Konzentrationen operiert, und selbst wenn die Ionenkonzentration um einige Vielfache variiert, so erfährt die Kraft der betreffenden Kombination meistens nur eine kleine prozentische Aenderung. Anders aber wird die Sache, sobald man die Ionenkonzentration um viele Zehnerpotenzen verkleinert; dann treten natürlich sehr bedeutende Aenderungen der elektromotorischen Kraft auf.

So hat z. B. Silber in den Lösungen eines Silbersalzes mittlerer Konzentration annähernd dieselbe Spannung; beseitigt man aber durch irgend ein Mittel die Silberionen sehr weitgehend aus der Lösung, so erfährt die Spannung eine sehr erhebliche Aenderung. Man kann dies nun auf zweierlei Wegen tun; entweder dadurch, daß man mit einem geeigneten Fällungsmittel (z. B. einem Chloride) die Silberionen in Gestalt eines unlöslichen Salzes ausfällt, oder daß man ein Reagens hinzufügt, welches, wie es z. B. Cyankalium tut (vgl. S. 619), mit den Silberionen ein komplexes Salz bildet und dieselben so gleichsam aus der Lösung wegfängt. Auf diesen beiden Wegen ist es möglich, die Konzentration der Silberionen

ungeheuer stark, d. h. um viele Zehnerpotenzen, herabzusetzen, und dementsprechend findet man, daß Metalle in derartigen Lösungen ganz andere, sogenannte „anomale“ Spannungsdifferenzen zeigen, im Gegensatz zu den an ihren Ionen reicheren, woselbst man die „normalen“ Spannungen beobachtet.

Taucht man ein Metall in eine Lösung, welche ursprünglich keine Ionen desselben enthielt, so beobachtet man im Gegensatz zu den oben betrachteten Fällen wechselnde und unsichere Spannungen; es gehen eben Spuren des betreffenden Metalles in mehr oder weniger großen Mengen, je nach Umständen (z. B. unter Mitwirkung des Sauerstoffes der Luft), in Lösung, und diesen sozusagen zufällig gelösten Mengen entsprechen natürlich ganz zufällige Spannungsdifferenzen.

Als Beispiel, wie stark durch Ausfällung die Spannung eines Metalles gegen den Elektrolyten geändert werden kann, haben wir bereits S. 844 eine Konzentrationskette mit Silberelektroden von ungewöhnlich hoher elektromotorischer Kraft betrachtet. — Fügt man zum Kupfer im Daniell-Elemente eine hinreichend konzentrierte Cyankaliumlösung, so werden die Kupferionen so weitgehend addiert, daß die elektromotorische Kraft der Kombination ihr Zeichen wechselt, d. h. in einer solchen Kombination geht Kupfer in Lösung und reduziert das Zink. — Eine Reihe weiterer solcher Beispiele findet man bei Hittorf (Zeitschr. physik. Chem. 10. 593 [1892]), der zuerst derartige Fälle eingehender untersucht hat, und bei Ostwald (Lehrbuch der allg. Chem. 2. Aufl. Bd. II), der an der Hand meiner Formel die qualitative Erklärung dieser Anomalie der elektromotorischen Kräfte gegeben hat, während die quantitative Berechnung zuerst von mir in der ersten Auflage dieses Lehrbuches (1893) gegeben wurde.

**Gasketten.** Platin mit Wasserstoff beladen verhält sich elektrolytisch wie eine aus metallisch leitendem Wasserstoff gefertigte Elektrode, Platin mit Sauerstoff beladen wie eine aus metallisch leitendem Sauerstoff gefertigte Elektrode. Eingetaucht in die Lösung eines Elektrolyten haben wir also eine galvanische Kombination von der elektromotorischen Kraft

$$E = RT \ln \frac{C}{c} + \frac{RT}{2} \ln \frac{C_1}{c_1} = \frac{RT}{2} \ln \frac{C^2 \cdot C_1}{c^2 \cdot c_1};$$

darin sind  $C$  und  $C_1$  die Lösungstensionen der beiden Elektroden,  $c$  und  $c_1$  die Konzentrationen der Wasserstoffionen und doppelt geladenen Sauerstoffionen. Da in verdünnten wässrigen Lösungen

$$c^2 \cdot c_1 = \text{konst.}$$

ist, so ist  $E$  von der Natur der gelösten Stoffe unabhängig; bei Zimmertemperatur beträgt dieser für elektrochemische Rechnungen sehr wichtige Wert 1,232 Volt (S. 829).

Die Spannung einer Wasserstoffelektrode ist in sauren und alkalischen Lösungen sehr verschieden (ca. um 0,8 Volt), weil die Konzentration der Wasserstoffionen in beiden Fällen nach S. 589 ungeheuer verschiedene Werte besitzt, und dasselbe gilt natürlich von Sauerstoffelektroden; die obigen Formeln lassen offenbar alle diese Verhältnisse auch quantitativ berechnen; man konnte daher auch unter anderem die Dissoziation des Wassers auf diesem Wege bestimmen (S. 589).

In ähnlicher Weise läßt sich die Theorie aller Gasketten, die als Elektrolyt verdünnte Lösungen enthalten, mit Hilfe der osmotischen Theorie behandeln. — Zu beachten ist jedoch, daß die Lösungstension einer mit Gas beladenen Elektrode von der Größe der Sättigung des Gases in der Elektrode abhängt, und zwar wächst natürlich die Lösungstension mit der Konzentration des gelösten Gases [vgl. hierzu Gleichung (1) S. 829], wie T h. W u l f<sup>1)</sup> auch experimentell in weiten Grenzen quantitativ bestätigen konnte.

**Oxydations- und Reduktionsketten.** In chemischer Hinsicht ist ein Oxydationsmittel dadurch charakterisiert, daß es Sauerstoff, ein Reduktionsmittel dadurch, daß es Wasserstoff abzuspalten vermag. In einzelnen Fällen steigert sich diese Fähigkeit bis zur sichtbaren Gasentwicklung; Wasserstoffsuperoxyd entwickelt an Platinoberflächen stürmisch Sauerstoff, Chromosalzlösung Wasserstoff usw. Offenbar ist die oxydierende oder reduzierende Kraft um so größer, mit je größerem Druck die Gasentwicklung sich vollziehen kann.

Bringen wir daher Platinelektroden in Lösungen, die ein Oxydations- oder Reduktionsmittel enthalten, so werden sie mit Sauerstoff bzw. Wasserstoff beladen; kombinieren wir ein Element nach dem Schema

Pt | Oxydationsmittel | indifferente Lösung | Reduktionsmittel | Pt,

so entsteht eine Knallgaskette, jedoch mit dem Unterschiede, daß die Sauerstoff- bzw. Wasserstoffbeladung je nach der Natur des Oxydations- bzw. Reduktionsmittels größer oder kleiner sein kann, als wenn die Beladung durch Sauerstoff oder Wasserstoff von Atmosphärendruck, wie in der gewöhnlichen Knallgaskette, direkt erfolgt. Es werden mit anderen Worten die Werte  $C_1$  und  $C$  in den Formeln des vorigen Abschnitts von der Natur der betreffenden Reagenzien abhängen.

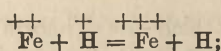
Hieraus ergibt sich, daß (bei konstant bleibender Beladung des Platins) die Potentialdifferenz jeder Elektrode gegen die Lösung von der Konzentration der Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen abhängt und daß, wenn mehrere Oxydationsmittel gleichzeitig in der Lösung vorhanden sind, für die Potentialdifferenz das stärkere, d. h. dasjenige maßgebend sein wird, das die Elektrode stärker mit Sauerstoff belädt. Das gleiche gilt natürlich von den Reduktionsmitteln.

Wenn ein Oxydationsmittel und ein Reduktionsmittel gleichzeitig in einer Lösung vorhanden sind, so findet häufig, aber keineswegs immer, eine chemische Einwirkung statt; dieselbe muß aber stattfinden, sobald Platin in die Lösung gebracht wird und die Gasbeladung genügende Beträge annimmt, weil in Platin okkludierter Sauerstoff und Wasserstoff äußerst heftig reagieren.

Um die Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der Konzentration der betreffenden Reagenzien berechnen zu können, ist in jedem einzelnen Falle die Reaktionsgleichung für die Entwicklung von Sauerstoff oder Wasserstoff aufzustellen. Ferrosulfat z. B. belädt Platin nach der Gleichung

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 48. 87 (1904).





es ist also die Wasserstoffbeladung der Konzentration der Ferro- und der Wasserstoffionen direkt und derjenigen der Ferriionen umgekehrt proportional (vgl. hierzu die an interessanten Beobachtungen reiche Arbeit von *Peters*, Zeitschr. physik. Chem. 26. 193 [1898]). Daß sich eine in ein Reduktionsmittel getauchte Palladiumelektrode mit Wasserstoff belädt, konnte in diesem Falle direkt aus der Diffusion des abgeschiedenen Wasserstoffs durch die Elektrode nachgewiesen werden (*Nernst* und *Lessing*, Gött. Nachr. vom 22. Febr. 1902). — Daß die Messung der elektromotorischen Kraft gleichzeitig die oxydierende bzw. reduzierende Wirkung der betreffenden Reagenzien mißt, hat zuerst *Ostwald* betont (vgl. darüber Allg. Chem. 2. Aufl. II S. 883 ff. Leipzig 1893).

**Theorie der Elektrolyse.** Betrachten wir einen elektrolytischen Trog mit zwei unangreifbaren Elektroden, so werden sich bei der Elektrolyse an der Kathode die Kationen, an der Anode die Anionen abscheiden müssen; bezeichnen wir die elektromotorische Kraft, deren wir zum ersteren Vorgange bedürfen, mit  $\varepsilon_1$ , für den zweiten Vorgang mit  $\varepsilon_2$ , so ergibt sich die Gegenkraft der Polarisierung

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2.$$

Nun wird sich das Kation um so leichter an der Kathode abscheiden, je höher seine Konzentration ist, und um so schwieriger, je verdünnter es ist; an der Hand ganz entsprechender Betrachtungen, wie wir sie S. 842 angestellt haben, finden wir

$$\varepsilon_1 = \frac{RT}{n} \ln \frac{C_1}{c_1}$$

und

$$\varepsilon_2 = - \frac{RT}{n} \ln \frac{C_2}{c_2}.$$

Haben wir nun aber verschiedene Arten von Kationen und Anionen gleichzeitig in Lösung, ein Fall, der immer eintritt, wenn wir mit wässerigen Lösungen operieren, in denen neben den Ionen des gelösten Stoffes auch die Ionen des Wassers vorhanden sind, so wird die Elektrolyse dann vonstatten gehen können, wenn die elektromotorische Kraft  $E$ , die man hier passend als Zersetzungsspannung bezeichnet, groß genug geworden ist, um eine der vorhandenen Kationarten und eine der vorhandenen Anionarten abzuscheiden. Auf diesen Punkt nachdrücklich hingewiesen, ihn im Anschluß an ältere Versuche von *Helmholtz*, *Berthelot* u. a. experimentell eingehend durchgearbeitet zu haben, das ist das große Verdienst, das sich *Le Blanc*<sup>1)</sup> um die Theorie der elektrolytischen Zersetzung erworben hat. *Le Blanc* zeigte also, daß die von mir für die galvanische Stromerzeugung eingeführten Begriffe und Formeln ohne weiteres auch auf das umgekehrte Phänomen, die Elektrolyse, zu übertragen sind, und legte damit den Grund zur osmotischen Theorie der Elektrolyse. Dieser Forscher

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 8. 299 (1891); 12. 333 (1892).

hat auch gleichzeitig mannigfache wichtige Anwendungen seines Satzes gemacht.

So war es denn z. B. möglich<sup>1)</sup>, durch die Anwendung verschiedener Spannungen eine Methode zur elektrolytischen Trennung verschiedener Metalle zu gründen; nicht die Stromdichte also ist es, die primär für den elektrolytischen Prozeß maßgebend ist, sondern die Spannung an den Elektroden.

In der nachstehenden Tabelle, deren Werte größtenteils Wilsmore<sup>2)</sup> berechnet hat, sind die Potentialdifferenzen für die wichtigsten Elektroden nach einer kritischen Sichtung der vorhandenen Messungen zusammengestellt:

Zersetzungsspannungen für normale Konzentrationen.

$\epsilon_1$ (Kationen)		$\epsilon_2$ (Anionen)
Li — 3,0		
K — 2,9		
Ba — 2,8		
Na — 2,7	Hg(HgCl) 1,0 NaCl +	0,286
Mg — 1,55		J + 0,520
Al — 1,28	H = $\pm$ 0	Br + 0,993
Mn — 1,08		O + 1,23*
Zn — 0,770		Cl + 1,353
Fe — 0,43		OH + 1,68*
Cd — 0,40		SO <sub>4</sub> + 1,9
Tl — 0,33		F + 1,9
Co — 0,232		CH <sub>3</sub> COO + 2,5
Ni — 0,228		HSO <sub>4</sub> + 2,6
Pb — 0,151		
Cu + 0,329		
Hg + 0,753		
Ag + 0,771		

Diese Zahlen (vgl. obige Formeln) beziehen sich auf Normalkonzentration der Ionen<sup>3)</sup>; eine Verminderung der Konzentration um eine Zehnerpotenz erhöht nach unseren früheren Betrachtungen (S. 843) die Werte um  $\frac{0,058}{n}$  Volt ( $n$  = Zahl der Ladungen oder chemischer Wert des Ions).

Die Spannung 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 Wert dürfen wir willkürlich verfügen. Die Werte für O und OH (mit einem \* be-

<sup>1)</sup> Dies zeigte bereits M. Kili ani (1883); die weitere Ausführung dieses Gedankens übernahm auf Anregung von Le Blanc H. Freuden berg, Zeitschr. physik. Chem. 12. 97 (1893).

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 35. 291 (1900); vgl. ferner die wichtige Potential-sammlung A begg, Auerbach, Luther, Abhandl. d. Bunsenges. Nr. 5 (Halle 1911, bei Knapp) und ferner Le Blanc, Elektrochemie, 7. Aufl., S. 262.

<sup>3)</sup> Beim Tl handelt es sich um Thallo-, beim Hg um Merkuroidionen, beim Fe um Ferroionen.

zeichnet!) beziehen sich auf eine Lösung von normaler Konzentration der Wasserstoffionen. Um O wie auch um OH aus normaler 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 Konzentration der Ionen des Wassers leicht ergibt. — Zuweilen benutzt man, was allerdings als willkürlich zu bezeichnen ist, als Bezugselektrode die Kalomelektrode ( $\text{Hg}/\text{HgCl}$  1,0 NaCl), die natürlich theoretisch durch nichts ausgezeichnet ist; ihre Spannung gegen die Wasserstoffelektrode beträgt 0,286 Volt. Um diesen Betrag v e r m i n d e r n sich also die obigen Potentiale, wenn man die Kalomelektrode als Nullpunkt wählt.

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  $0,99 + 0,77 = 1,76$  Volt, wenn sich die gelösten Ionen in Normalkonzentration befinden. Die Zersetzung der Salzsäure erfordert  $1,353 + 0 = 1,353$  Volt usw. 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 ist gut ausführbar<sup>1)</sup>. Die elektrolytische Zersetzung von Jodsilber in normaler Lösung würde nach obigen Zahlen nicht nur keine Kraft erfordern, sondern wir würden im Gegenteil bei der Zersetzung 0,26 Volt gewinnen ( $0,52 - 0,77 = -0,25$ ). 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 s t a b i l e Jodsilber äußerst schwerlöslich sein muß, eine Schlußweise, die natürlich leicht zu verallgemeinern ist.

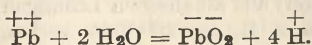
Natürlich ergeben die obigen Zahlen gleichzeitig die elektromotorische Kraft der Elemente, die man aus den betreffenden Elektroden kombinieren kann; so berechnet sich z. B. für das D a n i e l l e m e n t  $0,770 + 0,329 = 1,099$  Volt.

Als ein weiteres Beispiel, das uns zu einigen interessanten Betrachtungen Veranlassung geben wird, wollen wir die Elektrolyse der Schwefelsäure betrachten. Bekanntlich entwickelt sich hier an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff, vorausgesetzt natürlich, daß man mit unangreifbaren Elektroden operiert. Aus der obigen Tabelle schließen wir, daß eine Elektrolyse erst vonstatten gehen kann, wenn man eine größere Spannung als 1,23 Volt anwendet; mit dieser Spannung können an der Kathode die Wasserstoffionen, an der Anode die doppelt geladenen Sauerstoffionen herauselektrolysiert werden; tatsächlich findet man auch, wenn man eine kleine Platinspitze als Kathode und eine große platinirte Platinplatte als Anode benutzt, daß sich bei obiger Spannung an der kleinen Spitze stürmisch Wasserstoff entwickelt, und es kann die Elektrolyse mit dieser Kraft beliebig lange fortgesetzt werden. Wir haben hier

<sup>1)</sup> Vgl. Specketer, Zeitschr. f. Elektrochem. 4. 539 (1898).

also die Umkehr der S. 846 besprochenen Knallgaskette. Stellen wir aber einer großen, mit Wasserstoff geladenen Platinplatte als Kathode eine kleine Platinspitze als Anode gegenüber, so treten Sauerstoffbläschen daselbst erst bei Kräften über 1,66 Volt auf, d. h. erst wenn der Zersetzungspunkt der Hydroxylionen überschritten ist, und eigentlich stürmisch wird die Elektrolyse erst bei noch höheren elektromotorischen Kräften, bei denen auch  $\text{SO}_4$ -Ionen herauselektrolysiert werden können. Die doppelt geladenen Sauerstoffionen sind eben in so geringen Mengen vorhanden, daß eine flotte Elektrolyse mit ihnen nicht möglich ist, im Gegensatz zu den Wasserstoffionen, die ja sehr reichlich in der Lösung vorhanden sind und sich daher in sehr großer Menge abscheiden können, sobald die hinreichende Spannung vorhanden ist. Günstiger liegt die Sache schon für die Hydroxylionen, deren Konzentration ja sehr viel größer ist als die der doppelt geladenen Sauerstoffionen, aber damit eine sehr flotte Elektrolyse stattfinden kann, muß die Spannung so groß sein, daß sich sowohl an Kathode wie Anode eine in größerer Konzentration befindliche Ionengattung abscheiden kann. — Bei der Elektrolyse von Acetaten entweicht, wie *Preuner*<sup>1)</sup> zeigte, solange die Anodenspannung unter 2,5 Volt bleibt, vorwiegend Sauerstoff; oberhalb dieser Spannung aber entstehen merkliche Mengen von Aethan und Kohlensäure, die von der Entladung des Acetions herrühren (S. 849).

Bei der Elektrolyse der Bleisalze beobachtet man, daß an der Kathode Blei, an der Anode Bleisuperoxyd ausfällt. Nach der Auffassung von *Liebenow* (Zeitschr. f. Elektrochem. 2. 420 [1895/96]) handelt es sich auch in diesem Falle um eine primäre Elektrolyse, indem nach seiner Anschauung das Bleisalz sich hydrolytisch spaltet im Sinne der Gleichung



In der Tat sind Verbindungen wie  $\text{PbO}_2\text{Na}_2$ ,  $\text{PbO}_2\text{Ca}$  usw. bekannt. Elektrolysiert man eine Bleisalzlösung bei Gegenwart von Kupfersalz, so scheidet sich an der Kathode anstatt Blei Kupfer ab, weil letzteres Metall eine viel kleinere Zersetzungsspannung hat; an der Anode fällt schließlich alles Blei in Gestalt von Superoxyd aus (Verfahren von *Luckow* zur elektrolytischen Bestimmung des Bleis). — Fügt man hingegen zu einem Bleisalz Oxalsäure, so werden ihre negativen Ionen an der Anode leichter herauselektrolysiert als die Bleisuperoxydionen, während an der Kathode sämtliches Blei in metallischer Form ausfällt.

Im *Akkumulator* fallen bei der Ladung nach der Anschauung von *Liebenow* primär aus an der Kathode die  $\overset{++}{\text{Pb}}$ -Ionen, an der Anode die  $\overset{--}{\text{PbO}_2}$ -Ionen. Wenn auch wegen der geringen Löslichkeit des Bleisulfats nur wenig von beiden Ionengattungen in Lösung ist, so findet durch das Bleisulfat der Elektroden eine fortwährende Ergänzung statt. Erst nach Aufbrauch des Bleisulfats wird die Schwefelsäure elektrolysiert, und es tritt an der Kathode Wasserstoff-, an der Anode Sauerstoffentwicklung ein.

Sehr merkwürdig ist ein auf meine Veranlassung von *Caspari* (Zeitschr. physik. Chem. 30. 89 [1899]) eingehend studiertes Phänomen, wonach die sichtbare elektrolytische Abscheidung von Wasserstoff an platinierter Platin zwar mit einer von 0 wenig (0,005 Volt) verschiedenen Spannung erfolgt, bei den anderen Metallen aber teilweise sehr beträchtliche „*Ueberspannungen*“ erfordert. Es ergab sich für diese Ueberspannung bei

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 57. 72 (1907).

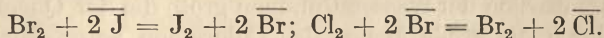
Au 0,02, Pt (blank) 0,09, Ag 0,15, Cu 0,23, Pd 0,48, Sn 0,53, Pb 0,64, Zn 0,70, Hg 0,78 Volt.

Vermöge dieser Ueberspannung entwickelt sich z. B. beim Laden eines Akkumulators an der Kathode nicht Wasserstoff, sondern es findet Bleiabscheidung statt, und erst, wenn das Bleisulfat reduziert ist und die Spannung weiter gesteigert wird, entweicht gasförmiger Wasserstoff. Erst die Aufdeckung der großen Ueberspannung des Bleis machte die Arbeitsweise des Bleiakkumulators verständlich, wie ich auch durch das Studium dieses Elementes auf die Erscheinung der Ueberspannung aufmerksam wurde. Es ließ sich dementsprechend zeigen (Nernst und Dolezalek, Zeitschr. f. Elektrochem. 6. 549 [1899/1900]), daß bei kleinen Stromstärken Bleisulfat an Bleielektroden viel leichter sich reduzieren läßt als an Platinelektroden, wie auch sonst an Elektroden mit hoher Ueberspannung (besonders Hg, Pb, Cd und Zn) Reduktionsprodukte sich erhalten lassen, die sonst nur schwierig zu erhalten sind (vgl. Tafel, Ber. deutsch. chem. Ges. 33. 2209 [1900] und ferner G. Zerbès, Zeitschr. f. Elektrochem. 18. 619 [1912], der in vielen Fällen Thalliumelektroden besonders geeignet fand). — Wahrscheinlich kann Wasserstoff in Bläschenform erst entweichen, wenn die Elektroden merkliche Mengen okkludiert haben; in Metalle, die sehr wenig Wasserstoff okkludieren, müssen daher durch Ueberspannung hinreichende Gasmengen erst hineingepreßt werden, damit es zu einer Bildung von Gasbläschen kommen kann. Ist die Löslichkeit von Wasserstoff ganz ungeheuer klein, wie es im Quecksilber z. B. der Fall zu sein scheint, so muß die Konzentration des gelösten Wasserstoffs um viele Zehnerpotenzen erhöht werden, ehe es zum Herauskothen des Wasserstoffs aus der Elektrode kommen kann. Wer ohne nähere Begründung behauptet, daß so hohe Ueberdrucke unmöglich oder auch nur unwahrscheinlich seien, entbehrt offenbar der tieferen Einsicht in diese Fragen. Auf der anderen Seite ist es aber, da wir die Löslichkeiten von Wasserstoff in den verschiedenen Metallen nicht kennen, durchaus zuzugeben, daß noch andere Erscheinungen bei dem Ueberspannungsphänomen mitspielen können. — Bei anderen elektrolytisch abscheidbaren Gasen sind ähnliche Erscheinungen zu erwarten; für Sauerstoff sind dieselben von Coehn und Osaka (Zeitschr. anorg. Chem. 34. 68 [1903]) untersucht worden. Besonders auffällig verhielt sich Nickel, an welchem sich schon bei ca. 1,3 Volt (gegen Wasserstoff) aus alkalischen Lösungen Sauerstoff in Bläschenform abscheidet, während Platin z. B. ca. 1,7 Volt verlangt. — Ferner beobachtete K. Bennewitz (Zeitschr. f. phys. Chem. 72. 223 [1910]), daß auch an einer kleinen Platinanode die Sauerstoffentwicklung reversibel, d. h. ohne Überspannung erfolgt, wenn man dem Gleichstrom einen schwachen Wechselstrom hoher Periode überlagert. Diese Erscheinung erklärt zugleich die Wirkung der sog. „Schlömilchzelle“. Vgl. zur Theorie der Ueberspannung ferner die interessanten Studien von G. Möller (Ann. d. Phys. 4. 27. 665 [1908]) und A. Thiel und Breuning (Zeitschr. anorg. Chem. 1913, S. 329), ferner die eingehenden Untersuchungen von Newbury (Journ. chem. Soc. London 109. 1359, 111. 470).

**Chemische Anwendungen der osmotischen Theorie.** Gewohnt ist man seit langem, chemische Schlüsse aus der galvanischen Spannungsreihe der Metalle zu ziehen, die wir in der Tabelle S. 849 wiederfinden, und die hiernach ihren quantitativen Ausdruck in den Lösungstensionen bzw. den dadurch bestimmten Zersetzungsspannungen findet; keineswegs aber ist zu schließen, daß nun immer etwa das Kupfer vom Zink ausgefällt werden muß. Vielmehr ist die Ionenkonzentration, wie schon mehrmals betont, ein zweiter ausschlaggebender Faktor, und gerade der oben (S. 846) erwähnte Versuch mit dem Daniellelement beweist uns ja, daß bei geeigneten Versuchsbedingungen auch umgekehrt das Zink vom Kupfer reduziert werden kann.

Aehnliche Schlüsse lassen sich nun aber auch aus den Zersetzungsspannungen der Anionen ziehen; so ist bekannt, daß Brom aus der Lösung

von Jodiden das Jod, Chlor aus der Lösung von Bromiden das Brom rasch und sehr weitgehend auszufällen imstande ist (wie weitgehend, ist übrigens nach den dargelegten Prinzipien leicht aus den Lösungstensionen zu berechnen). Wir haben hier bekanntlich die einfachen Reaktionen:



Wir sehen ferner, daß Chlor imstande sein muß, aus saurer Lösung Sauerstoff zu entwickeln, nicht aber Brom oder gar Jod. Bekannt ist aber auch, daß die Entwicklung von Sauerstoff durch Chlor äußerst langsam vor sich geht, im großen Gegensatz zu der Geschwindigkeit, mit der das Chlor dem Brom seine negativen Ladungen zu entziehen imstande ist. Dies wird uns nach dem Früheren nicht wundernehmen; muß sich doch das Chlor, um in den Ionenzustand überzugehen, an das nur in ungeheuer geringer Menge vorrätige  $\overline{\text{O}}$  wenden, denn das relativ viel zahlreicher vertretene  $\overline{\text{OH}}$ -Ion, das nach Abgabe seiner negativen Ladung ja ebenfalls eine dem Chlor äquivalente Menge Sauerstoff liefern würde, hält in saurer Lösung seine Ladung um mehr als 0,3 Volt fester als das Chlorion.

Eine der interessantesten Reaktionen ist die Wasserzersetzung durch Metalle unter Entwicklung von Wasserstoff; die Bedingung dieses Vorganges können wir leicht aus unseren früheren Betrachtungen (S. 839) ableiten. Die daselbst betrachteten elektrischen Kräfte wirken natürlich nicht nur auf die Ionen des betreffenden Metalles, sondern auch auf alle anderen etwa vorhandenen positiven Ionen, z. B. auch auf die Wasserstoffionen, die ja in jeder wässerigen Lösung vorhanden sind. Die Abscheidung der Wasserstoffionen muß erfolgen, sobald osmotischer Druck der Wasserstoffionen und der elektrostatische Zug die elektrolytische Lösungstension des Wasserstoffs von Atmosphärendruck zu überwinden vermag, d. h. es muß  $\epsilon_1 > \epsilon_2$  oder  $\sqrt[n_1]{\frac{C_1}{c_1}} > \frac{C_2}{c_2}$  sein, worin sich der Index 1 auf das Metall, 2 auf den Wasserstoff bezieht und  $n_1$  den chemischen Wert des betreffenden Metalles bezeichnet.

Demgemäß sehen wir, daß für die Wasserzersetzung günstig sind:

1. großer osmotischer Druck der Wasserstoffionen;
2. großer elektrostatischer Zug, also große Lösungstension des Metalles und kleiner osmotischer Gegendruck der Ionen dieses Metalles.

Kalium zersetzt das Wasser stürmisch unter allen Umständen infolge seiner ganz ungeheuer großen elektrolytischen Lösungstension, weil wir weder den osmotischen Druck der Wasserstoffionen klein, noch denjenigen der Kaliumionen groß genug machen können, um seine Auflösung zu verhindern. — Zink besitzt hinreichende Lösungstension, um in sauren Lösungen das Wasser zu zersetzen, aber es wird hierzu unfähig, wenn wir die Konzentration der Zinkionen groß, die der Wasserstoffionen klein machen, also etwa Zink in eine neutrale Lösung von Zinksulfat tauchen. In stark alkalischen Lösungen vermag es wiederum lebhaft das Wasser zu zersetzen, trotzdem darin die Konzentration der

Wasserstoffionen außerordentlich klein ist, weil hier infolge Bildung von Zinkaten die Konzentration der Zinkionen ebenfalls einen ganz außerordentlich kleinen Betrag annimmt. — Quecksilber entwickelt trotz seiner kleinen Lösungstension in stark salzsaurer Lösung Wasserstoff, weil hier die Konzentration der Wasserstoffionen groß, die der Quecksilberionen wegen der durch die große Menge der Chlorionen vergrößerten Schwerlöslichkeit des Quecksilberchlorürs sehr klein ist. — Kupfer, dessen Ionen, wie wir vorhin sahen, von Cyankalium ungeheuer stark addiert werden, liefert in solcher Lösung trotz ihres Alkalititers stürmisch Wasserstoff.

Die vorstehenden Betrachtungen gelten natürlich nur für reversible Wasserstoffentwicklung, wie wir sie stets erzielen können, wenn wir das betreffende Metall mit Platindraht (am besten platinirt) umwickeln. Andernfalls findet Wasserstoffentwicklung erst statt, wenn

$$\varepsilon_1 > \varepsilon_2 + \eta,$$

worin  $\eta$  die auf S. 852 angegebenen Ueberspannungen bedeuten. Die Bleischwamm-elektrode eines Akkumulators z. B. entwickelt, obwohl hier  $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$  ist, in mäßig konzentrierter Schwefelsäure keinen Wasserstoff, sofort aber an einem Platindraht, mit dem wir sie berühren. In sehr konzentrierter Säure aber kocht sie spontan, weil dann obige Ungleichung erfüllt ist.

Die oben dargelegten Bedingungen der Wasserstoffentwicklung durch Metalle sind ohne weiteres auch auf die elektrolytische Abscheidung der Metalle zu übertragen. Wenn  $\sqrt{\frac{c_1}{c_2}} < \frac{C_2}{c_2}$ , wird das Metall, wenn  $\sqrt{\frac{c_1}{c_2}} > \frac{C_2}{c_2}$ , wird der Wasserstoff leichter elektrolytisch abgeschieden. Zur galvanischen Abscheidung der Metalle ist also 1. die Konzentration der Metallionen möglichst groß, 2. diejenige der Wasserstoffionen möglichst klein zu machen. Nun ist in wässrigen Lösungen die Konzentration der Wasserstoffionen derjenigen der Hydroxylionen umgekehrt proportional; also muß man das Produkt der Konzentration von Metallionen und Hydroxylionen möglichst groß wählen. Hier ist nun aber nach den Gesetzen der Löslichkeit (S. 607) eine Grenze durch die Löslichkeit der Hydroxyde der Metalle gesteckt; wenn es also auf keine Weise gelingen will, aus wässrigen Lösungen das Aluminium oder Magnesium abzuscheiden, so ist der Grund hierin nicht allein in der großen Lösungstension dieser Metalle, sondern auch in der Schwerlöslichkeit ihrer Hydroxyde zu suchen<sup>1)</sup>.

Metalle von zu großer Lösungstension, wie z. B. die Alkalimetalle, lassen sich, weil sie momentan auf Wasser einwirken, natürlich überhaupt nicht in reiner Form (wohl aber z. B. legiert mit Quecksilber als Amalgame) abscheiden. Ganz ähnlich liegt der Fall übrigens bei einem so stark negativen Elemente wie Fluor; dasselbe setzt momentan aus Wasser Sauerstoff in Freiheit und seine Reindarstellung gelang entsprechend erst, als man wasserfreie, mit Fluorkalium leitend gemachte Flußsäure elektrolysierte (M o i s s a n 1887).

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu G l a s e r, Zeitschr. f. Elektrochem. 4. 355 (1898).

An den Elektroden treten die Elemente oder Radikale ihrer elektrischen Ladung beraubt auf, und ihre Affinitäten, die im Ionenzustande durch ihre elektrischen Ladungen, im Zustande des gelösten nicht-dissoziierten Moleküls durch die anderen Komponenten gesättigt waren, werden verfügbar. Besonders häufig ist hier die Aneinanderlagerung zweier abgeschiedener Ionen; 2 Cl liefern  $\text{Cl}_2$ , 2 H liefern  $\text{H}_2$ , 2  $\text{HSO}_4$  liefern Ueberschwefelsäure  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (Auffassung von F. W. Küster), der bekanntlich von Elbs eingehend untersuchte Fall, 2  $\text{KCO}_3$  liefern nach v. Hansen und Constam<sup>1)</sup> überkohlenensaures Kalium  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ . Zahlreiche andere sogenannte sekundäre Reaktionen, d. h. chemische Einwirkung der ihrer Elektrizität beraubten Ionen, können vor sich gehen. Hierauf beruht die Anwendung der Elektrolyse zur Ausführung von Oxydation, Reduktion, Chlorierung usw., welche Methoden neuerdings in den Händen von Gattermann, Elbs, Loeb u. a. mancherlei wichtige Resultate geliefert haben. — Der Umstand übrigens, daß man noch nicht Verbindungen wie  $\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{N}_2\text{O}_6$  usw. hat darstellen können, erklärt sich vielleicht ähnlich, wie oben für Fluor auseinandergesetzt; möglicherweise wird man diese Stoffe bekommen, wenn man mit einem stabileren Lösungsmittel als Wasser arbeitet (etwa wasserfreier Flußsäure).

Der Druck, mit dem das abgeschiedene Ion gasförmig entweicht, oder die Konzentration, mit der es sich löst, hängt lediglich von der Spannung ab, mit der man elektrolysiert; mit anderen Worten, man kann die aktive Masse in ganz beliebiger Weise durch Anwendung verschiedener polarisierender Kräfte variieren. Wir haben es also beispielsweise in der Gewalt, das Chlor an der Anode im Zustande einer mehr als homöopathischen Verdünnung auftreten oder aber mit Drucken, die nach Millionen von Atmosphären zählen, sich entwickeln und chemisch einwirken zu lassen. Es kann demgemäß nicht zweifelhaft sein, daß man z. B. bei der Herstellung organischer Präparate auf elektrochemischem Wege alle möglichen Stufen der Chlorierung wesentlich durch Variationen der Spannung wird erzielen können. Freilich wächst ja die Stromdichte, auf die man eher zu achten pflegt, mit der Spannung und steht mit dieser Größe daher in enger Beziehung, aber sie hängt doch auch noch von der Form der Elektroden und dem spezifischen Widerstand des benutzten Elektrolyten ab und kann demgemäß keineswegs als das Maß der Fähigkeit eines Stromes, zu chlorieren, oxydieren, reduzieren usw., angesehen werden.

Die hier gegebenen Prinzipien haben in einer Arbeit von Haber (Zeitschr. f. Elektrochem. 4. 506 [1898]) erfolgreiche Anwendung gefunden; es wird daselbst gezeigt, daß die reduzierende Wirkung elektrolytisch entwickelten Wasserstoffs auf Nitrobenzol lediglich von dem an der Kathode herrschenden Potential abhängt. Es gelang so z. B. die Reduktion nur bis zum Azooxybenzol fortschreiten zu lassen, indem das Kathodenpotential stets unterhalb eines bestimmten Wertes erhalten wurde. — Eine weitere Anwendung findet sich in einer Arbeit von Donyhénault (Zeitschr. f. Elektrochem. 6. 533 [1900]), der Alkohol quantitativ, d. h.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 3. 137 und 445 (1897).



dem F a r a d a y schen Gesetze entsprechend, zu Aldehyd oxydierte, wenn während der Elektrolyse das Anodenpotential unter einem gewissen kritischen Werte erhalten wurde; andernfalls traten daneben Essigsäure und weitere Oxydationsprodukte des Alkohols auf.

**Elektrochemische Reaktionsgeschwindigkeit.** Der chemische Umsatz ist zwar unter allen Umständen nach dem Gesetz von F a r a d a y der Stromstärke proportional; man beobachtet aber häufig, daß ein elektrochemischer Prozeß bei gegebenen Bedingungen sich nicht über einen gewissen Betrag steigern läßt, auch wenn man durch Vergrößerung der Spannung die Stromstärke zu vergrößern sucht.

Indem wir, was nahe liegt, die S. 659 aufgestellte Hypothese auch auf diesen Fall übertragen, d. h. annehmen, daß an der Elektrode selber sich praktisch momentan Gleichgewicht einstellt, können wir den Grund derartiger Verzögerungen elektrochemischer Prozesse während der Elektrolyse wesentlich nur in zwei Umständen erblicken:

1. Die zu behandelnde (z. B. zu reduzierende, oxydierende, chlorierende usw.) Substanz braucht Zeit, zur Elektrode hinzudiffundieren;
2. die zu behandelnde Substanz entsteht erst intermediär durch einen (in homogener Phase verlaufenden) chemischen Prozeß, der Zeit gebraucht.

Die Entscheidung, welcher Fall vorliegt, wird sich meistens sehr einfach dadurch treffen lassen, daß im ersten Fall durch Rührung die Reaktionsgeschwindigkeit (Stromintensität) sehr stark, im zweiten gar nicht oder wenig gesteigert wird (S. 660) und daß andererseits der beschleunigende Einfluß der Temperatur im zweiten Falle erheblich größer ist.

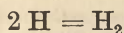
So werden z. B. die Halogene an der Kathode nach Maßgabe ihrer Diffusionsgeschwindigkeit reduziert, Kaliumchlorat, das seinen Sauerstoff nur ungeheuer träge bei gewöhnlicher Temperatur abspaltet, hingegen viel langsamer. — Weitere Beispiele, sowie auch die quantitative Durchführung siehe bei N e r n s t und M e r r i a m<sup>1)</sup>, woselbst sich auch eine Literaturzusammenstellung findet.

Aehnliche Gesichtspunkte sind offenbar für die gewöhnliche Auflösung von Metallen, die ja nach dem Obigen ein ausgesprochen elektrochemischer Prozeß ist, heranzuziehen. Betrachten wir z. B. die Auflösung eines Metalls von großer Lösungstension in sauren Lösungen, so müßte sich das Gleichgewicht der Wasserstoffentwicklung (S. 853) momentan an der Grenzfläche zwischen Metall und Lösung herstellen, d. h. die Auflösung des Metalls und die damit proportionale Wasserstoffentwicklung müßte der Geschwindigkeit gleich werden, mit der die gelöste Säure zur Trennungsfläche hindiffundiert.

Nun lehrt aber die Erfahrung, daß z. B. reines Zink in Säuren sich sehr viel langsamer auflöst, als der Menge hinzudiffundierender Säure entspricht<sup>2)</sup>. Es ist vermutet worden, daß in der metallischen Phase die Reaktion

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 53. 235 (1905).

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu besonders die Untersuchungen von E r i c s o n - A u r é n und W. P a l m a e r, Zeitschr. physik. Chem. 39. 1 (1901), 45. 182 (1903); 56. 689 (1906).



sich langsam abspielt<sup>1)</sup>, so daß zwar etwa im Zink in jedem Augenblick diejenige Konzentration von Wasserstoffatomen vorhanden ist, die der elektromotorischen Kraft entspricht, daß aber die Bildung gewöhnlichen Wasserstoffs nur langsam erfolgt. Jedenfalls liegt ein naher Zusammenhang dieser Erscheinungen mit dem Phänomen der Ueberspannung (S. 793) vor.

**Passivität.** Häufig setzen unedle Metalle bei anodischer Polarisation ihrer elektrolytischen Auflösung einen sehr viel erheblicheren Widerstand entgegen, als man nach ihrer Stellung in der Spannungsreihe erwarten sollte; sie geraten, wie man zu sagen pflegt, in einen „passiven Zustand“. Zuweilen beobachtet man diese Erscheinung auch ohne Polarisierung, z. B. verhält sich Eisen gegenüber Salpetersäure wie ein edles Metall, weist also die Symptome des passiven Zustandes auf. Was die Ursachen dafür, daß einzelne Metalle unter Umständen passiv zu werden vermögen, anlangt, so gelang es in einigen Fällen sicher nachzuweisen, daß sich das betreffende Metall während der Elektrolyse mit einer schwerlöslichen Verbindung bedeckt, die offenbar den Durchtritt der Metallionen verhindert. Ein besonders gut durchgearbeitetes Beispiel<sup>2)</sup> hierfür bietet die anodische Auflösung des Goldes in Cyankalium. Bei der Gegenwart von Natrium, wenn auch in geringen Mengen, wird das Gold passiv, während es bei vollständigem Ausschluß von Natrium aktiv bleibt. Als Grund dieses Verhaltens konnte die Bildung eines schwerlöslichen Natriumgoldcyanids nachgewiesen werden.

Ob aber in allen Fällen die Bildung einer schwerlöslichen schützenden Haut als Ursache der Passivität angenommen werden darf, steht noch nicht fest. So ist z. B. beim Eisen die Bildung einer Oxydhaut in Zweifel gezogen worden, weil durch Eintritt der Passivität das Reflexionsvermögen nicht geändert wird. Auf der anderen Seite aber spricht doch gerade hier unter anderem der Umstand, daß durch kathodische Polarisation oder durch Behandlung mit Reduktionsmitteln die Passivität verschwindet, sehr zugunsten der Annahme einer schützenden Oxydhaut<sup>3)</sup> oder, was im Grunde auf das gleiche hinausläuft, auf die Annahme einer unangreifbaren Metallsauerstofflegierung<sup>4)</sup>.

Von neueren Arbeiten auf dem Gebiete der von sehr vielen Autoren untersuchten Passivitätserscheinungen sei besonders auf J. Stapenhorst (Zeitschr. physik. Chem. 92. 238 [1917]) hingewiesen, der zeigen konnte, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen aktives Eisen durch Diffusion von naszierendem Sauerstoff passiviert und durch Diffusion von naszierendem Wasserstoff aktiviert wird. — Einen wichtigen neuen Gesichtspunkt zur Beurteilung der Ionenbildung durch

<sup>1)</sup> Tafel, Zeitschr. physik. Chem. 34. 200 (1900); E. Brunner, *ibid.* 58. 41 (1907).

<sup>2)</sup> Coehn und C. L. Jacobsen, Zeitschr. anorg. Chem. 55. 321 (1907).

<sup>3)</sup> Wegen weiterer Einzelheiten und der sonstigen Literatur vgl. das von A. Coehn verfaßte Kapitel „Elektrochemie“ in Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik, IV, Abschnitt „Passivität“, S. 611.

<sup>4)</sup> F. Flade, Zeitschr. physik. Chem. 76. 513 (1911), 88. 569 (1914).

Metalle oder des umgekehrten Vorganges überhaupt verdankt man *Le Blanc*, der auf die Möglichkeit hinwies, daß die Bildung von Verbindungen der Metallionen in Lösung, insbesondere von Hydraten, unter Umständen mit mäßiger Geschwindigkeit verläuft, daß mit anderen Worten Vorgänge auch bei der Auflösung von Metallen mitspielen können, die der S. 660 besprochenen Auflösung von Arsentrioxyd analog sind. Näheres hierüber wie auch über die experimentellen Unterlagen vgl. *Le Blanc*, *Elektrochemie*, 7. Aufl., S. 313 ff. — Eine sehr eingehende Diskussion des vorhandenen Beobachtungsmaterials verdankt man ferner *F. Förster* (vgl. das S. 816 erwähnte Handbuch S. 354 ff.)

**Theorie der galvanischen Polarisation.** Eine durch ein Voltmeter hindurchgeschickte Elektrizitätsmenge bedingt offenbar in allen Fällen zunächst Konzentrationsstörungen; die Theorie der galvanischen Polarisation ist also einfach die der Konzentrationsketten<sup>1)</sup>.

Die elektromotorisch wirksamen Konzentrationsänderungen können nun entweder hauptsächlich in einer Aenderung der Konzentration der Ionen des Elektrodenmetalles oder in einer Aenderung der von den Elektroden okkludierten Stoffe bestehen. Den ersten Fall haben wir z. B. bei der Elektrolyse mit Quecksilberelektroden in Schwefelsäure. Passiert eine Elektrizitätsmenge dies System, so wird an der Kathode die Konzentration der Merkuroionen verkleinert, an der Anode vergrößert und es resultiert eine Potentialdifferenz vom Betrage

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{c_1}{c_2}.$$

Da  $\frac{c_1}{c_2}$  ungeheuer groß werden kann, so werden unter Umständen in solchen Fällen sehr erhebliche Gegenkräfte erzeugt werden können, und zwar wird eine gegebene Elektrizitätsmenge um so größere Konzentrationsänderungen verursachen, je kleiner die Konzentrationen der Ionen des Elektrodenmetalles anfänglich sind. — Den zweiten Fall haben wir z. B. bei der Elektrolyse mit Platinplatten in Schwefelsäure; da diese durch den Sauerstoff der Luft beladen sind, so sind sie als bezüglich des Sauerstoffs (annähernd) umkehrbare Elektroden aufzufassen; da ferner die Konzentration der Sauerstoffionen im Elektrolyten durch kleine Elektrizitätsmengen nicht merklich geändert wird, so sind elektromotorisch wirksam wesentlich die Konzentrationsänderungen des okkludierten Sauerstoffs. Die Größe der elektromotorischen Gegenkraft ergibt sich hier zu

$$E = \frac{RT}{4} \ln \frac{c_1}{c_2},$$

worin  $c_1$  und  $c_2$  die Konzentrationen (aktiven Massen) des Sauerstoffs in den Elektroden bedeuten; der Faktor  $\frac{1}{4}$  rührt daher, daß das  $O_2$ -Molekül elektrochemisch vierwertig ist.

Die vorstehenden einfachen Betrachtungen und Formeln erschöpfen, soweit zurzeit bekannt, die Theorie der galvanischen Polarisation voll-

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu auch *Warburg*, *Wied. Ann.* 38. 321 (1889).

ständig; im einzelnen freilich können die Verhältnisse sich sehr komplizieren, wenn unbekannte elektrolytische Zwischenreaktionen in ungeheuren geringen, aber elektromotorisch durchaus merkbaren Beträgen auftreten.

**Polarisationskapazität.** Ein Akkumulator verhält sich elektrisch analog wie ein Kondensator; eine hineingesandte Elektrizitätsmenge bedingt eine Gegenspannung, die bei der Entladung die gleiche Elektrizitätsmenge in umgekehrter Richtung zurückliefert. Die Strommenge, die ein Akkumulator aufnimmt, bezeichnet man daher als seine Kapazität; jeder elektrolytische, aus zwei gleichen Elektroden gebildete Trog zeigt, besonders gut bei kleinen hineingesandten Elektrizitätsmengen, dieselbe Erscheinung, so daß man hier, genau wie bei einem Kondensator, von seiner *Polarisationskapazität* spricht.

Am einfachsten liegen auch hier die Verhältnisse, wenn man eine aus zwei gleichen Lösungselektroden gebildete Zelle betrachtet, die eine Lösung eines Salzes des betreffenden Metalls (neben beliebigen anderen Elektrolyten) enthält. Eine hineingeschickte Elektrizitätsmenge verwandelt die Zelle in eine Konzentrationskette, der Polarisationsstrom wird durch den Ausgleich der Konzentrationsunterschiede an den beiden Elektroden gespeist.

Die theoretische Behandlung dieses Falles kompliziert sich dadurch, daß der irreversible Vorgang der Diffusion (unter Umständen auch noch Reaktionsgeschwindigkeit und Auflösungs geschwindigkeit, letztere bei Gegenwart fester Salze) berücksichtigt werden muß. Für Gleichstrom löste H. F. Weber<sup>1)</sup> bereits 1879 das Problem, für Wechselstrom E. Warburg<sup>2)</sup>, und zwar wurde hier lediglich die Diffusion berücksichtigt; eine allgemeine Theorie entwickelte erst F. Krüger<sup>3)</sup>.

Ändert sich das Potential einer Elektrode gegen die Lösung, so ändert sich auch die Belegung der elektrischen Doppelschicht, die sich, wie schon Helmholtz zeigte, an der Grenzfläche Metall-Elektrolyt ausbilden muß (vgl. auch die Betrachtungen S. 840 und 841, besonders Fig. 57 und 58); es wird somit stets ein gewisser Bruchteil der hineingeschickten Elektrizitätsmenge zur Ladungsänderung der Doppelschicht verbraucht. Zweitens aber muß die hineingesandte Elektrizitätsmenge Konzentrationsänderungen hervorrufen, die ja erst nach unseren Fundamentalformeln (S. 848) das Potential  $\varepsilon$  der Elektrode gegen die Lösung verändern. Aus diesen beiden Beträgen setzt sich die Polarisationskapazität zusammen; man kann den ersteren Teil passend als elektrostatische, den zweiten als elektrolytische Kapazität bezeichnen.

Vernachlässigt man, wie in Warburgs Theorie geschehen, die elektrostatische Kapazität, so ergibt sich die Polarisationskapazität der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl des Wechselstroms umgekehrt proportional; dies bestätigt sich für langsame Frequenzen, so daß hier in

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 7. 469, 536 (1879).

<sup>2)</sup> Ibid. 67. 493 (1899).

<sup>3)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 45. 1 (1903); vgl. auch das eingehende Referat über galv. Polarisation von F. Krüger, Zeitschr. f. Elektrochem. 16. 522 (1910).

der Tat diese Vernachlässigung gerechtfertigt ist. Für hohe Frequenzen wird aber die Polarisationskapazität keineswegs Null, sondern nimmt (bei Ausschluß von Komplikationen durch Komplexsalzbildung), wie F. Krüger<sup>1)</sup> zeigte, konstante Werte an; hier mißt man also rein die elektrostatische Kapazität.

**Elektrokapillarität.** In einer grundlegenden Arbeit wies G. Lippmann<sup>2)</sup> nach, daß die Oberflächenspannung polarisierten Quecksilbers eine stetige Funktion der Potentialdifferenz Quecksilber-Elektrolyt sei, worauf die Wirksamkeit des Kapillarelektrometers beruht. Polarisiert man eine Quecksilberoberfläche in verdünnter Schwefelsäure kathodisch, so steigt die Oberflächenspannung zunächst, erreicht ein Maximum und nimmt dann wieder ab. Aehnlich verhalten sich andere Elektrolyte.

Dies Verhalten erklärte Helmholtz durch die Vermutung, daß beim Maximum der Oberflächenspannung die Potentialdifferenz Quecksilber-Elektrolyt Null sei und daß infolge der elektrostatischen Abstoßung der beiden Belegungen der Doppelschicht die Oberflächenspannung verkleinert wird, sobald eine Potentialdifferenz vorhanden ist, gleichgültig, in welchem Sinne diese auftritt.

Mittels der osmotischen Theorie der Potentialdifferenz konnte ich<sup>3)</sup> die Lippmann-Helmholtz'sche Theorie in folgender Weise vervollständigen. Für die Potentialdifferenz Quecksilber-Elektrolyt und sonst auch für die Oberflächenspannung ist lediglich die Konzentration der Merkurionen maßgebend; die galvanische Polarisation wirkt sozusagen nur sekundär, indem sie diese Konzentration durch Elektrolyte ändert. So konnte ich die Lippmann'sche Kurve in primärer Form reproduzieren, indem ich Quecksilber in Berührung mit Lösungen von verschiedenen Merkurionenkonzentrationen brachte.

Der exakten Durchführung der obigen Auffassungen stellten sich zunächst gewisse Schwierigkeiten in den Weg, die jedoch, wie heute wohl feststeht, auf Störungen sekundärer Art zurückzuführen sind. Die wohl definitive Klärung der obwaltenden Verhältnisse verdanken wir in erster Linie F. Krüger<sup>4)</sup>, auf dessen Untersuchungen hier verwiesen sei. Nunmehr kann der, häufig sehr unvorsichtig benutzte Gedanke von Helmholtz, wonach beim Maximum der Oberflächenspannung die Potentialdifferenz Quecksilber-Elektrolyt verschwindet, in gewissen störungsfreien Fällen als richtig gelten, wodurch denn auch die Bestimmung absoluter Potentialdifferenzen ermöglicht ist. — Für die praktische Elektrochemie sind dieselben, wie schon S. 849 betont, wohl ganz bedeutungslos, so daß die Benutzung absoluter Elektrodenpotentiale anstatt der auf die Wasserstoffelektrode bezüglichen sich nicht empfiehlt.

### Berechnung der Elektrodenpotentiale aus thermischen Größen.

<sup>1)</sup> Vgl. besonders Ann. d. Physik 21. 701 (1906).

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [5] 5. (1875).

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 3. 53 (1896).

<sup>4)</sup> Vgl. besonders F. Krüger und H. Krumreich, Zeitschr. f. Elektrochem. 19. 617 (1913).

Diese Berechnung gelingt durch Kombination des im vorigen Kapitel bereits auf elektromotorische Kräfte angewandten neuen Wärmetheorems mit den in diesem Kapitel abgeleiteten Formeln der osmotischen Theorie.

Zu diesem Zwecke betrachten wir am einfachsten irgend ein beliebiges Beispiel, etwa das Element  $\text{Ag} | \text{J}_2$ ; bedeuten dann  $P_1$  und  $P_2$  die Lösungstensionen der beiden Elektroden und ist  $p_0$  der osmotische Druck einer an Jodsilber gesättigten wässerigen Lösung, so finden wir die elektromotorische Kraft einmal nach der osmotischen, dann nach der S. 830 ff. entwickelten thermodynamischen Theorie (indem wir im letzteren Falle eine Reihenentwicklung von  $U$  benutzen):

$$RT \ln \frac{P_1}{p_0} + RT \ln \frac{P_2}{p_0} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - RT \ln p_0^2 = \frac{U_0 - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3}{23046}$$

Wir erkennen so, daß es möglich ist, die jeder Elektrode charakteristischen Lösungstensionen (bis auf einen gleichen Faktor) oder die Elektrodenpotentiale  $\varepsilon$  (bis auf eine additive Konstante) zu berechnen; die letztere fällt natürlich bei der praktischen Verwendung der Zahlen heraus, weil man die Elektrodenspannung für eine Elektrode willkürlich annehmen, also z. B. für die Wasserstoffelektrode gleich Null setzen kann. Da nun die osmotische Theorie die elektromotorische Kraft beliebiger galvanischer Kombinationen, bei denen verdünnte wässrige Lösungen in Anwendung kommen, zu ermitteln gestattet, so erkennen wir, wie nunmehr diese Theorie durch die früheren thermodynamischen Betrachtungen insofern eine Ergänzung erfährt, als auch die Elektrodenpotentiale, die für eine gegebene Temperatur mit Hilfe der osmotischen Theorie durch je eine mit der betreffenden Elektrode anzustellende Messung zu ermitteln waren, einer einfachen theoretischen Berechnung zugänglich gemacht werden; sie sind nämlich aus thermischen Daten und Löslichkeiten abzuleiten (vgl. hierzu besonders auch die S. 834 erwähnte Arbeit *Bodländer's*).

Man braucht übrigens offenbar für jedes Elektrodenpotential  $\varepsilon$  nur je ein schwerlösliches Salz; die Löslichkeiten aller übrigen schwerlöslichen Salze sind dann also aus den betreffenden thermischen Daten berechenbar.

**Allgemeine Theorie der Berührungselektrizität<sup>1)</sup>.** Das allgemeine Prinzip, durch welches man, wie in diesem Kapitel gezeigt, zu einer Vorstellung und numerischen Berechnung von Potentialdifferenzen zwischen verschiedenen Stoffen gelangt ist, läßt sich folgendermaßen formulieren. Wir schreiben den Ionen dieselben Eigenschaften zu wie den elektrisch neutralen Molekülen; betrachten wir nun irgend ein Phänomen, bei dem Moleküle eine Ortsveränderung erfahren („Molekularphänomen“) und übertragen wir dasselbe auf freie Ionen, so wird im allgemeinen sich die Konsequenz ergeben, daß bei dem entsprechenden „Ionenphänomen“ eine Scheidung von Anionen und Kationen stattfinden wird, was die Ausbildung einer Potentialdifferenz bedeutet. Offenbar

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu mein Referat „Ueber Berührungselektrizität“, Beilage zu Wied. Ann. 1896, Heft 8, woselbst sich auch eine Literaturzusammenstellung findet.

können wir letztere berechnen, wenn wir die Gesetze des betreffenden Molekularphänomens kennen. Wegen der ungeheuren elektrostatischen Kapazität der Ionen sind die Mengen, die sich tatsächlich scheiden, unwägbar klein.

So führte die Betrachtung der Diffusion von Nichtelektrolyten (Molekularphänomen) zur Theorie der Potentialdifferenz zwischen verdünnten Lösungen, indem einfach die allgemeinen Gesetze der Diffusion auf die Diffusion von Elektrolyten (Ionenphänomen) angewandt wurden. — Der Vergleich der Löslichkeit gewöhnlicher Stoffe mit der Löslichkeit von Metallen führte zu der vielbenutzten Formel für die Potentialdifferenz zwischen Metall und Elektrolyt.

Der Umstand, daß bei der Auflösung von Metallen in Ionenform offenbar ähnliche Kräfte mitwirken, wie auch bei der gewöhnlichen Auflösung, beweist von vornherein, daß die elektrolytische Lösungstension mit der Natur des Lösungsmittels sich notwendig ändern muß; es ist schwer verständlich, daß diese ganz selbstverständliche Konsequenz wiederholt übersehen werden konnte. Natürlich wirken außerdem noch sicherlich, da es sich eben um die Auflösung von Ionen handelt, elektrostatische Kräfte mit; wahrscheinlich überwiegen diese meistens so sehr, daß der Einfluß des Lösungsmittels als solchen dagegen zurücktritt, natürlich aber nicht seine dielektrische Wirkung. — Berechnet man die Lösungstensionen etwa unter Benutzung des S. 860 erwähnten Helmholtz'schen Nullpunktes im absoluten Maße, so besitzen die unedlen Metalle Lösungstensionen in ungeheurem Betrage und, da hier die Gasgesetze nicht mehr gelten, so wird der berechnete Druck  $P$  einigermaßen fiktiv; für die Anwendung der S. 842 abgeleiteten, vielbenutzten Potentialformel ist dies natürlich gleichgültig, solange der osmotische Partialdruck der Ionen  $p$  innerhalb des Anwendungsbereiches der Gasgesetze bleibt. — Ungeheure Werte des gewöhnlichen Lösungsdruckes (wie man durch eine Ueberschlagsrechnung leicht aus der Lösungswärme berechnen kann) findet man z. B. auch bei der Auflösung von Eis in sehr konzentrierter Schwefelsäure, von Natrium in Brom usw., so daß auch ungeheure Werte elektrolytischer Lösungstensionen durchaus nichts Auffälliges besitzen, was ebenfalls gelegentlich übersehen wurde; wo starke chemische Kräfte mitwirken, müssen allgemein auch hohe Lösungstensionen vorhanden sein.

Einige weitere Beispiele seien kurz angedeutet. Hat eine Lösung in ihren Teilen verschiedene Temperatur, so findet eine Wanderung des gelösten Stoffes längs des Temperaturgefälles statt, das nach Soret benannte Phänomen<sup>1)</sup>. Uebertragen wir dies Molekularphänomen auf die Lösung von Elektrolyten, so gelangen wir sofort zu der Anschauung, daß das Soret'sche Phänomen für die verschiedenen Ionen ebenso verschieden sein wird, wie es für verschiedene Molekül-gattungen der Fall ist, d. h. wir kommen zu dem Resultat, daß sich Potentialdifferenzen in einer verschieden temperierten Lösung ausbilden müssen.

<sup>1)</sup> Vor Soret (1881) jedoch bereits 1856 von Ludwig (Wien. Akad. Ber. 20. 539) beobachtet.

Es folgt leicht, genau wie S. 836, als Bedingung dafür, daß gleich viel positive wie negative Ionen längs des Temperaturgefälles wandern, die Gleichung

$$U \left( \frac{dP}{dx} + c \frac{dP}{dx} + ck' \frac{dT}{dx} \right) = V \left( \frac{dP}{dx} - c \frac{dP}{dx} + ck'' \frac{dT}{dx} \right),$$

worin  $T$  die variable Temperatur bedeutet und  $k'$  und  $k''$  die Kräfte angeben, welche die Ionen außer den osmotischen Kräften längs des Temperaturgefälles treiben. Die Theorie, die v a n't H o f f (Zeitschr. physik. Chem. 1. 487 [1887]) für das Phänomen von S o r e t gegeben hat, setzt  $k' = k'' = 0$ , was aber der Wirklichkeit nicht immer entsprechen dürfte. Selbstverständlich ist obige Gleichung ohne weiteres der Verallgemeinerung für den Fall beliebig vieler gelöster Stoffe fähig (vgl. hierzu die eingehenden Untersuchungen über elektrolytische Thermoketten von W. D u a n e. Wied. Ann. 65. 374 [1898] und von P o d s z u s, ibid. 27. 859 [1908]; daselbst sind auch in gewissen einfachen Fällen elektrolytische Thermokräfte im genauen Einklang mit den von mir gegebenen Formeln gemessen worden, so daß hier von einer vollständigen Lösung des Problems der Thermokraft gesprochen werden darf, wovon wir bei den Metallen bekanntlich noch weit entfernt sind).

Betrachten wir ferner die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln (S. 567) und schreiben, wozu nach aller Analogie Berechtigung vorhanden ist, auch jedem einzelnen Ion einen spezifischen Teilungskoeffizienten zwischen zwei Lösungsmitteln zu, so würde daraus folgen, daß die Ionen sich zwischen zwei Phasen nicht in elektrisch äquivalenter Menge verteilen, wenn auf sie keine anderen Kräfte einwirken würden als die aus der Existenz eines Teilungskoeffizienten sich ergebenden. Nun müssen aber bekanntlich im Innern einer homogenen Phase die Ionen in elektrisch äquivalenter Menge vorhanden sein; damit dies geschieht, muß eine andere Kraftwirkung hinzutreten, und man erkennt leicht, daß diese wiederum elektrostatischer Natur sein, d. h. daß zwischen zwei homogenen Phasen im allgemeinen eine Potentialdifferenz sich ausbilden wird<sup>1)</sup>. Derartige Erscheinungen dürften u. a. bei der Okklusion von Gasen seitens der Elektroden, sowie bei dem Niederschlagen eines Metalles auf ein zweites mitspielen und zur Erklärung der Polarisationserscheinungen, sowie des Verhaltens der inkonstanten Ketten hinzuzuziehen sein<sup>2)</sup>.

Die vorstehend angedeutete Theorie der Berührungselektrizität dürfte ohne weiteres auch auf die Nichtleiter (wie z. B. auf die Reibungselektrizität bei Berührung von Glas und Seide u. dgl.) zu übertragen sein, die ja nach unseren bisherigen Kenntnissen lediglich schlechte Elektrolyte sind; es entsteht jedoch die Schwierigkeit, daß wir über die Natur der Ionen hier noch gar nichts wissen. Aus den bisherigen Beobachtungen hat jedoch hier C o e h n (Wied. Ann. 64. 217 [1898]) ein sehr merkwürdiges Gesetz erschlossen, wonach Stoffe von höherer Dielektrizitätskonstante sich positiv bei der Berührung mit Stoffen von niederer Dielektrizitätskonstante laden.

<sup>1)</sup> Die von P. Lenard (Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. v. 4. Dez. 1914) zur Erklärung der Wasserfallelektrizität angenommene Potentialdifferenz zwischen der Oberflächenschicht und dem Innern von Flüssigkeitströpfchen folgt ohne weitere Hypothesen als notwendig, wenn man, wie offenbar zulässig, Oberfläche und Inneres als zwei etwas verschiedene Lösungsmittel ansieht.

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu besonders die interessante Studie von H a b e r und K l e m e n s i e w i c z (Zeitschr. physik. Chem. 67. 385 [1909]).



Es liegt nun schließlich sehr nahe, auch die S. 472 zur Erklärung der metallischen Leitung eingeführten Elektronen der gleichen Betrachtungsweise zu unterwerfen. Sind in der Tat die Metalle gleichsam Lösungsmittel, welche frei bewegliche negative Elektronen in verschiedenen Konzentrationen enthalten, so würde bei Kenntnis ihrer Zustandsgleichung eine Betrachtung der Ortsveränderungen, welche dieselben unter verschiedenen Bedingungen erfahren, ganz analog, wie wir es für die Ionen durchgeführt haben, zu einer Theorie der Potentialdifferenz in verschiedenartigen oder verschieden temperierten Metallen führen.

**Schlußbetrachtung.** Werfen wir schließlich einen Rückblick auf die in den vorangehenden Kapiteln besprochenen elektrochemischen Theorien, so dürfen wir wohl sagen, daß mit Hilfe der osmotischen Theorie der Mechanismus der galvanischen Stromerzeugung in vielen Fällen weitgehend aufgeklärt erscheint und daß wir die allgemeine Lösung der Aufgabe erreicht haben, elektromotorische Kräfte aus anderweitigen, der Beobachtung zugänglichen Erscheinungen zu berechnen. Für gewisse Kategorien von galvanischen Elementen, solchen nämlich, bei denen in der Gleichung des stromliefernden Prozesses nur im reinen Zustande befindliche, feste oder flüssige Substanzen vorkommen, können wir mittelst des im Kapitel 5 dieses Buches entwickelten Wärmetheorems die elektromotorische Kraft aus Wärmetönungen bzw. spezifischen Wärmen berechnen. Denken wir uns nun mit den betreffenden Substanzen ein beliebiges Lösungsmittel in Berührung gebracht, wodurch die elektromotorische Kraft nicht geändert wird, so kennen wir auch die elektromotorische Kraft der mit gesättigter Lösung beschickten galvanischen Kombination. Die im vorigen Kapitel besprochenen thermodynamischen Beziehungen und ferner die in diesem Kapitel entwickelte osmotische Theorie erlauben die elektromotorische Kraft für beliebige Konzentrationen zu berechnen, so daß wir also in der Tat von einer allgemeinen Lösung des Problems sprechen dürfen.

## IX. Kapitel.

### Photochemie.

**Wirkungen des Lichtes.** Wenn Aetherschwingungen ein beliebiges materielles System passieren, so sind sie imstande, zwei wesentlich verschiedene Wirkungen hervorzurufen: einerseits erhöhen sie die Temperatur des Systems, indem ihre Energie sich teilweise in Wärme umsetzt; andererseits erzeugen sie Veränderungen chemischer Natur. Die erstere Erscheinung haben wir bereits S. 391 als **Lichtabsorption** kennen gelernt; die Besprechung der zweiten wird den Gegenstand dieses Kapitels bilden.

Während die gewöhnliche Lichtabsorption eine ganz allgemeine Erscheinung ist, indem jeder Stoff, freilich in einer mit seiner Natur und der Wellenlänge des Lichtes sehr veränderlichen Weise, die Energie der Aetherschwingungen teilweise und bei hinreichender Dicke der durchstrahlten

Schicht sogar vollständig in Wärme umzusetzen vermag, beobachtet man die sogenannten „chemischen Wirkungen des Lichtes“ nur in Ausnahmefällen, indem nur relativ selten Belichtung einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit eines in Umwandlung begriffenen oder auf den Gleichgewichtszustand eines in chemischer Ruhe befindlichen Systemes auszuüben vermag; freilich ist dadurch keineswegs ausgeschlossen, daß auch die photochemische Wirkung allgemein ist und nur häufig einen zu geringen Betrag besitzt, um unter den jeweilig untersuchten Bedingungen merklich zu werden.

Die chemischen Wirkungen des Sonnenlichtes, wie sie sich z. B. im Bleichprozeß, in der Bildung der grünen Farbe der Pflanzen, in seinem zerstörenden Einfluß auf gewisse Malerfarben usw. zeigen, sind seit dem Altertume bekannt; doch erst die neuere Forschung hat uns die Lichtempfindlichkeit zahlloser Verbindungen kennen gelehrt und zur Ueberzeugung geführt, daß man es hier mit einer sehr merkwürdigen Wechselwirkung zwischen den Aetherschwingungen und den chemischen Kräften zu tun hat, welche das höchste Interesse verdient. Die Aufzählung und Beschreibung der einzelnen hierhergehörigen Erscheinungen würde zu viel Raum in Anspruch nehmen, und es sei hierüber auf eine Anzahl Monographien<sup>1)</sup> verwiesen, die besonders in neuerer Zeit veröffentlicht worden sind. Es sei nur betont, daß sowohl Gase, z. B. Chlorknallgas, als auch Flüssigkeiten, wie z. B. Chlorwasser, welches unter dem Einflusse des Lichtes Sauerstoff entwickelt, als auch feste Körper, wie weißer Phosphor, der im Lichte in roten sich verwandelt, oder Zinnober, der im Lichte schwarz wird, auf Aetherschwingungen reagieren können; daß ferner der photochemische Prozeß sowohl in der Bildung, wie es beim Chlorknallgas der Fall ist, als auch im Zerfall einer Verbindung bestehen kann, wofür die Zersetzung des Phosphorwasserstoffs unter Ausscheidung von Phosphor ein Beispiel bildet; auch kennt man Isomerisationen im Licht, wie den Uebergang von o-Nitrobenzaldehyd in o-Nitrosobenzoesäure. Ferner hat in neuerer Zeit *T r a u t z*<sup>2)</sup> nachgewiesen, daß bisweilen das Licht verzögernd wirkt und daß bei der gleichen Reaktion (z. B. Oxydation von Pyrogallol durch Sauerstoff) die eine Lichtart (z. B. violettes Licht) verzögernd, die andere (z. B. rotes Licht) beschleunigend wirkt.

In größerem Umfange ist die Lichtempfindlichkeit organischer Verbindungen systematisch speziell von *C i a m i c i a n* und seinen Mitarbeitern untersucht worden. In einer Uebersicht über das vorhandene Material (Bulletin de la Soc. chim. III, IV, Nr. 15, p. 1) werden zunächst die Oxydationen und Reduktionen unter Einfluß des Lichtes hervorgehoben. Eine große Reihe von Körpern mit alkoholischem Hydroxyl wirken auf karbonylhaltige Substanzen ein, wobei Oxydation der Alkoholgruppe auf Kosten des Karbonylsauerstoffs eintritt. So gibt Aethylalkohol mit Chinon

<sup>1)</sup> *M. R o l o f f*, Zeitschr. physik. Chem. 26. 337 (1898); *E d e r*, Handbuch der Photochemie, Halle 1906; *W e i g e r t*, Die chemischen Wirkungen des Lichts, Stuttgart 1911, bei Enke; *P l o t n i k o w*, Photochemie, Halle 1910; *P l o t n i k o w*, Photochemische Versuchstechnik, Leipzig 1912; *B e n r a t h*, Lehrbuch der Photochemie, Heidelberg 1912 und besonders *J. P l o t n i k o w*, Lehrbuch der allg. Photochemie, Berlin 1920 (bei de Gruyter u. Co.).

<sup>2)</sup> Physik. Zeitschr. 7. 899 (1906).

Aldehyd und Hydrochinon neben Chinhydron. Besonders bemerkenswert sind die gegenseitigen inneren Oxydationen und Reduktionen an stickstoffhaltigen Körpern wie z. B. o-Nitrobenzaldehyd, der in o-Nitrosobenzoesäure übergeht. Von anderen Klassen von Reaktionen, die speziell unter dem Einfluß des Lichtes zustande kommen, gibt Ciamician dann weiter die folgenden an: Autoxydationen, Polymerisationen und Kondensationen, der Uebergang fumaroider in malenoide Formen, Hydrolysen (z. B. Aufspaltung zyklischer Ketone). Es können so vielfach Reaktionen durchgeführt werden, die im Dunklen schwierig oder überhaupt nicht einzuleiten sind. Die Versuchsdauer bei organischen Photoreaktionen läßt sich wesentlich durch Benutzung von Uransalzen als Katalysatoren abkürzen (Seeckamp, Ann. d. Chem. 122, 113 [1862] und 133, 253 [1865]; C. Neuberg, Biochemische Zeitschr. 13. 305 [1908]).

Während also einerseits die Art der Lichtwirkung beim photochemischen Prozesse je nach der Natur des belichteten Systems im Gegensatze zur gewöhnlichen Absorption, die stets zu einer Wärmeentwicklung Veranlassung gibt, die allergrößte Mannigfaltigkeit aufweist, ist sie in nicht minderem Grade wie diese von der Wellenlänge der angewandten Lichtart abhängig; wir kennen photochemische Reaktionen, die vorwiegend entweder von den ultraroten oder von den sichtbaren oder von den ultravioletten Strahlen des Spektrums ausgeübt werden, und in allen Fällen hängt die Intensität der photochemischen Wirkung im höchsten Maße von der Wellenlänge des Lichtes ab, ein Umstand, dem bei derartigen Untersuchungen die größte Aufmerksamkeit zu schenken ist.

Aus dem bisherigen Beobachtungsmaterial haben sich eine Reihe empirischer Sätze ergeben, die hier zum Teil nach Eder<sup>1)</sup> folgen mögen:

1. Licht jeder Wellenlänge, von den infraroten bis zu den ultravioletten Strahlen, ist einer photochemischen Wirkung fähig. Aber diese konzentriert sich überwiegend auf die kürzeren Wellenlängen. Vor allem ist dies bei den Metalloiden der Fall, bei deren Verbindungen untereinander fast immer das violette und blaue Licht am kräftigsten wirkt, wie z. B. auf Chlorknallgas, Salpetersäure, schweflige Säure, Jodwasserstoff usw.; doch wird Schwefelwasserstoffwasser durch rotes Licht rascher zerstört.

2. Nur solche Strahlen können wirksam sein, die vom Systeme absorbiert werden, so daß die chemische Lichtwirkung eng mit der optischen Absorption verknüpft ist (Grotthus 1817); umgekehrt aber bedingt natürlich optische Absorption durchaus nicht notwendig chemische Wirkung.

3. Nicht nur die Absorption der Lichtstrahlen durch den belichteten Körper selbst, sondern auch die Absorption beigemengter Stoffe spielt häufig eine wichtige Rolle, indem die Lichtempfindlichkeit des ersteren für jene Strahlen, welche die letzteren absorbieren, gesteigert werden kann (optische Sensibilisation). Dabei liegt das Maximum der Empfindlichkeit bei längeren Wellen als das der Absorption.

Während diese Erscheinung anfänglich nur für lichtempfindliche feste Substanzen bekannt war, hat in neuerer Zeit F. Weigert gezeigt, daß auch eine optische Sensibilisation von Gasreaktionen möglich ist (Ann. d. Physik 24. 243 [1907]). Setzt man einem Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff Chlor zu, so wird die

<sup>1)</sup> L. c. S. 28 und Beiblatt zu Wied. Ann. 4. 472 (1880).

Vereinigung ersterer beider Gase durch Strahlen, welche vom Chlor absorbiert werden, erheblich beschleunigt; das gleiche gilt für die Oxydation von schwefliger Säure durch Sauerstoff und für die katalytische Zersetzung des Ozons. Letztere Reaktion ist von F. Weigert genauer durchgearbeitet worden (Zeitschr. f. Elektrochem. 14. 591 [1908]).

4. Eine dem lichtempfindlichen Körper beigemengte Substanz, welche eines der bei der photochemischen Reaktion entstehenden Produkte (Sauerstoff, Brom, Jod usw.) bindet, befördert dadurch, daß sie die Rückbildung unmöglich macht, die Reaktionsgeschwindigkeit, was als eine Folgerung aus dem Gesetze der Massenwirkung angesehen werden kann. (Chemische Sensibilisation.)

5. Je nach der Natur des lichtempfindlichen Stoffes kann jede Lichtart oxydierend und reduzierend wirken. Zu größerer Klarheit ist man in dieser Beziehung vor allem bei den Systemen gekommen, in denen es sich, ähnlich wie dies bei den schon erwähnten Arbeiten von Ciamician der Fall ist, um gegenseitige Oxydationen und Reduktionen handelt. Hier hat sich nämlich, wie C. Winter<sup>1)</sup> bemerkte, ergeben, daß bei Oxydationsreduktionsprozessen durchgehends der oxydable Stoff der eigentlich lichtempfindliche Bestandteil ist. Dies läßt sich mit Hilfe des unter 2. erwähnten Satzes von Grotthus zeigen. Untersucht man nämlich die Lichtempfindlichkeit der Reaktion einmal in Strahlen, die nur vom oxydierenden, das anderemal mit solchen, die nur vom reduzierenden Bestandteil absorbiert werden, so zeigt sich das Gemisch im ersteren Falle lichtunempfindlich. Dies wird besonders dann deutlich, wenn die Absorptionsgebiete beider Bestandteile sehr weit auseinander liegen, wie bei der von Byk<sup>2)</sup> untersuchten Fehling'schen Lösung, bei der nicht in den vom Kupfer absorbierten roten und gelben Strahlen, sondern nur im ultravioletten Absorptionsgebiet der Weinsäure Ausscheidung von Kupferoxydul eintritt.

In vielen Fällen besteht, wie R o l o f f (Zeitschr. physik. Chem. 13. 327 [1894]) bemerkt, die Lichtwirkung wesentlich in einem Transport von Ionenladungen (vgl. auch die S. 804 erwähnte Abhandlung des gleichen Autors). Winter sucht (l. c.) ebenfalls die überwiegende Lichtempfindlichkeit der oxydablen Körper durch eine Ablösung von Elektronen aus ihnen mit Hilfe des lichtelektrischen Effekts zu erklären

**Aktinometrie.** Die Wirkung des Lichtes auf ein chemisches System ist um so größer, je intensiver die Aetherschwingungen sind, deren Einfluß es unterliegt; in der messenden Verfolgung eines beliebigen photochemischen Prozesses besitzt man also ein Mittel zur Intensitätsbestimmung der chemisch wirksamen Strahlen. Die Apparate, welche zur Messung der photochemischen Lichtintensität konstruiert sind und sämtlich auf der Beobachtung der Veränderungen beruhen, die irgend eine lichtempfindliche Substanz unter dem Einfluß der Aetherschwingungen erfährt, nennt man A k t i n o m e t e r; da alle bisher empirisch gefundenen Gesetze der Photochemie mit ihrer Hilfe gewonnen sind, wird im folgenden die Aufzählung der wichtigsten erfolgen.

<sup>1)</sup> Zeitschr. wissensch. Photogr. 9. 229 (1911).

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 49. 680 (1904).

Vorher jedoch sei eine allgemeine Bemerkung vorausgeschickt, welche die Verwertung der Angaben eines Aktinometers zu einem Schlusse auf die Intensität des wirkenden Lichtes betrifft. Die Angaben sämtlicher Arten von Aktinometern sind durchaus individueller Natur; sie liefern in zweierlei Hinsicht nur relative Maße der Lichtintensität, weil einerseits bei Anwendung der gleichen Lichtart der in jedem speziellen Falle hervorgerufene chemische Prozeß nach Natur und Reaktionsgeschwindigkeit je nach der Beschaffenheit des der Lichtwirkung ausgesetzten Systems verschieden ist, und weil andererseits bei Anwendung von aus Strahlen verschiedener Wellenlänge zusammengesetzten Lichtarten auch die Angaben des gleichen Aktinometers keineswegs der Lichtintensität proportional gehen, indem die verschiedenen Lichtarten je nach ihrer Wellenlänge ganz verschieden wirken. Auch das Auge, dessen Reaktionsfähigkeit für Aetherschwingungen höchst wahrscheinlich auf photochemischen Prozessen beruht, welche von jenen erzeugt werden, ist ein Aktinometer individueller Natur; weder die photometrisch, noch die mittels der unten zu beschreibenden Aktinometer gemessenen Helligkeiten gehen untereinander oder mit der thermometrisch gemessenen Lichtintensität parallel, welche letztere als das absolute Maß der Strahlung anzusehen ist.

Es hat sich jedoch ergeben, daß die Angaben einer Anzahl Aktinometer wenigstens annähernd einander proportional sind; während man aus den optisch-physiologischen Wirkungen zweier Lichtquellen auch nicht annähernd einen Schluß auf ihre photochemische Wirksamkeit zu ziehen berechtigt ist, liefern z. B. das Chlorknallgas- und das Chlorsilberaktinometer wenigstens im großen und ganzen entsprechende Angaben.

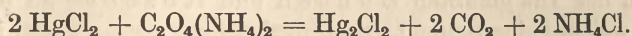
**Chlorknallgasaktinometer.** Dasselbe beruht auf der von Gay-Lussac und Thénard (1809) entdeckten Einwirkung des Lichtes auf die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff, welche bei intensivem Lichte mit einer zur Verpuffung führenden Geschwindigkeit, bei schwächerem jedoch stetig und allmählich vor sich geht; es wurde von Draper (1843) konstruiert und später von Bunsen und Roscoe<sup>1)</sup>, welche die Abnahme eines unter konstantem Drucke eingeschlossenen und über Wasser befindlichen Volumens Chlorknallgas infolge Bildung von Salzsäure und ihrer Absorption durch das Wasser messend verfolgten, in eine zu exakten Bestimmungen geeignete Form gebracht. Da jedoch das Arbeiten mit diesem Apparate ungewöhnliche Anforderungen an Geduld und Geschicklichkeit stellt, so gingen Bunsen und Roscoe später zu dem Chlorsilberaktinometer<sup>2)</sup> über, bei dem die Zeit, deren es zur Schwärzung photographischen Papiers bis zu einer bestimmten Normalfarbe bedarf, als Maß der Lichtintensität dient.

**Quecksilberoxalataktinometer.** Eine Lösung von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat hält sich im Dunkeln beliebig

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 96. 96 u. 373; 100. 43 u. 481; 101. 255; 108. 193 (1855—59).

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. 117. 529; 124. 353; 132. 404. Ueber die zahlreichen Modifikationen, welche dasselbe erfahren hat, um es den Bedürfnissen der praktischen Photographie anzupassen, vgl. Eder, Handbuch der Photographie I, S. 174 ff.

lange unverändert, entwickelt aber im Lichte Kohlensäure und scheidet Quecksilberchlorür aus im Sinne der Gleichung



Als Maß der Lichtintensität kann entweder die in Freiheit gesetzte Menge Kohlensäure oder die ausgefällte Menge des Quecksilberchlorürs dienen; letztere Methode gibt sehr viel genauere Resultate. Man verwendet nach Eder<sup>1)</sup> passend eine Lösung, die durch Zusammengießen von 2 Liter Wasser, in welchem 80 g Ammoniumoxalat, und von 1 Liter Wasser, in welchem 50 g Sublimat aufgelöst sind, entstanden ist und in einem Becherglas von etwa 100 ccm Inhalt sich befindet, welches, allseitig luftdicht verschlossen, nur in seinem Deckel eine Oeffnung enthält. Da während der Belichtung sich die Konzentration der lichtempfindlichen Lösung ändert, so wächst die abgeschiedene Menge des Quecksilberchlorürs langsamer, als der zugeführten Lichtenergie entspricht; es muß daher eine diesbezügliche Korrektur angebracht werden, deren Betrag der von Eder mitgeteilten Tabelle entnommen werden kann. Erhöhung der Temperatur begünstigt die Wirkung des Lichtes, was bei messenden Versuchen ebenfalls zu beachten ist. Der Apparat reagiert hauptsächlich auf die ultravioletten Strahlen. Nach C. Winther<sup>2)</sup> ist die Lichtempfindlichkeit der Lösung an die Anwesenheit einer geringen Menge von Eisensalzen geknüpft.

An Stelle des Quecksilberoxalats kann in ähnlicher Weise auch oxalsaures Eisenoxyd und Uranoxyd zur Verwendung kommen.

**Elektrochemisches Aktinometer.** Taucht man zwei chlorierte oder jodierte Silberelektroden in verdünnte Schwefelsäure, so wird, wie Becquerel (1839) entdeckte, zwischen ihnen eine elektromotorische Kraft wirksam, solange man die eine Elektrode belichtet, und zwar fließt der Strom in der Lösung von dem unbelichteten zum belichteten Pol. Die an einem empfindlichen Galvanometer abgelesene Stromstärke kann zur Bestimmung der Lichtintensität dienen. Die Angaben dieses Aktinometers gehen annähernd der photometrisch gemessenen Lichtintensität parallel; besonders brauchbar ist das Aktinometer von Rigolot<sup>3)</sup>, das man sehr einfach sich aus zwei in der Bunsenflamme schwach oxydierten Kupferplatten herstellen kann, die in eine einprozentige Lösung eines Alkalihaloids eintauchen, und von denen nur eine der Wirkung des Lichts ausgesetzt wird. — Eine wichtige Erweiterung des oben beschriebenen Phänomens entdeckte F. Swensson<sup>4)</sup>, indem Salzlösungen ihre Potentialdifferenz gegen Metallelektroden ändern, auch wenn sie nur allein, nicht die Elektrode, belichtet werden.

**Photochemische Extinktion.** Da chemisch wirksames Licht offenbar eine gewisse Arbeit leistet, so schien es möglich, daß es unter sonst

<sup>1)</sup> Wiener Sitzungsber. 80 (1879); Handbuch I, S. 169.

<sup>2)</sup> Zeitschr. wissensch. Photogr. 7. 409 (1909); 8. 197, 237 (1910).

<sup>3)</sup> Journ. de Phys. [3] 6. 520 (1897).

<sup>4)</sup> Archiv foer Kemi 7. Nr. 19 und 25 (1920).

gleichen Bedingungen in höherem Grade absorbiert wird, wenn es einen chemischen Prozeß hervorruft oder beschleunigt, als wenn dies nicht der Fall ist. In der Tat glaubten B u n s e n und R o s c o e<sup>1)</sup> zu beobachten, daß Licht, welches eine Schicht von Chlorknallgas passiert hat, in höherem Grade in seiner chemischen Wirksamkeit, die durch das Chlorknallgasphotometer gemessen wurde, geschwächt wird, als wenn es die gleiche Schicht reinen Chlors durchstrahlt und so keine Gelegenheit zur Bildung von Salzsäuregas findet. Dies Phänomen, welches von hervorragendem Interesse für die Auffassungen sein würde, die man sich über den Mechanismus der chemischen Wirkungen des Lichtes bilden kann, wurde von B u n s e n und R o s c o e als „photochemische Extinktion“ bezeichnet; weitere experimentelle Untersuchungen zu dieser Frage erscheinen im höchsten Maße erwünscht, zumal neuerdings die von B u n s e n und R o s c o e aufgefundenen Erscheinungen nicht wieder beobachtet werden konnten<sup>2)</sup> und gegenwärtig als mit den neuen Auffassungen gänzlich unverträglich bezeichnet werden muß.

„Photochemische Induktion.“ Eine weitere von B u n s e n und R o s c o e betonte Tatsache ist die photochemische Induktion, worunter man die Erscheinung versteht, daß häufig das Licht anfänglich nur langsam wirkt und erst nach einiger Zeit zur vollen Wirksamkeit gelangt. So betrogen die beim Scheine einer konstant brennenden Petroleumlampe während einer Minute gebildeten Salzsäuremengen  $S$ , gemessen durch die Verschiebungen des Wasserfadens im Skalenrohr des Chlorknallgasaktinometers, bei den daneben stehenden Zeiten (Minuten):

$t$	$S$	$t$	$S$
1	0,0	7	14,6
2	1,6	8	29,2
3	0,5	9	31,1
4	0,0	10	30,4
5	0,5	11	32,4
6	2,1		

Wie man sieht, wächst anfänglich die Wirkung, um nach etwa 9 Minuten konstant zu werden; erst nach dieser Zeit ist die gebildete Salzsäuremenge dem Produkte aus Zeit und Lichtintensität proportional und das Aktinometer demgemäß zu Messungen brauchbar. Ueberläßt man hierauf das Aktinometer einige Zeit im Dunkeln sich selbst, so bedarf es einer neuen, jedoch kürzeren Bestrahlung, um es wieder in den Zustand überzuführen, in welchem es dem Produkt aus Lichtintensität und Insolationsdauer proportionale Angaben liefert; erst wenn der Apparat

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 101. 254 (1857).

<sup>2)</sup> Burgess und Chapman, Journ. of the Chem. Soc. London 89. 1399 (1906); vgl. auch Weigert, Zeitschr. f. Elektrochem. 1908, S. 596.

etwa eine halbe Stunde im Dunkeln stand, verschwindet der Einfluß der vorhergehenden Belichtung völlig.

Gegenwärtig kann es wohl als sicher gelten, daß es sich bei der photochemischen Induktion um eine ganz sekundäre Erscheinung handelt (s. w. u.), und speziell im obigen Falle haben, nachdem bereits Pringsheim<sup>1)</sup>, Dixon<sup>2)</sup> u. a. auf die Bildung von Zwischenverbindungen geschlossen hatten, Luther und Goldberg<sup>3)</sup> den Nachweis geführt, daß die Beimischung von Sauerstoff bei allen photochemischen Reaktionen des Chlors verzögernd wirkt, indem (vielleicht durch Bildung von ClO) zunächst der Sauerstoff verbraucht wird. Dadurch ist also die Induktion lediglich durch Verunreinigung des Chlorknallgases durch Sauerstoff bedingt. Auf den Einfluß anderer Verunreinigungen, besonders Ammoniak, weisen Burgess und Chapman (l. c.) hin.

Daß es sich übrigens wohl nicht um intermediäre Bildung von HClO oder ClO<sub>2</sub> handeln kann, deuten die Versuche von Mellor<sup>4)</sup> an, der ohne Erfolg versuchte, durch Beimengung dieser Stoffe die Induktionsperiode abzukürzen.

In den bekannten Tatsachen, daß schwach vorbelichtete photographische Platten in einen Zustand größerer Empfindlichkeit gebracht und daß im Einklange hiermit andererseits unterexponierte Platten durch schwache Nachbelichtung gekräftigt werden können, hat man aller Wahrscheinlichkeit nach der photochemischen Induktion des Chlorknallgases analoge Vorgänge zu erblicken; beide Erscheinungen sind nämlich dahin zu deuten, daß auch die photographische Lichtwirkung in den ersten Augenblicken der Bestrahlung relativ langsam erfolgt und daß es einiger Zeit bedarf, ehe der Zustand maximaler Empfindlichkeit erreicht ist<sup>5)</sup>. Auch die Abscheidung von Kalomel im Ederschen Photometer erleidet eine anfängliche Verzögerung; der Grund dieser photochemischen Induktion ist jedoch, wie Eder nachwies, ebenfalls ganz sekundärer Natur; es muß erst Kalomel bis zur Sättigung gebildet werden, ehe es zur Abscheidung gelangen kann.

**Die latente Lichtwirkung der Silbersalze<sup>6)</sup>.** Von hohem theoretischem und praktischem Interesse ist die sogenannte „latente Lichtwirkung“ der Silbersalze, welche zwar im einzelnen noch vielfach rätselhaftes bietet, in der Photographie jedoch seit langem praktische Anwendung gefunden hat. Sämtliche photographischen Methoden, vom Positivverfahren Daguerres bis zum Kollodiumemulsions- und

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 32. 384 (1887).

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 42. 318 (1903).

<sup>3)</sup> Ibid. 56. 43 (1906).

<sup>4)</sup> Trans. chem. soc. 81. 1292 (1902).

<sup>5)</sup> Vgl. hierzu die Untersuchungen von Abney, Eders Jahrbuch 1895, S. 123 u. 149; ferner Englisch, Arch. wiss. Phot. 1. 117 (1899).

<sup>6)</sup> Vgl. zu diesem Abschnitt besonders die sehr anregend geschriebene Monographie „Chem. Vorgänge in der Photographie“ von R. Luther (Halle a. S., bei Knapp, 1899); ferner Benrath l. c. S. 138—148, sowie die Lehrbücher der Photographie von Eder (Halle 1906) und H. W. Vogel (Berlin 1878, Ergänzung 1883).



dem gegenwärtig fast ausschließlich angewandten Gelatinetrockenplattenverfahren, beruhen nämlich darauf, daß man das Licht nicht bis zur Erzeugung eines sichtbaren Bildes wirken läßt, sondern den Prozeß weit früher abbricht und das Bild durch geeignete Behandlung der Platte im Dunkeln „entwickelt“ oder „hervorruft“; die photographische Lichtwirkung besteht also nicht in einer merklichen stofflichen Veränderung der exponierten Platte, sondern sie erstreckt sich wesentlich nur darauf, daß die vom Lichte mehr oder weniger getroffenen Stellen der Platte bei nachfolgender Behandlung der letzteren mit entsprechend größerer oder geringerer Geschwindigkeit reagieren. Indem die Einwirkung des „Entwicklers“ oder „Hervorrufers“ sichtbare Veränderungen erzeugt, erscheint ein Bild, und neben der richtigen Wahl der Expositionszeit besteht die Hauptkunst des Photographen darin, im richtigen Augenblick den Prozeß der Entwicklung zu unterbrechen. Um das Bild haltbar zu machen, muß natürlich die vom Entwickler noch nicht affizierte lichtempfindliche Substanz beseitigt werden (Fixierung); man bedient sich hierzu gewöhnlich geeigneter Lösungsmittel, durch welche man das unzersetzte Silbersalz entfernt.

Man unterscheidet zwischen der physikalischen und chemischen Entwicklung; erstere gelangt z. B. bei der Daguerreotypie zur Anwendung, welche darauf beruht, daß Quecksilberdampf sich am schnellsten auf denjenigen Stellen einer schwach oberflächlich jodierten Silberplatte niederschlägt, welche vom Lichte getroffen sind. Ebenso entsteht beim Kollodiumprozeß das Bild, indem sich Silber aus einer silberhaltigen Flüssigkeit durch reduzierende Zusätze dort abscheidet, wo Belichtung stattgefunden hat. Die chemische Entwicklung wird z. B. bei dem modernen Negativprozeß angewandt, woselbst eine mit Bromsilber imprägnierte Gelatineschicht belichtet und hierauf mit einer reduzierenden Substanz (wässrige Lösung von Kaliumferrooxalat oder von Alkalisalzen von Amido- oder Polyphenolen, wie Hydrochinon, Pyrogallol, p-Amidophenol usw.) behandelt wird; hier wird das in der Platte enthaltene Silberhaloidsalz zu Silber reduziert, und zwar zuerst an den belichteten Stellen der Schicht. Der Unterschied beider Entwicklungsarten ist im Grunde ein rein äußerlicher, da offenbar in allen Fällen die Abscheidung des durch Entwicklung erzeugten festen Körpers (Quecksilber, Silber) an den Stellen beschleunigt erfolgt, wo das Lichtreaktionsprodukt vorhanden ist, und zwar bei nicht zu intensiver Belichtung annähernd proportional der Menge dieses Reaktionsprodukts<sup>1)</sup>. Nur wird das silberausscheidende Material bei der „chemischen“ Entwicklung der photographischen Schicht entnommen, bei der „physikalischen“ von außen eingeführt.

Ueber die chemische Natur der latenten Lichtwirkung sind sehr viele Vermutungen geäußert worden. Daß die Veränderung der Silberhaloide durch Licht eine Reduktion unter Bildung von freiem Halogen ist, unterlag von vornherein keinem Zweifel; dagegen bot die Ermitt-

<sup>1)</sup> A b e g g, Arch. wiss. Phot. 1. 109 (1899).

lung der Natur des Reduktionsprodukts große Schwierigkeiten. Eine direkte chemische Untersuchung und Isolierung der lichtreduzierten Substanz, des sogenannten Photochlorids, ist wegen der minimalen Mengen, welche eine selbst stark belichtete photographische Platte enthält, weder erfolgreich gewesen, noch Erfolg versprechend.

Bei den unter gewöhnlichen Verhältnissen stattfindenden Belichtungen von Halogensilber ist die photochemische Reaktion insofern unbestimmt, als das freiwerdende Halogen ein zufälliges, von der Dicke, dem Diffusionswiderstand, Feuchtigkeitsgehalt und vor allem der chemischen Natur der Schicht abhängiges Potential besitzt. *L u t h e r*<sup>1)</sup> hat nun zunächst nachgewiesen, daß jeder Belichtungsintensität bei genügend langer Einwirkung ein wohldefinierter, von beiden Seiten erreichbarer Gleichgewichtszustand entspricht, der neben den festen Phasen des unveränderten und des reduzierten Silberhaloids ein ganz bestimmtes, mit der Belichtung steigendes Halogenpotential aufweist. Dadurch ist bewiesen, daß die Lichtwirkung auf Halogensilber ein umkehrbarer Vorgang ist.

Was die Natur des Reaktionsproduktes betrifft, so handelte es sich vor allem um den Beweis oder die Widerlegung der Vermutung, daß darin ein bestimmtes Silbersubchlorid der Formel  $Ag_2Cl$  existiere. Potentialmessungen an Silberelektroden, die mit Photochlorid von verschiedenem Silbergehalt bedeckt waren, ergaben im Verein mit Löslichkeitsbestimmungen des Photochlorids, daß hier wahrscheinlich feste Lösungen von Ag in  $AgCl$  vorliegen, ohne daß man die Existenz von  $Ag_2Cl$  anzunehmen berechtigt wäre. Nach *R e i n d e r s*<sup>2)</sup> handelt es sich dabei aber nicht um eine eigentliche Lösung; sondern das Silber ist auf dem Chlorsilber adsorbiert (siehe oben S. 570). Hiernach erscheint auch der erhebliche Einfluß verständlich, den das kolloidale Bindemittel der üblichen photographischen Platten, wie Kollodium, Gelatine, Eiweiß usw., auf die Natur des Reduktionsproduktes ausübt. Denn die Gegenwart von Kolloiden spielt infolge ihrer großen Oberfläche bei allen Adsorptionserscheinungen eine maßgebende Rolle. — Eine verschiedenartige Wirkung natürlichen und polarisierten Lichtes auf die photographische Platte hat kürzlich *F. W e i g e r t* entdeckt (*Verhandl. D. physik. Ges.* 21. 479, 623 [1919]; *Zeitschr. f. Elektrochem.* 26. 357 [1920]).

Ueber den Vorgang der Entwicklung hat man sich schon seit langer Zeit folgende Vorstellung gebildet. An den belichteten Stellen der Platte werden, wie soeben angeführt, kleine Teilchen von metallischem Silber durch Reduktion ausgeschieden und zwar in um so größerer Dichte, je intensiver die Belichtung an dem betreffenden Punkt war, aber immer in so geringer Menge, daß an der Platte äußerlich keine Veränderung wahrzunehmen ist. Bringt man die Platte in den Entwickler, so wirken diese unsichtbaren Silberteilchen als Keime für die Silberabscheidung, genau ebenso wie kleine Kristalle die Abscheidung aus einer übersättigten Lösung einleiten. Je dichter die unsichtbaren Silberteilchen an einer Stelle beisammen liegen, um so dichter wird dann auch das bei der Entwicklung sich sichtbar abscheidende Silber.

Ueber die chemische Theorie der gewöhnlichen photographischen Präparate, welche das Silberhaloid in verschiedene Bindemittel eingelagert enthalten, sind noch verhältnismäßig viele Unsicherheiten vorhanden,

<sup>1)</sup> *L u t h e r*, *Zeitschr. physik. Chem.* 30. 628 (1899) und *Arch. wiss. Phot.* 2. 35. 59 (1900).

<sup>2)</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 77. 213, 356, 677 (1911).

obwohl bereits wichtige Beiträge zur Aufklärung von Luggin<sup>1)</sup> geliefert sind. —

Sehr merkwürdig ist ferner die Entdeckung von H. W. Vogel (1878), wonach die photographischen Platten durch Beimengung geringer Mengen organischer Farbstoffe empfindlicher gemacht werden können (optische Sensibilisierung) und zwar häufig für die Lichtsorten, welche der Farbstoff absorbiert; man kann sich so nach Belieben z. B. rot- und gelbempfindliche Platten herstellen. Eine eingehende diesbezügliche Untersuchung von E. Vogel<sup>2)</sup> hat zu dem Resultate geführt, daß von den Eosinfarbstoffen Erythrosin und Dijodfluorescein am besten wirken, und daß im allgemeinen diejenigen Farbstoffe am besten sensibilisieren, welche selber am lichtempfindlichsten sind. Auffallenderweise wächst die sensibilisierende Wirkung mit Abnahme der Fluoreszenz.

**Wirkung stiller Entladungen.** Sehr viele Gasgemische unterliegen bei der Einwirkung rasch wechselnder Elektrisierungen, der sogenannten „stillen Entladungen“, einer chemischen Einwirkung; so wird Ammoniak weitgehend in Stickstoff und Wasserstoff gespalten, Ammoniumnitrit aus Stickstoff und Wasserdampf gebildet, Acetylen polymerisiert usw.<sup>3)</sup>.

Die bekannteste dieser Erscheinungen ist die Ozonisierung des Sauerstoffs, die in neuerer Zeit eingehend von Warburg<sup>4)</sup> untersucht wurde. Insbesondere wurde gezeigt, daß einer gegebenen Art und Stärke der stillen Entladung ein bestimmter Ozongehalt entspricht, und daß dies Gleichgewicht von beiden Seiten her erreicht wird. Daß es sich nicht etwa um eine durch den Verschiebungsstrom erzeugte Elektrolyse handelt, konnte dadurch sicher nachgewiesen werden, daß bis 1000mal mehr Ozon gebildet werden kann, als der hindurchgeschickten Elektrizitätsmenge entspricht.

Wahrscheinlich ist die Wirkung der stillen Entladung zusammengesetzten Charakters; sicherlich ist sie, wie Warburg in dem speziellen Falle der Ozonbildung zeigte, zum Teil photochemischer Natur, indem eine chemisch überaus wirksame ultraviolette Strahlung durch die stille Entladung im Gase erzeugt wird, aber außerdem spielen höchstwahrscheinlich „kathodochemische Wirkungen“ mit, indem ähnlich, wie die Kathodenstrahlen viele Reaktionen hervorzurufen imstande sind, so auch bei der stillen Entladung durch den Stoß der Elektronen oder Luftionen chemische Wirkungen ausgelöst oder neu erzeugt werden. Die durch die Wirkung starker Radiumpräparate hervorgerufenen Zersetzungen dürften übrigens in die gleiche Kategorie chemischer Wir-

1) Zeitschr. phys. Chem. 14. 385 (1894); 23. 577 (1897).

2) Wied. Ann. 43. 449 (1891).

3) Berthelot, Compt. rend. 131. 772 (1900).

4) Ann. d. Phys. 9. 781 (1902); 13. 464 (1904).

kungen fallen, deren weitere Untersuchung ganz neue Gebiete chemischer Energiewandlungen erschließen dürfte.<sup>1)</sup>

Wie J. Franck und G. Hertz (vgl. die zusammenfassende Darstellung Physik. Zeitschr. 20. 132 [1919]) zeigten, können durch Elektronenstoß, falls die lebendige Kraft des Elektrons größer als das entsprechende  $h\nu$  (S. 201) ist, die verschiedenen Modifikationen der Atome, welche die Behrschen Betrachtungen vorherrschen lassen, erzeugt werden; ihre Bildung ließ sich durch die entsprechenden Fluoreszenzspektron nachweisen. — Geht man von der in dem vorliegenden Werke überall vertretenen Auffassung aus, daß es sich bei diesen Prozessen um „Nullpunktreaktionen“ handelt, so ergibt sich dies Resultat ohne Verwendung der Quantentheorie als eine rein thermodynamische Folgerung. — Allgemein muß durch Ionenstoß jeder chemische Prozeß möglich sein, falls die lebendige Kraft des elektrostatisch beschleunigten Ions (oder Elektrons) größer ist als die auf ein einzelnes Molekül bezogene Dissoziations- oder Umwandlungswärme der betreffenden Reaktion.

**Allgemeine Gesetze der photochemischen Wirkung.** Da zwischen den sichtbaren, den chemisch wirksamen und auch den Strahlen sehr großer Wellenlänge, welche durch elektrische Erschütterungen im Aether erzeugt werden können, keine anderen wesentlichen Unterschiede bestehen als eben die Verschiedenheiten der Wellenlänge, und da sie sämtlich als durch die Fortpflanzung von im Lichtäther erzeugten Störungen hervorgerufen angesehen werden müssen, so kann von vornherein darüber kein Zweifel sein, daß man die chemisch wirksamen Strahlen wie alle anderen brechen, reflektieren und polarisieren kann, daß ihre Intensität mit der Entfernung von ihrem Entstehungspunkte (Lichtquelle) dem reziproken Wert des Quadrates dieser Entfernung proportional abnimmt, daß, wenn man in den Gang der Strahlen eine absorbierende Substanz einschaltet, ihre photochemische Wirkung nach den gleichen Gesetzen geschwächt wird wie ihre optische usw. In der Tat hat die Prüfung dieser Gesetze die erwarteten Resultate gegeben<sup>2)</sup>.

Eine reichhaltige Erfahrung ferner hat zu dem Ergebnis geführt, daß bei Belichtung eines photochemischen Systems die Wirkung nur durch die Menge des auffallenden Lichtes bedingt wird<sup>3)</sup> und davon unabhängig ist, in welcher Zeit die gleiche Anzahl gleichartiger Schwingungen dem Systeme zugeführt wird. Man spricht diesen Satz gewöhnlich dahin aus, daß bei Anwendung gleichartigen Lichtes die photochemische Wirkung nur von dem Produkte aus Intensität und Belichtungsdauer abhängig ist.

So konnten Bunsen und Roscoe<sup>4)</sup> auf das schärfste nachweisen, daß die Zeit, deren es zur Erzeugung der Normalfärbung ihres lichtempfindlichen Papiers bedurfte, der Anzahl Lichtwellen proportional war, welche das Papier in der Sekunde trafen, und durch Veränderung

<sup>1)</sup> Vgl. darüber die zusammenfassende Darstellung bei E. Warburg, Jahrbuch der Radioaktivität 6. 181 (1912), ferner E. H. Riesenfeld, Naturf. Ges. Freiburg i. B. 20. (1913).

<sup>2)</sup> Vgl. insbesondere die Untersuchungen von Bunsen und Roscoe.

<sup>3)</sup> Die S. 809 besprochenen Erscheinungen der photochemischen Induktion bilden höchstwahrscheinlich nur eine scheinbare Ausnahme.

<sup>4)</sup> Pogg. Ann. 117. 536 (1862).

des Querschnittes der Oeffnung, durch welche Sonnenlicht eintrat, in genau bekannter Weise variiert wurde; den entsprechenden Nachweis konnte Goldber<sup>1)</sup> für die Oxydation von Chinin durch Chromsäure führen. — Eine empirische Formel für die Änderung der Schwärzung photographischer Platten mit der Belichtung gab Schwarzschild<sup>2)</sup>.

**Chemilumineszenz.** Schon lange ist bekannt, daß manche chemische oder physiko-chemische Prozesse von einer Lichtemission begleitet sind, welche viel größer ist, als der Temperatur des Systems entspricht, und daher auch nicht dem Kirchhoffschen Gesetze gehorcht. So treten beim Auskristallisieren von Kaliumsulfat und vielen anderen Stoffen Lichtfünkchen auf, Phosphor leuchtet bei der langsamen Oxydation, ebenso zahlreiche organische Substanzen bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln. Besonders schön und zur Vorführung in der Vorlesung geeignet ist die Lumineszenzerscheinung, die bei gleichzeitiger Oxydation von Pyrogallol und Formaldehyd durch Wasserstoffsuperoxyd stattfindet<sup>3)</sup>.

Erst in neuester Zeit wurde diese Erscheinung systematisch untersucht und dabei der Nachweis geführt, daß sie sehr allgemeinen Charakters ist; in einer eingehenden Studie von Trautz<sup>4)</sup> nämlich findet sich eine Zusammenstellung des gesamten bisherigen Beobachtungsmaterials, sowie auch die Beschreibung zahlreicher neuer lumineszierender Reaktionen. Sehr bemerkenswert ist der Nachweis, daß zwischen der Intensität des ausgestrahlten Lichtes und der Reaktionsgeschwindigkeit Proportionalität besteht, und es erwiesen sich daher viele Reaktionen als mit deutlicher Leuchterscheinung verbunden, wenn man nur für hinreichend große Reaktionsgeschwindigkeit Sorge trug.

In theoretischer Hinsicht erscheint besonders wichtig der in vielen Fällen geführte Nachweis, daß lichtempfindliche Reaktionen diejenigen Lichtwellen ausstrahlen, gegen welche sie selber lichtempfindlich sind.

**Theorie der photochemischen Wirkung.** Ueber den Mechanismus, vermöge dessen die Energie der Schwingungen des Lichtäthers zur Leistung chemischer Arbeit verwendet wird, konnten früher nur Vermutungen geäußert werden, wenn auch in Anbetracht des Umstandes, daß im Sinne der neueren Anschauungen die Lichtschwingungen durch elektrische Erschütterungen erzeugt werden, die Annahme nahe lag, daß man es bei der chemischen Wirkung des Lichts mit Erscheinungen zu tun hat, welche denen der Bildung und Zersetzung chemischer Verbindungen unter dem Einflusse des galvanischen Stromes nicht allzu ferne

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 41. 1 (1902).

<sup>2)</sup> Vgl. Eders ausführliches Handbuch der Photographie, 5. Aufl., Bd. III, S. 228.

<sup>3)</sup> Trautz, Zeitschr. f. Elektrochem. 593 (1904).

<sup>4)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 53. 1 (1905); Jahrbuch der Radioaktivität 4. Heft 2 (1907.)

stehen. Wichtig in dieser Beziehung war der von O. Wiener<sup>1)</sup> erbrachte Nachweis, daß bei der Einwirkung stehender Lichtwellen auf Chlor-silberkollodium es ausschließlich der elektrische und nicht der magnetische Vektor im Lichte ist, welcher den photochemischen Prozeß veranlaßt.

Auch die Prinzipien liegen nahe, welche die formale mathematische Beschreibung des Reaktionsverlaufes im Lichte ermöglichen und die sich gerade in den wichtigsten Fällen erheblich von den im Dunkeln gültigen unterscheiden. Um hier zu einer brauchbaren Formulierung zu gelangen, muß man zunächst zwei Arten von Lichtwirkung auseinanderhalten. Bei den sogenannten katalytischen Photoreaktionen, wie beispielsweise der von M. Bodenstein<sup>2)</sup> eingehend untersuchten Zersetzung des Jodwasserstoffs, wird durch das Licht eine Reaktion nur beschleunigt, die, wenngleich mit geringerer Geschwindigkeit resp. erst bei höherer Temperatur, auch im Dunkeln vor sich geht; das Licht wirkt hier nur auslösend. Bei der zweiten Art von Prozessen hingegen, den reversiblen, wird durch das Licht ein bestehender Gleichgewichtszustand verschoben und somit eine Arbeit gegen die chemischen Kräfte geleistet. Häufig, wie bei der gegenseitigen Umwandlung von Sauerstoff und Ozon<sup>3)</sup> überlagern sich beide Arten von Effekten, indem einerseits durch Strahlen gewisser Wellenlänge Sauerstoff unter Arbeitsleistung in Ozon verwandelt wird, andererseits aber auch gleichzeitig Licht anderer Schwingungszahl das entstandene Ozon im Sinne der chemischen Kräfte wieder in Sauerstoff überführt<sup>4)</sup>. In der Nähe einer Quecksilberdampflampe aus Quarzglas, die ungemein reich an ultravioletten Strahlen ist, stellt sich nach Regener<sup>5)</sup> schließlich ein nach der Seite merklicher Ozonbildung verschobenes Gleichgewicht ein, während die bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln beständige Menge unmeßbar klein ist. Ein weiterer Fall der Verschiebung eines Gleichgewichts durch Licht, der ganz frei von katalytischen Störungen ist, wurde von Luther und Weigert<sup>6)</sup> aufgefunden. Anthrazen verwandelt sich unter dem Einflusse des Lichtes in ein bimolekulares Dianthrazen, welches bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, bei ungefähr 160° aber mit meßbarer Geschwindigkeit im Dunkeln sich merklich vollständig in Anthrazen zurückverwandelt. Umkehrbare Licht-

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 40. 203 (1890).

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 22. 23 (1897).

<sup>3)</sup> Von anderen Gasgleichgewichten seien erwähnt:  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$  (Coehn und Becker, Zeitschr. physik. Chem. 70. 85 [1909]);  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$  (Thiele, Zeitschr. angew. Chem. 22. 2472 [1909]);  $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{HCl}$  (Coehn und Wassiljewa, Ber. deutsch. chem. Ges. 42. 3183 [1909]);  $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$  (Weigert, Wied. Ann. 24. 55 [1907]; Coehn und Becker, Berichte deutsch. chem. Ges. 43. 130 [1910]). — Uebrigens sind derartige „photochemische Gleichgewichte“ offenbar sekundärer Natur, indem daselbst ganz verschiedenartige Vorgänge, photochemische Prozesse einerseits und Dunkelreaktionen andererseits, in Konkurrenz treten oder indem sich ganz verschiedenartige Lichtreaktionen überlagern.

<sup>4)</sup> E. v. Bahr, Ann. d. Phys. [4] 33. 598 (1910).

<sup>5)</sup> Ann. d. Phys. 20. 1033 (1906).

<sup>6)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 51. 297; 53. 385 (1905).

wirkungen bei der Umwandlung fester Stoffe haben W. M a r c k w a l d<sup>1)</sup> und H. S t o b b e<sup>2)</sup> beschrieben.

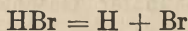
Völlig neue Gesichtspunkte für die hier zu behandelnden Vorgänge hat erst die Entwicklung der Quantentheorie erbracht. Wie E i n s t e i n<sup>3)</sup> hervorhob, würde im Sinne dieser Theorie die Auffassung naheliegen, daß pro absorbiertem Energiequantum  $h\nu$  ein Molekül photochemisch zersetzt wird. Bezeichnen wir daher die absorbierte Wärmemenge mit  $Q$ , so würde

$$N = \frac{Q}{h\nu}$$

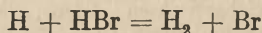
die Zahl der zerlegten Moleküle sein.  $Q$  ist durch Messung der Lichtabsorption einer direkten Bestimmung zugänglich und da  $\nu$ , die Schwingungszahl des absorbierten Lichtes, ebenfalls meßbar ist, so wird durch obige Formel der photochemische Effekt eindeutig quantitativ gegeben.

Die Benutzung obiger Formel stieß anfänglich auf große Schwierigkeiten; abgesehen davon, daß es in jedem Falle unsicher bleibt, welche Molekülsplaltung als primäre Lichtreaktion anzunehmen ist, zeigten sich in verschiedenen Fällen größere Abweichungen zwischen Rechnung und Versuch, als der oben erwähnten prinzipiellen Unsicherheit entspricht. Oft war der beobachtete photochemische Umsatz viel kleiner, in anderen Fällen, wie z. B. gerade bei der am meisten untersuchten Chlorknallgasreaktion, etwa millionenmal größer, als es das obige sogenannte „photochemische Äquivalentgesetz“ verlangt<sup>4)</sup>. Die Theorie ließ hier also völlig im Stich; lediglich kritische Experimentaluntersuchungen konnten auch hier erst zu wirklich gesicherten Resultaten führen.

Diese Aufgabe wurde zunächst von E. W a r b u r g (seit 1911) in Angriff genommen<sup>5)</sup> und zu einem guten Teile gelöst. Mit besonders glücklichem Griff behandelte W a r b u r g einfache Fälle, wie die photochemische Spaltung von BrH oder JH; hier zeigte sich, daß pro aufgenommenes Energiequantum  $h\nu$  zwei Moleküle BrH oder JH gespalten wurden, wie die Bestimmung des in Freiheit gesetzten Halogens ergab. Wenn man aber annimmt, daß primär durch das Licht die Spaltung



erfolgt, so läßt sich unter Benutzung der S. 800 entwickelten Näherungsformel leicht nachweisen, daß naszierender Wasserstoff durch eine sekundäre Dunkelreaktion im Sinne der Gleichung



noch ein zweites Bromatom in Freiheit setzen muß. Natürlich findet als zweite Dunkelreaktion dann noch der Vorgang

<sup>1)</sup> Zeitschr. phys. Chem. 30. 140 (1899).

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. 359. 1 (1908).

<sup>3)</sup> Ann. d. Physik 37. 832 (1912).

<sup>4)</sup> Vgl. darüber die kritischen Bemerkungen B o d e n s t e i n s, Zeitschr. f. Elektrochem. 19. 836 (1913).

<sup>5)</sup> Eine Zusammenfassung gab W a r b u r g, Zeitschr. f. Elektrochem. 26. 54 (1920).

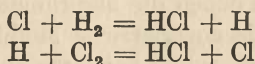


statt. So wurde in diesem Falle und ganz analog im Falle des Jodwasserstoffs das photochemische Aequivalentgesetz exakt bestätigt, freilich nur durch Einführung der obigen, allerdings kaum zweifelhaften sekundären Dunkelreaktionen.

In andern Fällen, wie z. B. bei der Zersetzung des Ammoniaks durch ultraviolettes Licht, war die photochemische Ausbeute erheblich kleiner; hier läßt sich aber leicht nachweisen, daß das aufgenommene Energiequantum  $h\nu$  ebenfalls viel kleiner ist als die Dissoziationswärme des Moleküls; hier versagt also auch das photochemische Aequivalentgesetz in seiner ursprünglichen Fassung. Auch in Fällen, in denen das aufgenommene Energiequantum an sich ausreichend wäre, ergab sich die Ausbeute viel zu klein, wo es sich um Reaktionen in wässrigen Lösungen handelte.

Auf Grund dieser Versuche modifizierte Warburg das Aequivalentgesetz in folgender Weise. Der primäre Vorgang besteht z. B. bei der Zersetzung des Bromwasserstoffs nicht in der Spaltung in die beiden Atome — schon der Umstand übrigens, daß bei der Bildung des Bromwasserstoffs aus naszierendem Wasserstoff und Brom nicht umgekehrt pro gebildetes Molekül das Energiequantum  $h\nu$  ausgestrahlt wird, spricht gegen diese Annahme —, sondern lediglich in der Aufnahme eines Energiequantums seitens des unzersetzten Moleküls. Da z. B. in wässrigen Lösungen durch zahlreiche Zusammenstöße mit anderen Molekülen das aktivierte Molekül sein Quantum wieder verlieren kann, wird die mangelnde Ausbeute in solchen Fällen leicht verständlich, während anderseits in den Fällen, in denen das aufgenommene Quantum zur Dissoziation nicht ausreicht, beim Zusammenstoß mit gleichartigen nichtaktivierten Molekülen eine Dissoziation möglich erscheint.

Unerklärt blieb zunächst noch das Vorkommen viel zu großer Ausbeuten, wie sie beim Chlorknallgas vorhanden sind. Hier wurde vom Verfasser<sup>1)</sup> folgende Vorstellung entwickelt. Es sei auch hier zunächst angenommen, daß durch das Licht aus  $\text{Cl}_2$ -Molekülen Cl-Atome gebildet werden. Dann müssen, wie die Anwendung meiner Näherungsformel lehrt, d. h. mittels der von Warburg zuerst benutzten Schlußweise, folgende Dunkelreaktionen stattfinden:



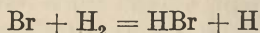
Die obigen „Kettenreaktionen“ werden solange sich abspielen, bis durch geringe Verunreinigungen oder auch durch direkte Vereinigung der freien Atome zu  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$  die obigen beiden Reaktionen zum Stillstande gelangen. Diese Auffassung erklärt nicht nur die ganz ungeheuer hohe photochemische Ausbeute, d. h. die starke Abweichung vom Aequivalentgesetz, sondern auch den schon von Bunsen und Roscoe beobachteten außerordentlich großen hemmenden Einfluß von Verun-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 24. 335 (1918).



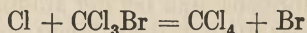
reinigungen auf die Lichtempfindlichkeit des Chlorknallgases; denn jede Verunreinigung muß in diesem Sinne wirken, die freie Wasserstoff- oder freie Chloratome wegfängt.

Die Anwendung der Nahrungsformel S. 800 lehrt ferner, daß die Reaktion



nicht merklich stattfinden kann. Demgemäß ist auch (bei gewöhnlicher Temperatur) ein Gemenge von Wasserstoff und Bromdampf, verglichen mit Chlorknallgas, so gut wie unempfindlich gegen Belichtung<sup>1)</sup>.

Hingegen muß sowohl Chlor wie Brom quantitativ nach dem photochemischen Aequivalentgesetz reagieren, wenn man einen geeigneten „Akzeptor“ hinzufügt, d. h. einen Stoff, der die gebildeten freien Halogenatome ohne störende Nebenreaktion addiert. Dies konnte L. Pusch in der Tat bestätigen, als geeignete Kohlenwasserstoffe dem Bromdampfe beigemischt wurden und auch für Chloratome entdeckte W. Noddack<sup>2)</sup> einen vortrefflichen Akzeptor in Gestalt von Trichlorbrommethan:



Im Dunkeln findet bei dieser interessanten Reaktion keine merkliche Einwirkung statt; im Lichte entsprach die gebildete Brommenge bis auf die Beobachtungsfehler dem photochemischen Aequivalentgesetze. Da im flüssigen Akzeptor gelöstes Chlor zur Einwirkung gelangte, wurde zugleich zum erstenmal das Gesetz in Lösungen verifiziert.

Trotz der oben erwähnten mannigfachen Bestätigungen der Quantentheorie auch auf diesem Gebiete muß man sich darüber klar sein, daß die Anwendungen im einzelnen noch vielfach recht hypothetisch sind. Die größte Wahrscheinlichkeit hat zurzeit wohl aber die Annahme Warburgs, daß der primäre Vorgang in der Aufnahme eines Energiequantums besteht, etwa in der Weise, daß bei komplizierteren Molekülen ein oder mehrere Elektronen (zuweilen vielleicht auch Atomkerne) von inneren in äußere Ringe springen<sup>3)</sup>. Es verwandelt sich also belichtetes Chlor zu einem durch die Quantenformel bestimmten Bruchteil primär in eine energiereichere Modifikation. Derartige Modifikationen sind nun natürlich erheblich reaktionsfähiger als die ursprünglichen Moleküle, und es kann so zu Dunkelreaktionen kommen, zu denen die ursprünglichen Moleküle unfähig waren. Es kann aber auch die energiereiche Modifikation sich im Sinne der S. 800 entwickelten Formel, zumal bei ihrer außerordentlich geringen Konzentration, weitgehend dissoziieren, so daß also im belichteten Chlor auch stets eine gewisse Konzentration von freien Chloratomen herrschen muß. Die Reaktion derartiger freier Atome oder Radikale gibt zu weiteren

<sup>1)</sup> L. Pusch, Zeitschr. f. Elektrochem. 24. 336 (1918).

<sup>2)</sup> Vgl. darüber Nernst, Physik. Zeitschr. 21. 602 (1920) und die demnächst erscheinende ausführliche Arbeit von Noddack.

<sup>3)</sup> Dieser Vorgang bedingt wahrscheinlich auch ausschließlich die gewöhnliche Lichtabsorption, die ohne photochemische Wirkung erfolgt; nur daß hier die Elektronen (oder Ionen), vermutlich meistens in zahlreichen Zwischenstufen, unter Wärmeabgabe in Form von Strahlung auf ihren ursprünglichen Platz zururckkehren.

photochemischen, d. h. durch das Licht, wenn auch indirekt, hervorgerufenen Umsetzungen Veranlassung (vgl. S. 879). — Es sei aber nochmals betont, daß sowohl die wahre Deutung des Aequivalentengesetzes, d. h. die Frage, auf welchen chemischen Vorgang es im Grunde anzuwenden ist, als auch die Natur der dem primären Vorgang folgenden Dunkelreaktionen noch weiterer experimenteller Durcharbeitung bedarf.

Der primäre Vorgang, d. h. die Aufnahme eines Energiequantums, sei es mit, sei es ohne gleichzeitige Dissoziation des Moleküls, hängt, wenigstens bei Temperaturen, die klein gegen die charakteristische Reaktion  $\beta\nu$  (vgl. S. 272) sind, nur von der Menge absorbierten Lichtes ab; er darf daher keinen Temperaturkoeffizienten besitzen. In der Tat gibt es zahlreiche photochemische Prozesse, die unabhängig von der Versuchstemperatur verlaufen<sup>1)</sup>; in anderen Fällen, in denen ein deutlicher Temperatureinfluß vorhanden ist, muß im Sinne der obigen Auffassung dieser Einfluß auf Rechnung von Dunkelreaktionen gesetzt werden. In den Gebieten, in denen das Aequivalentgesetz stimmt, ist natürlich durch das Gesetz selber der Einfluß der Temperatur ausgeschaltet. — Ferner ist es ein wichtiges Charakteristikum dieses Gesetzes, daß jeder photochemische Prozeß primär monomolekular verläuft; hiermit ist in Uebereinstimmung, wie schon längst erkannt wurde, daß der Mechanismus photochemischer Prozesse wesentlich verschieden von demjenigen der Dunkelreaktionen sein kann. Auch hier sind noch zahlreiche Einzelheiten erst durch weitere Versuche klarzustellen.

Immerhin sind die Erfolge der Quantentheorie auf dem Gebiete der Photochemie von hoher Bedeutung und eröffnen uns die Aussicht auf baldigen tieferen Einblick in das Wesen der photochemischen Prozesse. Die Wichtigkeit des auf diesem Gebiete neuerdings erreichten und die weitere Beantwortung von Fragen, die in greifbare Nähe gerückt ist, wird am besten durch den Hinweis darauf klar werden, daß fast ausschließlich photochemische Prozesse es sind, vermittels deren die Energie der Sonnenstrahlung<sup>2)</sup> als nutzbare Arbeit aufgespeichert wird und deren Produkte das Streitobjekt für die Tierwelt bilden. Der Kampf ums Dasein ist daher, wie Boltzmann<sup>3)</sup> betont, kein Kampf um die Grundstoffe — die Grundstoffe aller Organismen sind ja in Luft, Wasser und Erdboden im Ueberfluß vorhanden —, auch kein Kampf um die Energie als solche,

1) Vgl. Plotnikow, Lehrbuch S. 62 ff.

2) Um wie gewaltige wirtschaftliche Werte, die der Ausnutzung grobenteils noch harren, es sich hier handelt, hat R. Luther in einem Vortrage „Aufgaben der Photochemie“ (Leipzig 1905, bei A. Barth) dargelegt. Die Erde empfängt von der Sonne dauernd etwa 200 Billionen Pferdekräfte, während die Leistung sämtlicher Dampf- und sonstigen Motoren etwa zweimillionenmal kleiner ist. Vom obigen Energiebetrag werden nur etwa drei Millionstel photochemisch von der Pflanzenwelt ausgenutzt, der Rest verläßt die Erdkugel, ohne eine nützliche Arbeit geleistet zu haben. „Angesichts dieser enormen Energiebeträge gehört wahrlich keine Prophetengabe dazu, um ein Zeitalter der technischen Photomechanik und technischen Photochemie vorauszusagen.“

3) Der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. Vortrag, Wien, bei Gerold, 1886, S. 21. — Populäre Schriften Nr. 3 (Leipzig 1905).

die als Wärmehalt die umgebende Materie in reichlichster Menge, aber in unverwandelbarer Form erfüllt, sondern ein Kampf um die freie, zur Arbeitsleistung verfügbare Energie, die in den Produkten der Pflanzenwelt, ähnlich wie elektrische Energie in einem Akkumulator, von dem Sonnenlicht angesammelt wird. Es kann keinem Zweifel unterworfen sein, daß eine ähnlich eingehende Antwort, wie sie für die Probleme der Beziehung zwischen Wärme, elektrischer und chemischer Energie in den voranstehenden Kapiteln dieses Buches sich hat erbringen lassen, auch für die Verwandlungsfähigkeit von strahlender Energie in chemische einen Erfolg von höchster Bedeutung und einen weiteren Schritt auf dem Wege bedeutet, welcher die theoretische Chemie immer mehr befähigt, der Lehre von den stofflichen Veränderungen in der Natur, welche bisher das Interesse und die Arbeitskraft der Chemiker vorwiegend in Anspruch nahmen, eine Lehre von den Wandlungen der Energie ebenbürtig an die Seite zu stellen.

---

#### Berichtigungen.

Seite 34 Zeile 4 von oben fehlt vor **Temperaturmessung** „3.“.

„ 181 Anmerkung <sup>1)</sup> lies „Moissan“ anstatt Moisson.

„ 280 muß neben Aluminium unter *a* „27,1“ anstatt 23,1 stehen.

„ 498 fehlt in der Anmerkung „vom 3. Mai 1920“.

„ 614 muß in den Formeln (2), (4) und (5) vor dem Produkt, das den *ln* enthält, überall ein Minuszeichen stehen.

„ 667 fehlt im mathematischen Ausdruck vor dem Exponent ein Minuszeichen.

„ 750 muß in der fünften Formel die Basis unter dem Exponenten *e* anstatt *c* lauten.

## Autorenregister.

### A.

- Abel 622. 656.  
 Abegg 149. 301. 329. 430.  
     849. 872.  
 Abney 871.  
 Adams 301.  
 Adriani 700.  
 Alexandrow 486. 566.  
 Alexejew 566.  
 Allen 710.  
 Amagat 61. 63. 227. 238.  
 Ames 202.  
 Anderlini 364.  
 Andrews 61. 73. 234. 676.  
 Angeli 620.  
 Arago 380.  
 Arndt 434.  
 Arons 367.  
 Arrhenius 142. 418. 422.  
     430. 446. 496. 579. 586.  
     588. 589. 591. 596. 598.  
     613. 626. 627. 632. 635.  
     736.  
 Arzruni 184.  
 Askenasy 167.  
 Aston 317. 433. 481.  
 Auerbach 849.  
 Aulich 563.  
 Austen 175.  
 Auwers 298. 322. 363. 364.  
     365. 540.  
 Avogadro 48. 161. 180. 214.  
     311. 500. 713.
- B.**
- Babo 152.  
 Bader 583.  
 Baeyer, v. 374. 381.  
 Bahr, v. 877.  
 Baker 654. 772. 797.  
 Bakker 250.  
 Balmer 202. 205.  
 Baly 204. 395.  
 Bär 505.  
 Barker 250.
- Barlow 93.  
 Barnes 12. 13.  
 Barrell 118.  
 Bartoli 12.  
 Battelli 79. 158.  
 Baud 317.  
 Baum 656.  
 Baur 791.  
 Baynes 227.  
 Bechold 492.  
 Becke 398.  
 Becker 813. 877.  
 Beckmann 144. 158. 176.  
     298. 302. 303. 564. 304.  
     309. 410. 539. 675.  
 Becquerel 460. 473. 869.  
 Beetz 440.  
 Begeman 504.  
 Behn 59. 267. 430.  
 Behrend 558.  
 Bel, Le 322. 342.  
 Bellati 174.  
 Bemmelen, van 493. 577.  
 Bender 448. 450.  
 Bennewitz 661. 852.  
 Benrath 865. 871.  
 Bérard 52.  
 Berenyi 572.  
 Bergmann 518.  
 Bernoulli 211.  
 Berthelot 53. 158. 160. 373.  
     407. 529. 568. 676. 679.  
     732. 735. 740. 769. 770.  
     776. 779. 848. 874.  
 Berthelot, D. 50. 247. 253.  
     254. 257. 296. 314. 444.  
     646. 676.  
 Berthollet 162. 519.  
 Berzelius 40. 329. 434. 438.  
     653.  
 Bethmann 583.  
 Bijlert, van 128. 176.  
 Biltz, H. 293. 528. 550.  
 Biltz, W. 195. 444. 486. 495.  
     557. 570. 803.  
 Bingham 313.  
 Biot 386.
- Bjerrum 53. 528. 605. 613.  
     754. 761.  
 Blagden 152. 156. 573.  
 Blake 494.  
 Blanc, Le 450. 498. 611.  
     816. 848. 849. 858.  
 Bodenstein 522. 631. 645.  
     653. 657. 662. 758. 803.  
     877. 878.  
 Bodländer 88. 127. 176. 320.  
     619. 834. 861.  
 Boeris 620.  
 Born 275.  
 Bötsch 761.  
 Bogojawlensky 615. 663.  
 Boguski 658.  
 Bohr 198. 201. 206. 210.  
     273. 287. 325. 507. 807.  
     875.  
 Bois-Reymond, du 814.  
 Bokhorst 722.  
 Bolle 317.  
 Boltwood 505.  
 Boltzmann 34. 108. 211.  
     218. 220. 222. 252. 263.  
     400. 499. 712. 735. 777.  
     882.  
 Bonocault 342.  
 Borchers 194. 816.  
 Bosco 576.  
 Bose 123. 430. 713. 805.  
 Bosworth 660.  
 Boudouard 765. 781. 804.  
 Brandt 318.  
 Bragg 289. 353.  
 Braun 747. 818.  
 Braune 804. 832.  
 Bravais 89. 93.  
 Bredig 194. 303. 369. 440.  
     453. 492. 496. 583. 653.  
     654.  
 Bremer 720.  
 Breuning 852.  
 Brill 802.  
 Brillouin 239. 501.  
 Brillouin, L. 502.  
 Broek 198.

- Broensted 172. 716. 785.  
 787. 804. 830.  
 Brown 118. 223. 488. 501.  
 Brühl 309. 360. 363. 365.  
 366.  
 Bruner 158. 659.  
 Bruni 176.  
 Brunner 659. 857.  
 Brunswig 771.  
 Buchböck 441. 652.  
 Buchkremer 112.  
 Buchner 345.  
 Buckingham 453.  
 Buff 758.  
 Bugarszky 824.  
 Bullerdieck 838.  
 Bunsen 52. 79. 205. 562.  
 674. 761. 868. 875.  
 Burgeß 870.  
 Buys Ballot 396.  
 Byk 211. 394. 688. 784. 867.
- C.
- Cagniard de la Tour 73.  
 Caillietet 61. 75. 242. 312.  
 566.  
 Callendar 12. 52.  
 Cannizzaro 404.  
 Carnot 17. 24.  
 Carrara 364. 433. 440. 449.  
 Caspari 851.  
 Cassel 767.  
 Cederberg 251. 315.  
 Centnerszwer 74. 76.  
 Chaperon 142.  
 Chapin 620.  
 Chapman 219. 870.  
 Chappuis 134.  
 Chatelier, Le 53. 470. 547.  
 705. 731. 748. 766. 770.  
 802.  
 Chénéveau 451.  
 Ciamcioian 176. 865. 866.  
 Claisen 650.  
 Clapeyron 24. 257. 313.  
 Clarke 384.  
 Clausius 18. 19. 24. 29. 67.  
 72. 211. 213. 218. 229.  
 254. 257. 313. 359. 369.  
 445. 471. 499. 509. 795.  
 Clelland 461.  
 Clément 57.  
 Clement 804.  
 Coehn 494. 852. 857. 877.  
 Cohen 631. 651. 711. 755.  
 804. 830.  
 Cohn 367. 419.  
 Collan 655.  
 Constam 855.  
 Coppet 156.  
 Cornu 202.  
 Cottle 639.  
 Cotton 391. 494.
- Couper 333.  
 Crafts 72. 290. 295.  
 Crookes 505.  
 Crussard 770.  
 Curie, P. 89. 93. 400. 473.  
 Curie, M. 473. 484.  
 Czapski 823.
- D.
- Daguerre 871.  
 Dale 112. 359.  
 Dalton 38. 40. 65. 120. 159.  
 179. 562.  
 Davy 329.  
 Day 710.  
 Debieerne 474.  
 Debray 547. 549.  
 Debye 261. 276. 278. 289.  
 325. 473. 489. 790.  
 Delaroche 52.  
 Demerliac 79.  
 Desormes 57.  
 Deventer, van 151. 716.  
 723.  
 Deville 405. 407. 553. 757.  
 Dewar 254. 267. 571. 789.  
 Dhar 440.  
 Diesselhorst 715.  
 Dieterici 12. 170. 171. 251.  
 Dietz 657.  
 Dimroth 651.  
 Dixon 654. 769. 771. 773.  
 871.  
 Dobrosserdow 368.  
 Döbereiner 188.  
 Dolezalek 826. 852.  
 Donnan 640.  
 Dony-Hénault 855.  
 Dowell 391.  
 Draper 868.  
 Drucker 613.  
 Drude 96. 367. 369. 440.  
 449. 472. 497.  
 Duane 863.  
 Duclaux 493.  
 Dühring 70.  
 Dufet 97. 127.  
 Duhem 117. 123.  
 Dulong 58. 181. 267. 284.  
 366. 806.  
 Dumas 290. 293. 526.  
 Dunoyer 221.  
 Dutoit 433.
- E.
- Eder 865. 866. 868. 871.  
 Edgar 660.  
 Eggert 438. 644. 808.  
 Ehrenhaft 465.  
 Ehrlich 496.  
 Einstein 43. 44. 223. 268.  
 272. 274. 281. 310. 503.  
 878.
- Eisenlohr 361. 363. 365.  
 Elbs 622. 816. 855.  
 Ellis 494.  
 Elster 505.  
 Ende, v. 540.  
 Engelhardt 395.  
 Englisch 871.  
 Eötvös 316. 318. 434.  
 Epstein 203. 208.  
 Ericson-Auren 856.  
 Esson 519. 631.  
 Ettinghausen 473.  
 Estreicher 274.  
 Eucken 52. 219. 274. 282.  
 286.  
 Euler 431. 612. 657.  
 Ewan 170. 451.  
 Eykmann 158. 298. 364.  
 410.
- F.
- Fabinyi 298.  
 Fajans 198. 208. 375. 478.  
 480. 482.  
 Falk 767.  
 Falck 797.  
 Fanjung 747.  
 Faraday 322. 369. 412. 496.  
 814.  
 Faust 384.  
 Favre 676.  
 Fedorow 93.  
 Fels 606.  
 Ferche 81.  
 Fick 162.  
 Fink 662.  
 Fischer, E. 345. 679.  
 Fischer, F. 816.  
 Fischer, U. 805. 832.  
 Fischer, W. 81.  
 Fittig 619.  
 Flade 857.  
 Flamm 507.  
 Fletcher 507.  
 Fleury 626.  
 Flügel 301. 581.  
 Fock 127.  
 Foerster 816. 858.  
 Fourier 162.  
 Franck, J. 463. 875.  
 Frank 262.  
 Frankenheim 93.  
 Frankland 205. 333.  
 Frazer 141.  
 Fresnel 5.  
 Freudenberg 849.  
 Freundlich 493. 496. 570.  
 576.  
 Freyer 756.  
 Friederich 234.  
 Friederich, W. 289.  
 Friedländer 662.  
 Frowein 720. 731.  
 Fuchs 299. 304.

- G.**
- Gadolin 89.  
 Gahl 124.  
 Galecki 493.  
 Gannon 13.  
 Gans 401.  
 Gans, R. 623.  
 Gardner 617.  
 Garelli 176.  
 Gatin-Gruzewska 488.  
 Gattermann 712. 855.  
 Gauss, G. 86.  
 Gautier 181.  
 Gay-Lussac 291. 868.  
 Geiger 59. 477. 505.  
 Geitel 505.  
 Georgievics 535.  
 Gerassimoff 617.  
 Gernez 386. 662.  
 Gernhardt 305.  
 Ghosh 613.  
 Gibbs 28. 218. 520. 543.  
 565. 685. 736. 830.  
 Giesel 474.  
 Gladstone 112. 359. 450.  
 487.  
 Glascock 605.  
 Glaser 854.  
 Gleichen, A. 385.  
 Gockel 823.  
 Goeseus 700.  
 Goldberg 871. 876.  
 Goldschmidt, Hans 667.  
 Goldschmidt, Heinr. 322.  
 557. 643. 667.  
 Goldschmidt, R. 408.  
 Goldstein 459. 481.  
 Goodwin 844.  
 Gouy 142.  
 Graham 162. 484. 487. 490.  
 492. 676.  
 Gregor Mac 440.  
 Griffiths 13. 67.  
 Grimmes 554.  
 Gróh 705. 775.  
 Groshans 70.  
 Großmann 391.  
 Groth 184. 358. 396. 398.  
 Grotian 440.  
 Grotthus 866.  
 Grove 105.  
 Grüneisen 194. 275. 283.  
 810.  
 Grunmach 317.  
 Gubser 436.  
 Günther 274.  
 Gürtler 194. 662.  
 Guldberg 49. 246. 312. 461.  
 517. 519. 548. 615. 624.  
 646. 724.  
 Guthrie 130.  
 Guye 76. 234. 296. 312. 317.  
 379. 390.
- H.**
- Haber 740. 742. 768. 785.  
 803. 804. 816. 855. 863.  
 Hahn 765.  
 Hall 631.  
 Hallock 132.  
 Hallwachs 448.  
 Hamburger 140.  
 Handa 607.  
 Hankel 440.  
 Hansen 371.  
 Hansen, v. 855.  
 Hantzsch 340. 346. 392.  
 438. 439. 605. 650.  
 Harcourt 519. 631.  
 Harden 179.  
 Hardy 489. 493.  
 Hartley 393.  
 Hartmann 452.  
 Hausrath 302.  
 Hautefeuille 520. 761.  
 Haüy 85.  
 Hedin 140.  
 Heilborn 379.  
 Hein 76.  
 Helmholtz, H. v. 4. 11. 16.  
 28. 29. 120. 369. 445. 456.  
 493. 762. 777. 810. 818.  
 823. 825. 830. 848. 859.  
 860.  
 Helmholtz, R. v. 123. 654.  
 744.  
 Hemptinne 634.  
 Hendrixson 568. 736.  
 Henning 12. 13. 36. 52. 67.  
 285. 730.  
 Henri 657.  
 Henrich 395. 484.  
 Henrichsen 402.  
 Henry 159. 307. 561. 733.  
 Henry, L. 340. 377.  
 Henry, P. 647. 655.  
 Hertz, G. 282. 875.  
 Hertz, H. 78. 455.  
 Hertz, P. 613.  
 Herz, W. 166. 568.  
 Herzfeld 667. 808.  
 Herzog 311. 354. 489. 657.  
 Heß 672. 676.  
 Hesse 375.  
 Hessel 89.  
 Heuse 52.  
 Heusler 399.  
 Hevesy 440. 774. 775.  
 Heydweiller 439. 590. 738.  
 Heymann, H. 660.  
 Hibbert 487.  
 Hildebrand 605.  
 Hilditch 390.  
 Hilpert 402.  
 Hittorf 418. 420. 459. 846.  
 Hjelt 654.  
 Hönigschmid 480. 484.
- Hoff, van't 120. 128. 135.  
 144. 151. 153. 159. 174.  
 303. 309. 315. 334. 340.  
 342. 388. 409. 418. 515.  
 520. 541. 561. 573. 574.  
 580. 590. 598. 631. 640.  
 641. 705. 708. 716. 725.  
 732. 735. 746. 785.  
 Hofmann 291. 757.  
 Hohmann 532. 642.  
 Hoitsema 320. 610.  
 Holborn 12. 52. 285. 416.  
 730.  
 Hollemann 298.  
 Hollmann 550. 651.  
 Hollnagel 274.  
 Homfray 572.  
 Horstmann 49. 356. 520.  
 548. 549. 552. 685. 731.  
 777.  
 Hudson 648.  
 Hulett 745.
- I.**
- Innes, Mc 444.  
 Isnardi 408.  
 Isambert 550. 551. 552.
- J.**
- Jacobsen 857.  
 Jaeger, G. 223. 263. 472.  
 503.  
 Jaeger, W. 815.  
 Jahn 301. 368. 453. 676.  
 823. 825.  
 Jakowkin 570.  
 Jamin 366.  
 Jeans 35.  
 Jellet 520. 534. 596.  
 Jellinek 742.  
 Johnsen, A. 289. 713.  
 Joly 50.  
 Jones 539.  
 Jones, W. 744. 745.  
 Jordan 93.  
 Jost 741. 760.  
 Jouguet 770.  
 Joule 11. 51. 225. 252.  
 Judson 639.  
 Jürgensen 495.  
 Jungfleisch 160. 568.
- K.**
- Kahlbaum 68. 70. 179.  
 Kajander 658.  
 Kannonikoff 450.  
 Kanolt 590. 603.  
 Karman 276.  
 Karplus 613.  
 Kast 771.  
 Katz, J. R. 134. 135. 173.

- Kauffler 576.  
 Kaufmann, W. 459.  
 Kay 648.  
 Kayser 204. 206.  
 Keesom 261. 274. 278.  
 Kékulé 326. 333. 337. 404.  
 Kelvin, s. W. Thomson.  
 Kenzie 389.  
 Kerr 370.  
 Keutel 59. 215.  
 Kiliani 849.  
 Kirchhof, F. 210.  
 Kirchhoff 81. 98. 120. 122.  
 123. 205. 723. 733. 876.  
 Kistiakowsky 647.  
 Klebe 67.  
 Klemencič 499.  
 Klemensiewicz 863.  
 Klesen 650.  
 Klobukow 298.  
 Knietsch 759.  
 Knipping 289.  
 Knoblauch 67. 640. 647.  
 Knorr 650.  
 Knudsen 220. 221. 661.  
 Koch, R. 491.  
 Koelichen 637.  
 Köppe 140.  
 Kohlrausch 354. 416. 418.  
 421. 423. 427. 430. 433.  
 440. 448. 590. 599. 618.  
 732. 738. 815.  
 Kohn 617.  
 Konowalow 117. 532. 567.  
 Kopp 181. 185. 284. 355.  
 405.  
 Koref 273. 280. 787. 789.  
 832.  
 Kornfeld 623.  
 Kossel 207. 438.  
 Kremann 700.  
 Kroeker 571.  
 Kroenig 211.  
 Krüger 667. 859. 860.  
 Krumreich 860.  
 Kuenen 75. 261. 262.  
 Küster 129. 176. 308. 320.  
 439. 604. 648. 745. 855.  
 Kundt 58. 114. 216.  
 Kuntze 576.  
 Kuriloff 578. 622.  
 Kurzer 166.
- L.**
- Laar 649.  
 Lagergreen 134.  
 Landolt 7. 112. 115. 359.  
 368. 381. 385. 386. 391.  
 452. 629. 644.  
 Langen, A. 53.  
 Langen, Am. 286. 807.  
 Langer 295.  
 Langevin 399. 401. 460.  
 462. 464.
- Langmuir 408. 761.  
 Laplace 58.  
 Laue, v. 43. 287. 353.  
 Lavoisier 7.  
 Lea, Carey 194.  
 Lebedew 499.  
 Leduc 50. 290. 296.  
 Leewt 721.  
 Lehmann, O. 124. 187. 713.  
 715.  
 Leiser 370. 371.  
 Lellmann 596.  
 Lemberg 623.  
 Lemoine 521.  
 Lenard 458. 813. 863.  
 Lenssen 626.  
 Lenz 383.  
 Lerch, v. 475.  
 Lessing 848.  
 Levi 440. 449.  
 Levin 557.  
 Levy 629.  
 Lewis 763. 804. 830.  
 Ley 395.  
 Liddbury 663.  
 Liebenow 470. 851.  
 Liebermann 395.  
 Liebig 322.  
 Liebisch 86. 89. 94. 98. 105.  
 Linck 194.  
 Linde 67. 254. 495.  
 Lindemann, Ch. 810.  
 Lindemann, F. A. 275. 276.  
 279. 281. 284. 352. 472.  
 789.  
 Linder 493. 577.  
 Linebarger 319. 368. 486.  
 490. 743.  
 Lipowitz 128.  
 Lippmann 371. 860.  
 Lodge 428.  
 Loeb, M. 422.  
 Loeb, W. 140. 855.  
 Loewel 720.  
 Loewenherz 589. 620. 630.  
 634.  
 Löwenstein 295. 761.  
 Löwenthal 626.  
 Loomis 302.  
 Loose 606.  
 Lorentz, H. A. 44. 45. 263.  
 359.  
 Lorenz, L. 359.  
 Lorenz, R. 434. 443. 813.  
 816.  
 Loschmidt 401. 501. 685.  
 Lotmar 445.  
 Lottermoser 494. 496. 502.  
 Lovén 621.  
 Luckow 851.  
 Ludwig 862.  
 Lüdín 12.  
 Luggin 874.  
 Lummer 58.
- Lussana 174.  
 Luther 13. 849. 871. 873.  
 877. 881.  
 Lyman 203.
- M.**
- Mach 11.  
 Madelung 280.  
 Magnanini 408.  
 Magnus 164.  
 Makower 58.  
 Malagnini 408.  
 Malfitano 494.  
 Mallard 53. 770.  
 Marbach 88.  
 Marc 561. 662.  
 Marckwald 338. 343. 375.  
 383. 389. 474. 484. 878.  
 Margottet 761.  
 Margules 63. 123.  
 Marniac 111. 187. 676.  
 Markownikoff 383.  
 Marshall 67.  
 Mascart 366.  
 Massieu 28.  
 Mathias 75. 241. 250. 312.  
 566.  
 Matignon 802.  
 Mauguin 715.  
 Maxwell 211. 218. 223. 271.  
 455. 464. 499. 509.  
 Mayer, J. R. 11. 16. 56.  
 Mazotto 131.  
 Mellor 252. 871.  
 Mendelejeff 189. 191.  
 Mensching 295.  
 Menschutkin 531. 652.  
 Merriam 856.  
 Merz 643.  
 Meslin 239.  
 Meth 343.  
 Meyer, C. 293.  
 Meyer, G. 469. 826.  
 Meyer, J. 233. 321.  
 Meyer, K. 246.  
 Meyer, K. H. 650.  
 Meyer, L. 188. 189. 192.  
 384. 772.  
 Meyer, O. E. 211.  
 Meyer, R. 395.  
 Meyer, St. 484.  
 Meyer, V. 291. 293. 322.  
 756.  
 Meyerhoffer 717.  
 Michaelis 495. 607.  
 Miculescu 13.  
 Mie 283.  
 Miething 791. 832.  
 Miller 826.  
 Millikan 465. 504. 505.  
 Mills 252.  
 Milner 613.  
 Minkowsky 43.

Minnigerode 89. 98.  
 Miolati 129. 435.  
 Mitscherlich 183. 385. 549.  
 Moers 192.  
 Möller 852.  
 Mohr 405.  
 Moissan 181.  
 Moody 58.  
 Moore 662.  
 Morley 50. 290.  
 Morris 488.  
 Morse 141.  
 Moseley 289.  
 Moser, E. 219. 826.  
 Mossotti 359. 369.  
 Moureu 363.  
 Mouton 494.  
 Müller, G. 508.  
 Müller, P. Th. 629.  
 Müller-Erzbach 549.  
 Mündel 797.  
 Muthmann 398. 576.  
 Myrick 141.

## N.

Naccari 733.  
 Name, van 660.  
 Nasini 364.  
 Natanson 525.  
 Natterer 61.  
 Naumann 88. 676. 804.  
 Nernst 30. 35. 42. 141. 147.  
 155. 160. 163. 166. 169.  
 171. 248. 252. 257. 263.  
 270. 273 ff. 285. 287. 295.  
 301. 307. 313. 320. 329.  
 352. 367. 375. 408. 422 ff.  
 432. 441. 445. 449. 458.  
 466. 482. 496. 532. 537.  
 555. 558. 563. 578. 606.  
 609. 626. 642. 659. 665.  
 675. 714. 730. 739. 760.  
 767. 773. 781 ff. 805. 829.  
 833. 836 ff. 857. 860. 879.  
 Neuberg 528.  
 Neuberg, C. 866.  
 Neumann, B. 816.  
 Neumann, F. E. 83. 181.  
 284.  
 Neville 347.  
 Newbury 852.  
 Newlands 192.  
 Newton 773.  
 Nietzki 394.  
 Niggli 289.  
 Nilson 181. 195. 293. 330.  
 Nobel 491.  
 Nörrenberg 100.  
 Noddack 880.  
 Nold 351.  
 Noyes, A. A. 597. 609. 611.  
 617. 621. 631. 639. 642.  
 658.

## O.

Ober 577.  
 Oberbeck 497.  
 Oeholm 429. 743.  
 Ogg 622.  
 Ogier 407. 735.  
 Olszewski 254.  
 Onnes 249. 251. 261. 274.  
 278. 282. 789.  
 Oordt 742. 803.  
 Ortloff 194.  
 Osaka 629. 852.  
 Ostwald 110. 117. 132. 183.  
 300. 403. 424. 451. 453.  
 580. 582. 584. 587. 589.  
 595. 597. 599. 603. 618.  
 630. 632. 655. 675. 676.  
 846.  
 Ostwald, Wo. 492. 496.  
 Othmer 663.  
 Oudemans 452.

## P.

Paalзов 814.  
 Pagliani 733.  
 Palmaer 629. 840. 856.  
 Paneth 774. 776.  
 Pareau 549.  
 Parrot 162.  
 Partington 58. 745.  
 Paschen 203. 507.  
 Pasteur 98. 388.  
 Pascal 402.  
 Peachey 322. 346.  
 Péan de St. Gilles 529. 646.  
 Pebal 405.  
 Perkin 370.  
 Perrin 311. 493. 502. 510.  
 Peters 848.  
 Petersen 383. 683. 736.  
 Petit 181. 267. 284.  
 Pettersson 158. 181. 195.  
 293. 330.  
 Pfaundler 517.  
 Pfeffer 137. 149. 152. 154.  
 485. 491.  
 Philipp 368.  
 Piccard 381.  
 Picton 493. 495. 577.  
 Pier 53. 528. 761. 763.  
 Pincussohn 495.  
 Pirani 194.  
 Planck 34. 200. 268. 281.  
 402. 506. 509. 580. 747.  
 783. 792. 807. 810. 837.  
 Planté 826.  
 Plotnikow 865. 881.  
 Pockels 77. 96. 97. 127.  
 Pocklington 97.  
 Podszus 863.  
 Poeschl 496.  
 Poiseuille 384.

Polányi 572. 667. 754.  
 Pollitzer 277. 783. 791. 803.  
 804.  
 Polowzow 449.  
 Ponsot 149.  
 Pope 93. 127. 322. 346. 833.  
 Pottevin 657.  
 Povia 494.  
 Preuner 528. 554. 761. 851.  
 Pringsheim 58. 871.  
 Prout 192. 481.  
 Pulfrich 112.  
 Pusch 880.

## Q.

Quincke 493.

## R.

Rabe 651.  
 Radel 505.  
 Ramsay 70. 72. 75. 81. 158.  
 189. 192. 242. 254. 316.  
 317. 474.  
 Raoult 149. 154. 158. 298.  
 303. 310. 445. 573.  
 Rappenecker 501.  
 Rathke 777. 779. 781.  
 Ratnowsky 283.  
 Ratz 368.  
 Raveau 238.  
 Rayleigh 35. 50. 108. 211.  
 216. 272. 290. 296. 470.  
 Recoura 310.  
 Reformatzky 490.  
 Regener 505. 877.  
 Regnault 50. 61. 67. 68.  
 122. 181. 182. 227. 285.  
 290. 689. 729.  
 Reicher 418. 580. 632. 717.  
 Reinders 873.  
 Reinganum 165. 472.  
 Reinhold 440. 445.  
 Reinitzer 712.  
 Reinold 497.  
 Remy 442.  
 Retgers 125. 126. 185. 187.  
 396.  
 Rhead 782.  
 Richards; 194. 300.  
 Richardson 526.  
 Riecke 203. 245. 263. 459.  
 488. 686. 708. 748.  
 Riesenfeld 440. 443. 548.  
 875.  
 Rigollot 869.  
 Rinne 289. 354.  
 Ritz 203. 206.  
 Rodger 384.  
 Röntgen 58. 497.  
 Roloff 166. 170. 300. 570.  
 574. 865. 867.  
 Rona 775.



- Roozeboom 131. 545. 575.  
689. 692. 696.  
Roscoe 179. 868. 875.  
Rose 128. 732.  
Rosenbohm 401.  
Rossignol 640. 742.  
Roth 361. 444. 557. 673.  
Rothmund 550. 557. 566.  
612. 623.  
Rowland 12. 13.  
Rubens 274. 275. 282.  
Rudberg 132.  
Rücker 497.  
Rüdorff 156.  
Rühlmann 360.  
Rümelin 172. 676.  
Ruer 472. 700.  
Runge 206.  
Rupp 606.  
Russel 478.  
Rutherford 8. 195. 461. 474.  
477. 483. 505.  
Rydberg 194. 205.
- S.
- Sabanejeff 486.  
Sabatier 655.  
Sackur 264. 783. 805.  
Salessky 606.  
Salet 407.  
Sand 760.  
Schäfer, C. L. 507.  
Schäfer, K. 438.  
Schaum 104.  
Scheel 12. 13. 52. 730.  
Scheffer 429.  
Schenck 712.  
Schenker 791.  
Scherrer 289. 489.  
Schidloff 505.  
Schiebold 289.  
Schiemank 282.  
Schlegel 761.  
Schleiermacher 219.  
Schliemann 596.  
Schmidt 374.  
Schmidt, G. C. 75. 473. 572.  
Schmidt, K. W. 664.  
Schneider, v. 381.  
Schoenfließ 67. 89. 93. 646.  
Scholtz 347.  
Schottky 789.  
Schreber 735.  
Schreinemaker 706.  
Schreiner 554.  
Schröder 358.  
Schroedinger 279.  
Schütt 112.  
Schütze 393.  
Schulz, H. 385.  
Schulze 493. 623.  
Schumann 71.  
Schupp 528. 761.  
Schuster 13. 127.
- Schwalbe 577.  
Schwartz 611.  
Schwarzschild 876.  
Schweidler 484.  
Schwers 274. 278.  
Seddig 223.  
Seekamp 866.  
Seeliger, R. 463.  
Semmler 364.  
Senter 657.  
Seubert 192.  
Shields 316. 602. 637.  
Sichling 791.  
Siebe 399.  
Siedentopf 497.  
Siegel 53. 761. 764.  
Siemens 797.  
Silbermann 676.  
Silow 367.  
Skaupy 473.  
Skraup 406. 536.  
Smale 367.  
Smiles 354. 393.  
Smits 721.  
Smoluchowski, v. 220. 223.  
Soddy 198. 474. 478.  
Soerensen 495. 606. 657.  
Sohncke 93.  
Soleil 385.  
Sommerfeld, A. 44. 207. 289.  
Sommerfeldt 133.  
Soret 862.  
Sorkau 385.  
Specketer 850.  
Spohr 626. 628. 632.  
Sprengel 300.  
Spring 132. 470. 542. 658.  
Stadt, van der 151. 723.  
Stafford 408.  
Staigmüller 182. 189.  
Stapenhorst 857.  
Stark 460. 461.  
Stefan 34. 318.  
Steiger 375.  
Steinwehr, v. 676. 683.  
Stenger 114.  
Steno 83.  
Stephan 440.  
Stern 807.  
Stieglitz 605.  
Stillmann 158.  
Stobbe 878.  
Stock 176. 653. 662.  
Stohmann 373.  
Stokes 502.  
Stracciati 12.  
Straubel 99.  
Strecker 285.  
Streintz 469. 828.  
Stumpf 715.  
Sutherland 252. 280.  
Svanberg 612.  
Svedberg, The 223. 224.  
492. 502.
- Swain 158.  
Swann 52.  
Swart 735.  
Swensson 869.  
Swinne 481.
- T.
- Tafel 851. 857.  
Tammann 79. 104. 105. 123.  
139. 195. 264. 320. 486.  
662. 663. 700. 708. 710.  
721. 745. 787. 788. 809.  
Thénard 868.  
Thiel 576. 596. 603. 852.  
Thiele 338. 374.  
Thomas 118. 245.  
Thomsen 111. 119. 172. 371.  
373. 594. 597. 676. 678.  
684. 733. 740. 754. 776.  
804. 818.  
Thomson, J. 77. 709.  
Thomson, J. J. 432. 461.  
464. 504.  
Thomson, W. (Lord Kelvin)  
51. 77. 78. 81. 99. 225.  
744. 818.  
Thorpe 384.  
Thoverts 488.  
Tetrode 807.  
Tilden 267.  
Titoff 572. 654.  
Toepler 194.  
Tollens 378.  
Tolloczko 308.  
Topsoë 185.  
Tower 762.  
Townsend 461. 463.  
Traube, H. 98.  
Traube, J. 447. 676.  
Traube, M. 137. 739.  
Trautz 667. 865. 876.  
Travers 248.  
Trevor 626. 629.  
Trey 629.  
Troost 293.  
Trouton 313. 318.  
Tsakalotos 383.  
Tschugajew 391.  
Tubandt 653.  
Tutton 398.  
Türin 826.
- U.
- Urech 626.
- V.
- Valson 447. 450.  
Vernon 379.  
Vieille 53.  
Vignon 129.  
Villard 75. 557.

Visser 79.  
 Voller 53.  
 Vogel, E. 874.  
 Vogel, H. 219.  
 Vogel, H. W. 871. 874.  
 Voigt 94. 98. 252. 715.  
 Voigtländer 490.  
 Vorländer 712.  
 Vries, de 139. 298.

## W.

Waage 461. 517. 519. 548.  
 615. 624. 646. 724.  
 Waals, van der 120. 211.  
 225. 236. 239. 247. 250.  
 262. 311. 318. 357. 440.  
 497. 501. 685. 713. 773.  
 Wachsmuth 204.  
 Waentig 605.  
 Wagner 194. 605.  
 Wagner, E. 508.  
 Wahl 397.  
 Wakemann 587.  
 Walden 345. 357. 390. 432.  
 449. 453. 583.  
 Walker 583. 585. 602. 630.  
 639. 648.  
 Wallach 364.  
 Warburg 216. 256. 508. 858.  
 859. 874. 875. 878. 880.  
 Warder 632.  
 Wartenberg 295. 715. 760.  
 761. 801. 804. 829.  
 Washburn 440. 444.  
 Wasjuchnow 804.

Wason 639.  
 Wassiljewa 877.  
 Waterston 211.  
 Way 623.  
 Weber, H. F. 181. 859.  
 Weber, S. 797.  
 Weber, W. 6. 399.  
 Wedekind 346.  
 Wegscheider 630.  
 Weigert 865. 866. 870. 873.  
 877.  
 Weinberg 333.  
 Weiß 95. 399. 401.  
 Werner 322. 331. 340. 346.  
 347. 350. 402. 434. 436.  
 Wheeler 782. 804.  
 Whitney 494. 577. 658.  
 Wiebe 67.  
 Wiechert 459.  
 Wiedemann 440. 453. 472.  
 549.  
 Wiedemann, E. 204. 285.  
 Wieland 772.  
 Wien, W. 34. 508.  
 Wiener 877.  
 Wigand 787.  
 Wijs 590. 638.  
 Wilhelmy 519. 626.  
 Will 303. 771.  
 Williamson 517.  
 Wilsmore 849.  
 Wilson 461. 504.  
 Winkelblech 439.  
 Winkler 181.  
 Winternitz 776. 803.  
 Winther 386. 867. 869.

Wirkner, v. 68. 70.  
 Wislicenus 322. 340. 343.  
 Wislicenus, W. 650.  
 Witt 394. 576.  
 Wladimiroff 140.  
 Wöhler 322.  
 Wohl 257. 259.  
 Wollaston 38.  
 Wood 128.  
 Worm-Müller 814.  
 Wrede 679.  
 Wroblewski 227.  
 Wulf 35. 273. 506. 847.  
 Wüllner 152.  
 Würfel 320.  
 Würtz 527.

## Y.

Young 65.  
 Young, S. 68. 70. 72. 74.  
 75. 81. 118. 241. 376.

## Z.

Zacharias 576.  
 Zanninovich-Tessarini 433.  
 Zawadzki 124.  
 Zechmeister 775.  
 Zeleny 461.  
 Zerbes 852.  
 Zoppelari 365.  
 Zsigmondy 223. 489. 495.  
 496. 497.  
 Züblin 295.  
 Zunino 408.

# Sachregister.

## A.

Abscheidung von Metallen, elektrolytische 854.  
Absolute Temperatur 48.  
Absoluter Nullpunkt 48.  
Absorption des Lichtes 391.  
— photochemische 805.  
Absorptionsbanden 392.  
Absorptionsgesetz 391.  
Absorptionskoeffizient 391.  
Absorptionslinien 392.  
Achsen, kristallographische 87.  
— optische 97.  
Achseneinheiten 85.  
Achsenverhältnisse, topische 398.  
Additive Eigenschaften 110. 402.  
Adsorptionserscheinungen 133.  
Adsorptionsgleichgewicht 570.  
Adsorptionswärme 135.  
Äquivalentgesetz, photochemisches 878.  
Aetzfiguren 89. 94.  
Affinität, Maß der 777.  
— und Schmelzpunkt 789.  
Affinitätsbestimmung 780.  
Affinitätsgrößen organischer Säuren 583.  
Affinitätslehre, elektrochemische Theorie 329.  
Akkumulator 826. 851.  
— u. Thermodynamik 827.  
Aktinometer 868.  
— elektrochemisches 869.  
Aktinometrie 867.  
Allotrope Umwandlung 664.  
Allotropie 320. 722.  
Amikronen 489.  
Ammoniakgleichgewicht 740.  
Amorpher Zustand 104.  
Analyse, thermische 700.

Anisotropie der Kristalle 97.  
Anomale Reaktionen 616.  
Anorganische Verbindungen, Konstitution und Konfiguration 347.  
Anthrazenpikrat 558.  
Arbeit, Definition 13.  
— elektrische 816.  
— maximale 26.  
— — analytische Formulierung 26.  
Arbeitseinheit 11.  
Atom-begriff und Radioaktivität 483.  
Atomdispersion 361.  
Atomgewicht 178.  
— Berechnung desselben aus Gasdichten 296.  
Atomgewichte, Einheit der 40.  
Atomgewichtstabelle 41.  
Atomistische Theorie der Elektrizität 455.  
Atomkern 481.  
Atomrefraktion 361.  
Atomvolumina der Elemente 192.  
Atomwärme 182.  
Atomzerfallshypothese 476.  
Auflösung fester Stoffe 660.  
— von Metallen 839.  
— von Mischkristallen 663.  
Ausdehnungskoeffizient der Elemente 194.  
Ausfällen eines Metalls 839.  
Aussalzen 612.  
Autokatalyse 655.  
Autoracemisierung 648.  
Avogadro'sche Regel 48. 179. 214.

## B.

Bandenspektrum 205.  
Bathochrome Gruppen 393.  
Bequerelstrahlen 473.  
Benzolbindung 337.

Benzolring 337. 339.  
Benzoltheorie 337.  
Berthelots Bombe 679.  
Berührungselektrizität 861.  
Beweglichkeit der Ionen 422. 431.  
— der Luftionen 463.  
Bewegungsgleichung eines materiellen Punktes 14.  
Bildungsenergie, freie 778.  
Bildungswärme 678.  
Binnendruck 265.  
Bleiakkumulator s. Akkumulator.  
Bleisalze, Elektrolyse der 851.  
Bodenkörper 558.  
Bombe, kalorimetrische 679.  
Boyle-Mariottesches Gesetz 47. 212.  
Brechungsvermögen 358.  
— der Kristalle 96 f.  
— spezifisches 112.  
— von Mischungen 112.  
— von Salzlösungen 449.  
Brown'sche Bewegung 223. 501.

## C.

Chemilumineszenz 204. 876.  
Chemische Konstanten 798. 805.  
Chlorknallgasaktinometer 868.  
Chlorsilberaktinometer 807.  
Chromophore 395.  
Cisstellung der geometrischen Isomerie 345.  
Clarkelement 815.

## D.

Daguerreotypie 872.  
Dalton's Gesetz 158. 179. 547.  
Dampfdichtebestimmung 290.

- Dampfdichtebestimmung bei sehr hoher Temperatur 293.  
 Dampfdichten, abnorme 404.  
 Dampfdruck fester Stoffe 80.  
 — flüssiger Stoffe 65.  
 — von Gemischen 115.  
 — von Lösungen 142. 155.  
 Dampfdruckerniedrigung 144. 303.  
 — relative 155.  
 Dampfdruckkurve 69. 247. 795.  
 — Vergleich verschiedener 70.  
 Dampfspannung 65.  
 — bei der Umwandlungstemperatur 718.  
 — von Lösungen 561.  
 Dampftension s. Dampfdruck.  
 Daniellelement 819. 823. 846. 850.  
 Dehnbarkeit 194.  
 Depolarisation 822.  
 Destillation, fraktionierte 117.  
 — isotherme 121.  
 Dialyse 491.  
 Dichte fester Körper 358.  
 — flüssiger Gemische 110.  
 — von Flüssigkeiten 355.  
 — von Mischkristallen 126.  
 — von Salzlösungen 446.  
 Dielektrika (Theorie von Clausius - Mosotti) 359.  
 Dielektrizitätskonstante 366. 863.  
 — Bestimmung der 366.  
 — und dissoziierende Kraft 432.  
 Diffusion der Gase 220.  
 — der Kolloide 485. 488.  
 — der Luftionen 463.  
 — gelöster Stoffe 162.  
 — von Elektrolyten 424.  
 — Molekulargewichtsbestimmung durch 310.  
 Diffusionskoeffizient 426.  
 Diffusionstheorie der Elektrolyte 425.  
 Dilatationsellipsoid 95.  
 Dimensionen der Moleküle 500.  
 Dimorphie 102.  
 Dissoziation der Ester 530.  
 — der Kohlensäure 763.  
 — des Ammoniumhydro-sulfides 551.  
 — des Ammoniumkarbaminats 552.  
 — des Chloralhydrats 410.  
 Dissoziation des kohlen-sauren Kalks 548.  
 — des Stickstoffdioxys 525.  
 — des Wassers 589. 738. 763.  
 — Einfluß indifferenten Gase 526.  
 — elektrolytische 409. 434. 579.  
 — — und chemische Natur 581.  
 — fester Stoffe 730.  
 — gelöster Stoffe 381. 736.  
 — hydrolytische 600.  
 — stufenweise 529.  
 — von Gasen 404. 524. 733.  
 Dissoziationserscheinungen, Häufigkeit der 528.  
 Dissoziationsgrad 405.  
 Dissoziationsprodukte, Einfluß eines Ueberschusses 527.  
 Dissoziationsspannung 547.  
 Dissoziationswärme 735.  
 Dissoziierende Kraft 309. 432. 652.  
 — und Dielektrizitätskonstante 432.  
 Doppelbrechung, elektrische 370.  
 Doppelsalz 125. 619.  
 Doppelsalzbildung 716.  
 Doppelverhältnisse, Gesetz der rationalen 86.  
 Drehung der Polarisations-ebene 97. 385. 452.  
 Drehungsvermögen der Kristalle 97.  
 — magnetisches 369. 452.  
 — molekulares 386.  
 — natürliches 385. 452.  
 — spezifisches 386.  
 Druck, osmotischer, s. Osmotischer Druck.  
 — und Gleichgewichtszustand 745.  
 — ungleichförmiger 748.  
 Dualistische Auffassungsweise 328.  
 Dulong-Petits Gesetz 181. 267. 284.
- E.**
- Eigenschaften, additive 110. 402.  
 — der Elemente in bezug auf das periodische System 190.  
 — konstitutive 403.  
 Einheitsflächen 85.  
 Einheitskanten 85.  
 Eisenchlorid, Hydrate des 696.  
 Elastizität fester Körper 280.  
 Elastizitätskonstanten der Kristalle 98.  
 Elektrische Arbeitsleistung 816.  
 — Doppelbrechung 370.  
 — Ladung eines Ions 465. 506.  
 Elektrochemie 812.  
 Elektrochemische Theorie 329.  
 Elektrode, umkehrbare 821.  
 Elektrodenpotentiale 860.  
 Elektrokapillarität 860.  
 Elektrolumineszenz 204.  
 Elektrolyse 813.  
 — Theorie der 848.  
 Elektrolytische Leitung 812.  
 Elektromotorische Kraft 816.  
 — — thermodynamische Berechnung 830.  
 — — und chemisches Gleichgewicht 829.  
 — — von Akkumulatoren verschiedener Säuredichte 828.  
 Elektron 197. 456.  
 Elektrostriktion 448.  
 Elemente 209.  
 — galvanische 814. 820.  
 — — als chemische Systeme 835.  
 — — umkehrbare 820.  
 — — unpolarisierbare und polarisierbare 821.  
 — periodisches System der 190.  
 — positive und negative 466.  
 — Schmelzpunkt der 193.  
 — Tabelle der 40.  
 Enantiomorphie 89.  
 Enantiotropie 103.  
 Energie, freie 28.  
 — gebundene 28.  
 — gesamte 9.  
 — Unzerstörbarkeit der 8.  
 — Verwandbarkeit der 16.  
 Energieinhalt eines Gases 51.  
 Entartung der Gase 808.  
 Entflammungen 755.  
 Entglasung 662.  
 Entropie 29. 222. 791.  
 Entstehung eines galvanischen Stromes 841.  
 Entwickler 872.  
 Entwicklungsdruck 550.  
 Entzündungstemperatur 767.  
 Esterbildung 529.  
 — Benzol 537.

Esterverseifung 632.  
Eutektischer Punkt 702.  
Explosion 755.  
Explosionswelle 769.  
Explosivstoffe 770.

## F.

Faradaysches Gesetz 814.  
856.  
— und chemische Bindung 438.  
Farbe der freien Ionen 194.  
— und Lichtabsorption 451.  
Farbstoffe, Theorie 393.  
Färbeprozess, Theorie 576.  
Färbungen, adjektive 576.  
Fermentreaktionen 656.  
Feste Lösungen 174.  
Flächenwinkel, Konstanz der 83.  
Flüssige Gemische, thermodynamische Behandlung 115.  
Flüssigkeitsketten 838.  
Fluor, elektrolyt. Darst. 854.  
Fluorbenzol 242 (Tab. der Dampfdichte).  
Fluoreszenz 395.  
Fluorophore 395.  
Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion 769.  
Freiheitsgrade, Theorie 217.  
Fundamentalfächen 85.  
Fundamentalkanten 85.

## G.

Galvanische Stromerzeugung, Theorie 841.  
Galvanisches Element 814.  
820.  
— — betrachtet als chemisches System 835.  
Gasdichtebestimmung 290.  
Gase, Thermodynamik der 53.  
— thermodynamische Behandlung stark komprimierter 62.  
— Verhalten bei höherem Druck 61.  
Gasgemische 106.  
Gasgesetze 47.  
Gasketten 833. 846.  
Gaskonstante, Berechnung 50.  
Gasthermometer 32.  
Gay-Lussacsches Gesetz 48.  
Gefrierapparat 299.  
Gefrieren von Gemischen 127.  
Gefrierpunktsbestimmung von Lösungen 298.

Gefrierpunktserniedrigung 298.  
— konzentrierter Lösungen 169.  
— molekulare 158.  
Gefrierpunkt von Lösungen 573.  
Gegenkraft, elektromotorische, s. Polarisation.  
Gelatinieren 489.  
Gemisch, physikalisches 105.  
— gleichioniger Elektrolyte 585.  
— racemisches 388.  
Gemische, flüssige 110.  
— — Gefrierpunkt 127.  
— — optisches Verhalten 110.  
— von konstantem Siedepunkt 118.  
Geschwindigkeitskoeffizient 516.  
Gibbssche Phasenregel 685.  
Gleichgewicht aus dem Maximaldruck der Explosion 760.  
— chemisches 512.  
— Berechnung aus Wärmetönungen 783.  
— dynamisches 517.  
— heterogenes 544.  
— in homogenen flüssigen Systemen 529.  
— in homogenen gasförmigen Systemen 758.  
— in Lösungen 533.  
— in starren Systemen 541.  
— Methode der halbdurchlässigen Wände 761.  
— Methode des erhitzten Katalysators 761.  
— und elektromotorische Kraft 829.  
— und Temperaturgefälle 773.  
— unvollständiges 722.  
— vollständiges 544.  
— zwischen beliebigen Elektrolyten 587.  
— zwischen den Phasen des Wassers 689.  
— zwischen einer flüssigen Phase und festen Stoffen 555.  
— zwischen festen Stoffen und Lösungen 557.  
— zwischen flüssigen und festen Lösungen 575.  
— zwischen gasförmigen Phasen und festen Stoffen 547.  
— zwischen Wasser und Schwefeldioxyd 692.

Gleichgewichtsbedingung, thermodynamische 30.  
Gleichgewichtsdruck 545.  
Grammkalorie 12.  
Grenzkurven 690.  
Grovesche Kette 821.

## H.

Härte 194.  
Halbdurchlässige Wände 107. 136.  
Halbierungskonstante 478.  
Halbschattenapparate 385.  
Hauptsatz d. mechanischen Wärmetheorie, erster 8.  
— der mechanischen Wärmetheorie, zweiter 17.  
— Zusammenfassung beider 24.  
Hemiedrie 88.  
Henrys Gesetz 158. 564.  
Hittorfs Ueberführungszahlen 418.  
Holoedrie 88.  
Homogenität der Kristalle 82.  
Homogene Systeme 520.  
Hydratation der Ionen 440.  
Hydrate des Eisenchlorids 696.  
Hydratisomerie 436.  
Hydrodiffusion 162. 424.  
Hydrogele 492.  
Hydrolyse 590. 600.  
Hydrosole 492.  
Hypsochrome Gruppen 393.

## I.

Ideale Gase 212.  
— konzentrierte Lösungen 170.  
Indices, Gesetz der rationalen 84.  
Indikatoren, Empfindlichkeit 605.  
— Theorie 603.  
Inhomogene Systeme 542.  
Inversion des Rohrzuckers 625.  
Inversionskoeffizienten 626.  
Ionen, absolute Ladung der 506.  
— komplexe 434. 611.  
Ionenbeweglichkeit 421. 453.  
Ioneneigenschaften, Systematik 453.  
Ionenhydratation 440.  
Ionenprodukt 611.  
Ionenreibung 436.  
Ionenwanderung, unabhängige 418.

Ionisierung 461.  
 Isodimorphie 125.  
 Isohydriche Lösungen 586.  
 Isomere, optische, Zerlegung derselben 388.  
 Isomerie 320.  
 — geometrische 343.  
 — optische 342. 389.  
 Isomorphe Gemische 124. 573.  
 — — Thermodynamik 132.  
 — Reihen 184.  
 Isomorphie 183.  
 — der Elemente 195.  
 Isosmotische Lösungen 139.  
 Isotonische Lösungen 140.  
 Isotope 479.  
 — als Indikatoren 773.  
 Isotropie der Kristalle, optische 96.

## J.

Jodwasserstoff, Bildung 520.  
 Joule-Thomson-Effekt 252.

## K.

Kalorimeter 675.  
 Kalorimetrische Bombe 679.  
 Kaltwarme Röhre von Deville 757.  
 Kantenrichtungen der Kristalle 84.  
 Katalysatoren 656.  
 Katalyse 532. 627. 653.  
 — der Ester 629.  
 Katalytische Wirkungen 532. 627. 653.  
 — — der kolloidalen Platinlösung 655.  
 — — der Wasserstoffionen 627.  
 — — des Wasserdampfes 771.  
 Kataphorese 494.  
 Kathodenstrahlen 459.  
 — Geschwindigkeit derselben 459.  
 Kathodochemische Wirkungen 871.  
 Kilogramm-Kalorie 13.  
 Kinetik, chemische 624.  
 — heterogener Systeme 657.  
 — Molekulartheorie 666.  
 Kinetische Natur des Gleichgewichts 664.  
 — Theorie der Flüssigkeiten 228.  
 — — der Gase 211.  
 — — der Lösungen 262.  
 — — der Moleküle 210.  
 — — der Wärme 221.

Kinetische Theorie des festen Aggregatzustandes 266.  
 — — von Gemischen 261.  
 Knallgaskette 834. 846.  
 Kohlenstoffatom, asymmetrisches 342.  
 Kolloidale Lösungen 485.  
 Kolloide 484.  
 — elektrische Erscheinungen 493.  
 — Fällungserscheinungen 493.  
 — Molekulargewicht der 487.  
 — optische Eigenschaften 488.  
 Komplexe Ionen 434. 611.  
 Kompressibilität der Elemente 196.  
 Kondensation durch Luftionen 464.  
 Kondensierte Systeme 708.  
 Konstitution, Methoden zur Bestimmung derselben 335.  
 — der Atome 196.  
 — der Moleküle 320.  
 Konstitutive Eigenschaften 403.  
 Kontraktion des Lösungsmittels durch Ionen 448.  
 Konvergenztemperatur 302.  
 Konzentrationsketten 842.  
 Koordinationszahl 437.  
 Kräfte, chemische 324.  
 Kreisprozeß 9.  
 — isothermer 21.  
 — umkehrbarer 23.  
 Kristall, Definition 82.  
 Kristalle, Ausbildung der 93.  
 — flüssige 712.  
 — optische Eigenschaften der 96.  
 — physikalische Eigenschaften der 94.  
 Kristallform 90.  
 — und Zusammensetzung 396.  
 Kristallisationsgeschwindigkeit 662. 755.  
 Kristallisierter Zustand 82.  
 Kristallographie, geometrische 83.  
 Kristallographische Symmetrie, Bestimmung 100.  
 Kristalloide 484.  
 Kristallolumineszenz 204.  
 Kristallstruktur, Theorien der 93. 287. 351.  
 Kristallsysteme 89.  
 Kristallwasser 124.

Kritische Daten 379.  
 — Erscheinungen 73.  
 — Temperatur 73.  
 — Trübung 224.  
 Kritischer Druck 73.  
 — Koeffizient 379.  
 — Punkt 233.  
 Kritisches Volumen 73.  
 Kryohydrate 130. 574.

## L.

Ladung eines Ions, absolute 506.  
 Landoltreaktion 644.  
 Leitfähigkeit der Metalle 196. 470.  
 — des reinen Wassers 590.  
 — molekulare 417.  
 — von Legierungen 470.  
 Leitung, metall. 470. 472.  
 Leitungsvermögen d. Essigsäure 581.  
 — des Ammoniaks 422.  
 — des Chlorkaliums 417.  
 — Grenzwert und Berechnung desselben 421.  
 Lichtabsorption und Farbe 451.  
 Linienspektrum 204.  
 Literatmosphäre 13.  
 — Umrechnung in Kalorien 13.  
 Löslichkeit 138. 147. 150.  
 — bei der Umwandlungstemperatur 718.  
 — fester Stoffe 556.  
 — von Flüssigkeiten, gegenseitige 565.  
 — von Hydraten 557.  
 — von Salzen, gegenseitige Beeinflussung 607.  
 Löslichkeitserniedrigung 307.  
 Lösungen, feste 174.  
 — ideale konzentrierte 170.  
 — isohydriche 586.  
 — isosmotische 139.  
 — isotonische 140.  
 — kolloidale 485.  
 — konzent. (Tammann's Theorie) 264.  
 — verdünnte 135.  
 Lösungsmittel, aktive Masse 541.  
 — dissoziierende Kraft 309.  
 — Einfluß des 309. 539. 540.  
 Lösungstension 151.  
 — elektrolytische 839.  
 Lösungswärme 151. 677.  
 Luftionen 461.  
 — Diffusion 463.  
 Lumineszenz 204.

- M.**
- Magnetische Drehung der Polarisationsebene 369.  
— Eigenschaften 194.  
Magnetismus 399.  
Magnetonen 401.  
Manokryometer 79.  
Masse, aktive 516.  
— des Lösungsmittels 541. 728.  
— eines festen Stoffes 553.  
Massenwirkung, chemische 514. 727.  
— Gesetz der, kinetische Ableitung 519.  
— Gesetz der, thermodynamische Ableitung 728.  
Massenwirkungsgesetz 575.  
— für starke Elektrolyte 612.  
Maßsystem 5.  
— absolutes 6.  
Maximale Arbeit, Prinzip der 776.  
Medium, Einfluß des 651.  
— größerer Reaktionsfähigkeit 653.  
Metallammoniakverbindungen 550.  
Metalle, Auflösung der 839.  
Metallische Lösungen 469.  
Metallischer Zustand 468.  
Metalllegierungen 470.  
Metalllösungen, kolloidale 492.  
Metamerie 322.  
Mischbarkeit von Flüssigkeiten 566.  
— zweier Kristalle 186.  
Mischkristall 183. 663. 809.  
Mischkristalle, physikalische Eigenschaften der 126.  
Mischungswärme 119. 122.  
Mitreißen gelöster Salze 577.  
Mittellinie, Gesetz der geraden 57. 566.  
Mol, Definition 180.  
Moleküle 39.  
— absolute Größe 496.  
— Raum der 499.  
— Zahl und Gewicht 509.  
Molekülverbindungen 331.  
Molekularattraktion 225.  
Molekulardispersion 364.  
Molekulare Dimensionen 500.  
Molekulargewicht, Bestimmung 289.  
— gasförmiger Stoffe 289.  
Siehe auch Dampfdichtebestimmungen.
- Molekulargewicht der Kolloide 487.  
— fester Stoffe 319.  
— und Oberflächenspannung 316.  
— und Verdampfungswärme 312.  
— von starkkomprimierten Gasen und Flüssigkeiten 311.  
Molekulargewichtsbestimmung aus dem osmotischen Drucke 297.  
— durch Diffusion 310.  
Molekularkräfte, Wirkungsweite 497.  
Molekularrefraktion 358.  
Molekularrotation 370.  
Molekulartheorie des festen Aggregatzustandes 266.  
Molekularvolumen 355.  
Molekularwärme 52. 182.  
— von Gasen 52.  
Molekularwärmern bei konstantem Druck und bei konstanter Temperatur 52.  
— Differenz der beiden 53.  
Monotropie 103.  
Morphotropie 396.  
Multiple Proportionen, Gesetz 176.  
Multirotation 648.
- N.**
- Nachwirkungen, thermische und elastische 542.  
Natur des Mediums 557.  
Naturgesetze (Gültigkeitsbereich) 4.  
Nebervalenzen 332.  
Neutralisationsvorgang 588.  
Neutralisationswärme 687. 737. 738.  
Neutralsalzwirkung 628. 634.  
Neutronen 457.  
Niederschläge, Ausfällung und Auflösen der 620.  
Niederschlagsmembran 137.  
Normalelement 815.  
Nullpunkt, absoluter 50.
- O.**
- Oberflächenspannung 64.  
— molekulare, Temperaturkoeffizient 317.  
Ohmsches Gesetz 419.  
Ordnungszahl der Elemente 208. 209.  
Osmose durch isotherme Destillation 164.
- Osmotische Theorie der Stromerzeugung 835.  
Osmotischer Druck 136.  
— — bei hohen Konzentrationen 167.  
— — Bestimmung 137.  
— — der Kolloide 485.  
— — in Gemischen 165.  
— — und Hydrodiffusion 162.  
— — von Zuckerlösungen 140. 141.  
Oxydations- und Reduktionsketten 847.
- P.**
- Partialvalenz 338.  
Passivität 857.  
Periodisches System der Elemente 188.  
Permutite 623.  
Phasen 543.  
— Einfluß der Ausdehnung 744.  
— variabler Zusammensetzung 561.  
— Vertretbarkeit der 743.  
Phasenregel 685.  
Photochemie 864.  
Photochemische Absorption 866.  
— Extinktion 869.  
— Induktion 870.  
— — Theorie 875.  
Photographie 871.  
Photolumineszenz 204.  
Physikalische Eigenschaften der Elemente 194.  
— — der Salzlösungen 446.  
— — Systematik 402.  
— — und molekularer Bau 354 ff.  
Piezoelektrizität der Kristalle 98.  
Plasmanalyse 140.  
Platten, photographische 872.  
Pleochroismus 101.  
Polarisation, galvanische 824.  
— — Theorie der 858.  
Polarisationskapazität 859.  
Polymerie 322.  
Polymorphie 101.  
Potential, thermodynamisches 749.  
Potentialdifferenz, mechanische Erklärung 836.  
Präzipitationswärme 684.  
Principe de l'équilibre mobile 746.  
Prinzip der Analogie in den Reaktionen 336.

- Prinzip der intramolekularen Reaktionen 336.  
 — von Berthelot 776.  
 — von Carnot und Clausius 17.  
 Proportionen, Gesetz der konstanten und multiplen 179.  
 Pseudomorphose 103.  
 Pseudosäuren 650.  
 Punktsystem, regelmäßiges 93.  
 Pyroelektrizität der Kristalle 99.
- Q.**
- Quantentheorie 266.  
 Quecksilberoxalatakto-  
 meter 868.  
 Quellung 133.
- R.**
- Racemisches Gemisch 388.  
 Radioaktivität 473.  
 — Strahlung 474.  
 Raumbgitter 93.  
 Reaktionen, bimolekulare 632.  
 — normale und anomale 616.  
 — quadrimolekulare 639.  
 — quinquimolekulare 639.  
 — trimolekulare 639.  
 — umkehrbare 513.  
 — unimolekulare 631.  
 — unvollständig verlaufende 645.  
 — vollständig verlaufende 625.  
 Reaktionsfähigkeit der Gase 757.  
 — der Ionen 579.  
 Reaktionsgeschwindigkeit 517.  
 — elektrochemische 856.  
 — in heterogenen Systemen 657.  
 — und Temperatur 750.  
 Reaktionsisochore 723. 739.  
 Reaktionsisotherme 723.  
 Reduktions- u. Oxydationsketten 847.  
 Reibung, innere 384.  
 — der Ionen 436.  
 Reibungswiderstand der Ionen 430.  
 Relativitätstheorie 43.  
 Röntgenspektroskopie 287.
- S.**
- Schmelzkurven, Nachweis chemischer Verbindungen durch 699.  
 Schmelzpunkt 279. 380. 710. 789.  
 — mehrfacher 132.  
 — und Druck 77.  
 Schmelzpunkte der Elemente 193.  
 Schmelzpunktsregelmäßigkeiten 381.  
 Schmelzung kristallwasserhaltiger Salze 715.  
 Schmelzwärme 149.  
 Schwefelwasserstoff, Bildung aus den Elementen 631.  
 Schwingungszahl der Atome 282.  
 Semipermeable Wände 107. 136.  
 Sensibilisation, chemische 867.  
 — optische 866. 874.  
 Siedeapparate 305.  
 Siedekurve 72.  
 Siedepunkt 71.  
 Siedepunktsänderung mit dem Druck 70.  
 Siedepunkterhöhung 145. 304.  
 — molekulare 304.  
 Siedepunktsregelmäßigkeiten 375.  
 Silbersalze, latente Lichtwirkung 871.  
 Soret'sches Phänomen 862.  
 Spaltbarkeit der Kristalle 99.  
 Spannkraftserniedrigung, relative, von Gemischen 123.  
 Spannungen, normale und anomale 845.  
 Spektra der Elemente 204.  
 — verdünnter Lösungen 451.  
 Spektralserien 204.  
 Spezifische Wärme siehe Wärme.  
 Spezifisches Gewicht siehe Dichte.  
 — Volum siehe Dichte.  
 Stärke der Säuren und Basen 597.  
 Statistische Mechanik 217.  
 Stereochemie des Kohlenstoffs 340.  
 — des Stickstoffs und anderer Elemente 345.  
 Stickstoffdioxyd, Dissoziation 525. 734.  
 Stille Entladungen 871.  
 Strahlung radioaktiver Substanzen 474.  
 Strahlungsformel, Plancksche 34. 272.
- Strahlungsformel von Wien 35.  
 — von Rayleigh-Jeans 35.  
 Stromerzeugung in Lösungen 838.  
 — Theorie der galvanischen 841.  
 Strukturformeln 333.  
 Sublimation 80. 547. 554.  
 Sublimationsdruck 80.  
 Sublimationswärme 80.  
 Submikronen 489.  
 Symmetriestimmung 99.  
 Symmetrieeigenschaften 82.  
 Symmetrieelemente 86.  
 Symmetrieverhältnisse 86.  
 System der Elemente 188.
- T.**
- Tautomerie 649.  
 Teilungskoeffizient 567.863.  
 Teilungsverhältnis 594.  
 Temperaturen, korrespondierende 243.  
 Temperaturmessung 32.  
 Temperaturzählung, absolute 48.  
 Thermochemie 668.  
 — der Elektrolyte 681.  
 Thermochemische Bezeichnungsweise 670.  
 — Methoden 674.  
 Thermodynamik, Anwendung auf die Reaktionsgeschwindigkeit 752.  
 — der Gase 53.  
 — des Bleiakkulators 827.  
 — des unvollständigen Gleichgewichts 722.  
 — des vollständigen Gleichgewichts 707.  
 — isomorpher Gemische 132.  
 Thermodynamische Behandlung flüssiger Gemische 115.  
 — Berechnung elektromotorischer Kräfte 830. 833.  
 Thermodynamisches Potential 749.  
 Thermoketten, elektrolytische 863.  
 Thermolumineszenz 204.  
 Thermometer von Beckmann 300.  
 Thermoneutralität 681.  
 Thomsonsche Regel 818.  
 Titration 604.  
 Topische Achsenverhältnisse 398.  
 Trägheit der Kohlenstoffbindung 334.



Transstellung der geometrischen Isomerie 345.  
Trockenmittel, Theorie 743.  
Tropfelektrode 840.  
Troutonsche Regel 314.  
Trübung, kritische 224.  
Turbulenzreibung 385.

## U.

Uebereinstimmende Zustände 236.  
Ueberführungszahlen 418.  
Uebergangspunkt 688.  
— klar — trübe 712.  
Ueberschuß der Dissoziationsprodukte, Einfluß 527.  
Ueberspannung 852.  
Ueberwachung der Kristalle 183.  
Umkehrbare Reaktion 513.  
Umsetzung, doppelte, fester Salze 717.  
Umwandlungsgeschwindigkeit 755.  
Umwandlungspunkt 786.  
Umwandlungstemperatur, Bestimmung 719.  
— von Kristallen 102.  
Umwandlungswärme 102.  
Unitarische Auffassungsweise 328.  
Unzerstörbarkeit der Energie 8.  
— des Stoffes 6.

## V.

Valenzlehre 326.  
Verbindungsgewicht 179.  
Verbrennungswärme organischer Verbindungen 371. 679.  
Verdampfung 729.  
— gleichzeitige von Lösungsmitteln und gelösten Stoffen 563.  
— von Gemischen 115.  
Verdampfungsgeschwindigkeit 661.  
Verdampfungswärme 65. 250. 312.  
— Abhängigkeit derselben von der Temperatur 66.  
— des Wassers 67.  
— molekulare 66.  
— des Benzols 67.  
Verdunnungswärme 153. 171.  
Verhältnis der spezifischen Wärme 57.  
Verschiebungssätze 478.  
Verseifung der Ester 632.

Verseifungsgeschwindigkeit 632. 638.  
Verteilung einer Basis zwischen zwei Säuren 592.  
— eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln 308. 567.  
— von Elektrolyten zwischen Wasser und einer zweiten Phase 621.  
— von Salzsäure zwischen Alkaloiden 534.  
Verteilungsgesetz, Maxwell'sches 219.  
Verteilungssatz 563. 569.  
— Anwendung zur Ermittlung chemischer Gleichgewichte 569.  
Vertretbarkeit der Phasen 743.  
Verwandelbarkeit der Energie 16.  
Verwandtschaftslehre 511.  
Volum, spezifisches, siehe Dichte.  
Volumänderung beim Schmelzen 194.  
Volumen beim absoluten Nullpunkt 246.  
Volumkorrektur der Gase 225.

## W.

Wärme, kinetische Theorie 221.  
— latente 25.  
— spezifische, bei konstantem Druck und bei konstanter Temperatur 10.  
— — bei sehr tiefen Temperaturen 273.  
— — des Wassers 12.  
— — Verhältnis derselben 57. 215.  
— — von festen Stoffen 181.  
— — von Flüssigkeiten 183.  
— — von Gasen 51. 215. 285. 407.  
— — von Mischungen 111.  
Wärmeäquivalent, mechanisches 13.  
Wärmeausdehnung von festen Stoffen 810.  
— von Lösungen 264.  
Wärmeeinheit 11.  
Wärmekapazität 10.  
— von Flüssigkeitsgemischen 111.  
— von Gasen 51.  
— und Wärmetönung 674.  
Wärmeleitung der Gase 408.  
— kristallisierter Stoffe

bei tiefen Temperaturen 282.

Wärmesatz, neuer 30. 782.  
Wärmesummen, Gesetz der konstanten 672.  
Wärmethorem s. Wärmesatz.  
Wärmetönung 669.  
— Einfluß der Temperatur 674.  
— elektrochemischer Prozesse 759.  
Wanderung der Ionen 418.  
Wanderungsgeschwindigkeit 418.  
Wasserdampf - Dissoziation 763.  
Wasserstoffatom 199. 324.  
Wasserstoffentwicklung 853.  
— Ueberspannung 854.  
Wasserstoffspektrum 202.  
Wasserzersetzung 853.  
Wattsekunde 816.  
Wege der Kraft 27.  
Weglänge, mittlere 212. 218.  
Wellenfläche, Fresnelsche 96.  
— Huyghenssche 96.  
Wert, chemischer 326. 329.  
Weston-Element 815.  
Widerstand, chemischer 754.  
Winkelmessung von Kristallen 100.  
Wirkungssphäre der Molekularkräfte 497.

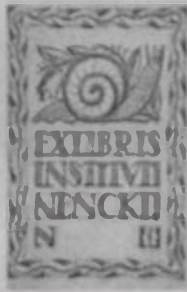
## Z.

Zeitkonstante der chemischen Elemente 477.  
Zerlegung von Elementen 482.  
Zersetzungen, nicht umkehrbare 752.  
Zersetzungsspannungen 849.  
Zinnpest 712.  
Zirkularpolarisation 386.  
Zone 82.  
Zonen, Gesetz der 83.  
Zonenachse 83.  
Zuckerinversion 625.  
Zustandsgleichung der flüssigen Kohlensäure 230.  
— des Aethylens 227.  
— reduzierte 235.  
— von D. Berthelot 254.  
— von van der Waals 226.  
Zustandsgleichung v. Wohl 257.  
Zustandsgrößen, reduzierte 235.  
Zwillinge (Kristall-) 93.  
Zwitterionen 439.









Polska Akademia Nauk  
*Biblioteka Instytutu im. M. Nenckiego*

Sygnatura **2073**

