

Aus  
Natur und Geisteswelt

—582—

B. Bavinck  
Einführung in die  
allgemeine Chemie



B. G. Teubner · Leipzig · Berlin

# Die Sammlung „Aus Natur und Geisteswelt“

nunmehr schon über 600 Bändchen umfassend, sucht seit ihrem Entstehen dem Gedanken zu dienen, der heute in das Wort: „Freie Bahn dem Tüchtigen!“ geprägt ist. Sie will die Errungenschaften von Wissenschaft, Kunst und Technik einem jeden zugänglich machen, ihn dabei zugleich unmittelbar im Beruf fördern, den Gesichtskreis erweiternd, die Einsicht in die Bedingungen der Berufssarbeit vertiefend.

Sie bietet wirkliche „Einführungen“ in die Hauptwissensgebiete für den Unterricht oder Selbstunterricht, wie sie den heutigen methodischen Anforderungen entsprechen. So erfüllt sie ein Bedürfnis, dem Skizzen, die den Charakter von „Auszügen“ aus großen Lehrbüchern tragen, nie entsprechen können; denn sie sehen vielmehr eine Vertrautheit mit dem Stoffe schon voraus.

Sie bietet aber auch dem Fachmann eine rasche zuverlässige Übersicht über die sich heute von Tag zu Tag weitenden Gebiete des geistigen Lebens in weitestem Umfang und vermag so vor allem auch dem immer stärker werdenden Bedürfnis des Forschers zu dienen, sich auf den Nachbare gebieten auf dem laufenden zu erhalten.

In den Dienst dieser Aufgabe haben sich darum auch in dankenswerter Weise von Anfang an die besten Namen gestellt, gern die Gelegenheit benuhend, sich an weiteste Kreise zu wenden, der Gefahr der „Spezialisierung“ unserer Kultur entgegenzuarbeiten an ihrem Teil bestrebt.

Damit sie stets auf die Höhe der Forschung gebracht werden können, sind die Bändchen nicht, wie die anderer Sammlungen, stereotypiert, sondern werden - was freilich die Auswendungen sehr wesentlich erhöht - bei jeder Auflage durchaus neu bearbeitet und völlig neu geseht. So konnte der Sammlung auch der Erfolg nicht fehlen. Mehr als die Hälfte der Bändchen liegen bereits in 2. bis 6. Auflage vor, insgesamt hat sie bis jetzt eine Verbreitung von weit über 3 Millionen Exemplaren gefunden.

Alles in allem sind die schmucken, gehaltvollen Bände, denen Professor Tieemann ein neues künstlerisches Gewand gegeben, durchaus geeignet, die Freude am Buche zu wecken und daran zu gewöhnen, einen kleinen Beitrag, den man für Erfüllung körperlicher Bedürfnisse nicht anzusehen pflegt, auch für die Bestiedigung geistiger anzuwenden. Durch den billigen Preis ermöglichen sie es tatsächlich jedem, auch dem wenig Begüterten, sich eine Bibliothek zu schaffen, die das für ihn Wertvollste „Aus Natur und Geisteswelt“ vereinigt.

Jedes der meist reich illustrierten Bändchen  
ist in sich abgeschlossen und einzeln käuflich

Jedes Bändchen gehestet M. 1.20, gebunden M. 1.50  
Werke, die mehrere Bändchen umfassen, auch in einem Band gebunden

Leipzig, im März 1917.

B. G. Teubner

Jedes Bandchen gehestet M. 1.20, gebunden M. 1.50

## Bisher sind zur Physik und Chemie erschienen:

### Physik: Einführung, Grundlagen und Geschichte.

Die Grundbegriffe der modernen Naturlehre. Einführung in die Physik. Von Hofrat Professor Dr. S. Auerbach. 4. Aufl. Mit 71 Figuren. (Bd. 40.)

Einteilung in die Experimentalphysik. Von Professor Dr. A. Böenstein. Mit 50 Abbildungen. (Bd. 371.)

Die Lehre von der Energie. Von weil. Oberlehrer A. Stein. 2. Auflage. Mit 13 Figuren. (Bd. 257.)

Moleküle - Atome - Weltäther. Von Professor Dr. G. Mic. 4. Auflage. Mit Figuren. (Bd. 58, 59.)

Naturwissenschaften und Mathematik im klassischen Altertum. Von Professor Dr. Joh. L. Heiberg. (Bd. 370.)

Die großen Physischer und ihre Leistungen. Von Professor Dr. S. A. Schulze. 2. Aufl. Mit Abbildungen. (Bd. 324.)

Werdegang der modernen Physik. Von Dr. H. Keller. (Bd. 343.)

### Mechanik.

Mechanik. Von Kaiserl. Geh. Regierungsrat A. v. Ihering. 2 Bände. (Bd. 303, 304, auch in 1 Band gebunden.)

Bd. I: Die Mechanik der festen Körper. Mit 61 Abbildungen. (Bd. 303.)

Bd. II: Die Mechanik der flüssigen Körper. Mit 34 Abbildungen. (Bd. 304.)

Aufgaben aus der technischen Mechanik. Von Prof. A. Schmitt. 2 Bde. I. Bewegungslehre. Statik. 156 Aufg. u. Lösungen. Mit zahlreichen Figuren im Text. II. Dynamik. 140 Aufg. u. Lösungen. Mit zahlreichen Figuren im Text. (Bd. 558, 559, auch in 1 Bd. gebunden.)

Statik. Mit Einführung der Festigkeitslehre. Von Baugewerk- und Schuldirektor Reg.-Baumeister A. Schau. Mit 149 Fig. im Text. (Bd. 497.)

Das Perpetuum mobile. Von Dr. H. Schatz. Mit 38 Abbildungen. (Bd. 462.)

### Optik, angewandte Optik und Strahlungerscheinungen.

Das Licht und die Farben. Einführung in die Optik. Von Professor Dr. E. Graeb. 4. Aufl. Mit 100 Abbildungen. (Bd. 17.)

Sichtbare und unsichtbare Strahlen. Von Professor Dr. A. Böenstein und Prof. Dr. W. Warckwald. 2. Auflage. Mit 65 Abbildungen. (Bd. 64.)

Das Radium und die Radioaktivität. Von Dr. M. Centnerszwer. Mit 93 Abbildungen. (Bd. 405.)

Die optischen Instrumente. Von Dr. M. v. Rohr. 2. Aufl. M. 84 Abb. (Bd. 88.)

Spektroskopie. Von Dr. L. Grebe. Mit 62 Abbildungen. (Bd. 294.)

Das Auge und die Brille. Von Dr. M. v. Rohr. Mit 84 Abbildungen u. 1 Lichtdrucktafel. (Bd. 372.)

Das Mikroskop. Gemeinverständlich dargestellt. Von Professor Dr. W. Scheffel. 2. Aufl. Mit 99 Abbildungen. (Bd. 35.)

Kinematographie. Von Dr. H. Lehmann. Mit 69 Abb. (Bd. 358.)

Die Photographie, ihre wissenschaftlichen Grundlagen und ihre Anwendung. Von Dr. O. Prelinger. Mit 65 Abbildungen. (Bd. 414.)

Die künstlerische Photographie. Ihre Entwicklung, ihre Probleme, ihre Bedeutung. Von Dr. W. Warckwald. Mit Bilderanhang (12 Tafeln). (Bd. 410.)

\*Angewandte Liebhaber-Photographie, ihre Technik und ihr Arbeitsfeld. Von Dr. W. Warckwald. (Bd. 535.)

\*Die Röntgenstrahlen und ihre Anwendung. Von Dr. med. G. Budn. Mit Abbildungen. (Bd. 556.)

Jedes Bändchen geheftet M. 1.20, gebunden M. 1.50

### Wärmelohre.

Die Lehre von der Wärme. Von Prof. Dr. R. Bernstein. Mit 33 Abb. (Bd. 172.)  
Einführung in die technische Wärmelohre. (Thermodynamik). Von Geh. Bergrat  
Prof. R. Vater. Mit 40 Abb. im Text. (Bd. 516.)

\*Aufgaben zur Thermodynamik. Von Geh. Bergrat Prof. R. Vater. (Bd. 596.)  
Die Kälte, ihre Wesen, ihre Erzeugung und Verwertung. Von Dr. H. Alt.  
Mit 45 Abbildungen. (Bd. 311.)

### Einführung in die Chemie.

Einführung in die allgemeine Chemie. Von Dr. B. Savint. (Bd. 592.)

Einführung in die organische Chemie. Natürliche und künstliche Pflanzen- und Tier-  
stoffe. Von Dr. B. Savint. 2. Auflage. Mit 7 Figuren. (Bd. 187.)

\*Einführung in die anorganische Chemie. Von Dr. B. Savint. (Bd. 598.)

\*Einführung in die analytische Chemie. Von Dr. S. Rüsing. 2 Bde. (Bd. 524,  
525, auch in 1 Bd. geb.)

Einführung in die Biochemie. Von Prof. Dr. W. Löb. (Bd. 352.)

Elektrochemie. Von Prof. Dr. K. Arndt. 2. Auflage. Mit Abb. (Bd. 234.)

Photochemie. Von Prof. Dr. G. Kümmell. 2. Aufl. Mit Abb. (Bd. 227.)

Luft, Wasser, Licht und Wärme. Neun Vorlesungen aus dem Gebiete der Experimental-  
chemie. Von Prof. Dr. K. Blochmann. 4. Auflage. Mit 115 Abbildungen. (Bd. 5.)

Das Wasser. Von Geh. Regierungsrat Dr. O. Anselmino. Mit 44 Abbild. (Bd. 291.)

### Chemische Technologie.

Die chemische Technik. Von Dr. A. Müller. Mit 24 Abbildungen. (Bd. 191.)

Die Metalle. Von Prof. Dr. K. Scheid. 3. Auflage. Mit 11 Abbildungen. (Bd. 29.)

Der Sauerstoff und seine Verwendung. Von Prof. Dr. K. Kaiser. Mit 13 Ab-  
bildungen. (Bd. 313.)

Agrulturchemie. Von Dr. P. Krölle. Mit 21 Abbildungen. (Bd. 314.)

Chemie und Technologie der Sprengstoffe. Von Professor Dr. K. Biedermann.  
Mit 15 Figuren. (Bd. 286.)

Farben und Farbstoffe. Ihre Erzeugung u. Verwendung. Von Dr. A. Zart. (Bd. 493.)

Bierbrauerei. Von Dr. A. Bau. Mit 47 Abb. (Bd. 333.)

### Naturlehre im Hause.

Physik in Küche und Haus. Von Prof. Dr. H. Speitkamp. Mit 51 Abb. (Bd. 478.)

Chemie in Küche und Haus. Von Dr. J. Klein. 3. Aufl. (Bd. 76.)

Desinfektion, Sterilisation, Konservierung. Von Regierungs- und Medizinalrat  
Dr. O. Golbrig. Mit 20 Abbildungen. (Bd. 401.)

Die mit \* bezeichneten und weitere Bände befinden sich in Vorbereitung.

*2/8.917  
Nachtrag*

# Aus Natur und Geisteswelt

Sammlung wissenschaftlich-gemeinverständlicher Darstellungen

582. Bändchen

## Einführung in die allgemeine Chemie

Von

Dr. B. Bavink

Mit 24 Figuren



*W. Puschkin*

Verlag und Druck von B. G. Teubner in Leipzig und Berlin 1917



141 182

Schutzformel für die Vereinigten Staaten von Amerika:  
Copyright 1917 by B. G. Teubner in Leipzig



Alle Rechte, einschließlich des Übersetzungsberechtes, vorbehalten

2323(14)

# Inhalt.

## Erster Teil: Die Umwandlungen der Stoffe.

Seite	Seite
1. Kap. Die chemischen Verbindungsgeze und die Atomtheorie . . . . .	27
1. Grundbegriffe . . . . .	30
2. Elemente u. Verbindungen . . . . .	32
3. Das Gesetz der konstanten Proportionen . . . . .	34
4. Das Gesetz der einfachen Volumverhältnisse . . . . .	36
5. Die Gewichtsverhältnisse bei chemischen Reaktionen . . . . .	38
6. Die Molekular- und Atomhypothese . . . . .	40
7. Die Regel von Avogadro . . . . .	44
2. Kap. Die Systematik der Elemente . . . . .	46
8. Die Wertigkeit oder Valenz der Elemente . . . . .	48
9. Das periodische System der Elemente . . . . .	51
10. Säuren, Basen und Salze . . . . .	52
3. Kap. Die kinetische Wärmetheorie und die Aggregatzustände . . . . .	53
11. Grundlagen der kinetischen Theorie . . . . .	54
21. Die verdünnten Lösungen Der osmotische Druck . . . . .	55
22. Kolloidale Lösungen . . . . .	58
4. Kap. Chemische Dynamik . . . . .	59
23. Die Affinität und die Umkehrbarkeit d. Reaktionen . . . . .	60
24. D. Massenwirkungsgesetz . . . . .	62
25. Das chemische Gleichgewicht . . . . .	64
26. Verschiebung des Gleichgewichts mit Temperatur und Druck. Grenzfälle . . . . .	66
27. Katalyse . . . . .	68

## Zweiter Teil: Die Umwandlungen der Energie.

5. Kap. Energie- und Entropiegesetz . . . . .	62
28. Das Energiegesetz . . . . .	62
29. Energiemessung . . . . .	64
30. Chemische Energie . . . . .	66
31. Der Entropiesatz oder „zweiter Hauptsatz“ . . . . .	67
6. Kap. Thermochemie . . . . .	69
32. Wärmetönungen chemischer Reaktionen . . . . .	69
33. Spezifische Wärmen . . . . .	72
34. Das Gesetz v. Dulong u. Petit . . . . .	75
7. Kap. Elektrochemie . . . . .	77
35. Grundbegriffe der Elektrizität . . . . .	77
36. Die Messung der elektrischen Größen . . . . .	79
37. Elektrolyse . . . . .	80
38. Faradays Gesetz . . . . .	82
39. Die Dissoziations- und Ionentheorie . . . . .	84
40. Chemische Folgerungen der Ionentheorie . . . . .	86
41. Physische Folgerungen der Ionentheorie . . . . .	88
42. Anwendungen der Elektrochemie . . . . .	89
8. Kap. Photochemie . . . . .	91
43. Grundfragen der Photochemie. Natur der Lichtstrahlung . . . . .	91
44. Lichtemission und Absorption. Spektralanalyse . . . . .	92
45. Photochemische Energiewandlungen . . . . .	94
46. Lichtkatalysen . . . . .	95
9. Kap. Der Bau der Atome . . . . .	97
47. Radioaktivität . . . . .	98
48. Umwandlungsreihen . . . . .	100
49. Isotope Elemente . . . . .	102
50. Der Bau des Atoms . . . . .	103

## Literatur.

Bei Hinweisen im Text ist einfach die Nummer dieses Verzeichnisses in Klammern angeführt.

### a) Aus Natur und Geisteswelt.

1. B. Bavinck, Einführung in die anorganische Chemie. Bd. 598.
2. —, Einführung in die organische Chemie. Bd. 187.
3. S. Rüsberg, Einführung in die analyt. Chemie. Bd. 524/25.
4. R. Blochmann, Luft, Wasser, Licht und Wärme. Bd. 5. 4. Aufl.
5. K. Scheid, Die Metalle. Bd. 29. 3. Aufl.
6. R. Biedermann, Chemie u. Technologie d. Sprengstoffe. Bd. 286. 2. Aufl.
7. K. Kaiser, Der Luststoff und seine Verwertung. Bd. 313.
8. G. Mie, Moleküle, Atome, Weltäther. Bd. 58/59. 4. Aufl.
9. F. Auerbach, Die Grundbegriffe der modernen Naturlehre. Bd. 40. 4. Aufl.
10. A. Stein, Die Lehre von der Energie. Bd. 257. 2. Aufl.
11. R. Börnstein, Einleitung in die Experimentalphysik. Bd. 371.
12. —, Die Lehre von der Wärme. Bd. 172.
13. R. Vater, Einführung i. d. techn. Wärmelehre. (Thermodynamik) Bd. 516.
14. H. Alt, Die Kälte. Bd. 311.
15. K. Arndt, Elektrochemie. Bd. 234.
16. G. Kümmell, Photochemie. Bd. 227.
17. L. Grebe, Spektroskopie, Bd. 284.
18. R. Börnstein und W. Ostwald, Sichtbare und unsichtbare Strahlen. Bd. 64. 2. Aufl.
19. M. Curie, Radium und Radioaktivität. Bd. 405.

### b) Sonstige Werke.

- Sehr beschränkte Auswahl ohne jeden Anspruch auf Kritik.
20. W. Nernst, Theoretische Chemie. 7. Aufl. (Enke, Stuttgart 1913.)
  21. W. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. (Ak. Verl. Ges. Leipzig 1910/11.)
  22. —, Grundriss der allg. Chemie. 4. Aufl. (Steinkopff, Dresden 1909.)
  23. Wo. Ostwald, Grundriss der Kolloidchemie. 3. Aufl. (Steinkopff, Dresden 1912.)
  24. F. W. Hinrichsen, Chemische Atomistik. (Teubner, Leipzig 1908.)
  25. W. Mecklenburg, Die experimentelle Grundlegung der Atomistik. (Fischer, Jena 1910.)
  26. J. Perrin, Die Atome. (Steinkopff, Dresden 1913.)
  27. Th. Svedberg, Die Existenz der Moleküle. (Ak. Verl. Ges. Leipzig 1912.)
  28. —, Die Materie. (desgl. 1914.)
  29. A. Böhl, Einf. in die kinetische Theorie der Gase. (Teubner, Leipzig 1910.)
  30. P. Bräuer, Lehrbuch der anorganischen Chemie. 2. Aufl. (Teubner, Leipzig 1913.)
  31. E. Grimsehl, Lehrbuch der Physik. 3. Aufl. Bd. I 1914, Bd. II 1916. (Teubner, Leipzig.)
  32. E. Lecher, Physikalische Weltbilder. (Thomas, Leipzig 1912.)
  33. B. Bavinck, Allg. Ergebnisse und Probleme der Naturwissenschaft. (Hirzel, Leipzig 1914.)
  34. Nernst-Schönfieß, Einf. in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften. (Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung.) — 7. Aufl. 1913 (Oldenbourg, München.)

## Einleitung.

Die „allgemeine Chemie“ besitzt ihre Daseinsberechtigung als ein besonderer Zweig der chemischen Wissenschaft darin, daß es notwendig ist, neben der Behandlung der einzelnen Stoffe und ihrer Umwandlungen auch die allgemeinen hierbei geltenden Gesetze und Regeln im Zusammenhange zu erörtern. Da diese Erörterungen vielfach in das physikalische Gebiet übergreifen (vgl. z. B. Elektrolyse, Spektralanalyse, Aggregatzustandsänderungen), so wird unser Wissenszweig oft auch als „physikalische Chemie“ bezeichnet. Endlich ist auch die Bezeichnung „Theoretische Chemie“ — im Gegensatz zur „Experimentalchemie“ — für ziemlich denselben Gegenstand üblich.

Die Beschäftigung mit diesem Teil der chemischen Wissenschaft setzt dem Gesagten zufolge ein gewisses Minimum an Kenntnissen voraus einsteils aus der speziellen, vornehmlich der anorganischen Chemie, anderenteils aus der Physik. Dazu sind auch einige elementarste mathematische Grundlagen unbedingt erforderlich. Der Verfasser ist jedoch bemüht gewesen, diese Voraussetzungen auf das denkbar geringste Maß zu beschränken, insbesondere das Mathematische, wo es irgend anging, ganz zu vermeiden, wo es unumgänglich war (wie bei der Erörterung des Gasgesetzes), es in möglichst elementare Form zu bringen. Für ein tieferes Eindringen in die theoretische Chemie ist die Kenntnis der Grundzüge der Infinitesimalrechnung (33) die unumgängliche Vorbedingung. — Die physikalischen Grundlagen sind, wo es nötig erschien, in gedrängter Kürze entwickelt oder wenigstens möglichst präzis definiert. Ähnliches gilt für einige aus der speziellen (anorganischen) Chemie als Beispiele heranzuziehende Einzelheiten. Bezüglich dieser sei im übrigen auf die beiden anderen Bändchen dieser Sammlung (1, 2) verwiesen, die bestimmt sind, mit dem vorliegendem ein in sich abgerundetes Ganze zu bilden, zweckmäßig jedoch in der Reihenfolge: Anorganische, allgemeine, organische Chemie genommen werden. Nach der physikalischen Seite hin wird man ebenfalls in der oben angeführten Literatur weitere Ergänzungen finden (8—18, 28, 30, 31).

Das Hauptgewicht liegt bei der allgemeinen Chemie der Natur der Sache nach nicht auf der experimentellen, sondern auf der theoretischen Seite; darum konnte und mußte auch hier von einer Beschreibung der Apparate und Versuche im einzelnen Abstand genommen werden. Um so mehr hat sich der Verfasser bemüht, die theoretischen Ergebnisse so klar und verständlich als möglich herauszustellen. Er hat sein Ziel erreicht, wenn der Leser dies Büchlein mit dem Eindruck aus der Hand legt, daß die großen Errungenschaften der theoretischen Chemie (und Physik) nicht minder bewundernswürdig und auch nicht minder interessant sind, als die dem Laien ja zunächst meist in die Augen stechenden großen Entdeckungen und Erfindungen experimenteller und technischer Natur.

B. Bawint.

Erster Teil.  
Umwandlungen der Stoffe.

Erstes Kapitel.

Die chemischen Verbindungsgesetze und ihre Erklärung  
durch die Atomtheorie.

**I. Grundbegriffe.** Die Chemie ist die Wissenschaft von den Stoffen und ihren Veränderungen, die teils durch ihre gegenseitige Einwirkung aufeinander, teils durch Wirken von Naturkräften, wie Wärme, Licht und Elektrizität zustande kommen. Um den Unterschied zwischen stofflicher, d. h. chemischer Veränderung und einer „bloß physikalischen“ Zustandsänderung klarzustellen, sei z. B. an einige Veränderungen erinnert, welche ein Stück Eisen erfahren kann. Wir können dasselbe erhühen und wieder abkühlen, magnetisch und wieder unmagnetisch machen, es verbiegen, zerbrechen, zerschneiden usw. — bei allen diesen Vorgängen bleibt es derselbe Stoff, dasselbe Quantum des grauweissen Metalls, vom spezifischen Gewicht 7,8, vom Schmelzpunkt ca.  $1800^{\circ}$  usw. — das sind also bloß physikalische Zustandsänderungen. Anders dagegen, wenn wir das Eisen an feuchter Luft liegen lassen. Dann verwandelt es sich im Laufe der Zeit in das bekannte rotbraune Pulver, den Rost, der gänzlich andere Eigenschaften besitzt als das ursprüngliche Eisen. In diesem Falle ist mit dem Eisen eine chemische Veränderung vor sich gegangen, es hat, (wie genauere Untersuchungen zeigen, zusammen mit der Luft) an einer chemischen Reaktion<sup>1)</sup> teilgenommen. Eine andere derartige chemische Reaktion des Eisens sei hier noch erwähnt, um daran einige weitere Begriffe zu erläutern. Mischt man 7 Gewichtsteile Eisen mit 4 Gewichtsteilen Schwefel, beides fein pulverisiert, so erhält man ein graugrünes Gemenge, in dem mit dem bloßen Auge kaum, leicht jedoch mit Lupe oder Mikroskop die beiden Stoffe noch erkennbar sind. Berühren

1) reactio (lat.) = Einwirkung (der Stoffe) aufeinander.

wir jedoch das Gemenge an einer Stelle mit einem glühenden Draht, so pflanzt sich von hier aus sogleich ein intensives Glühen durch die ganze Masse fort, und nach dem Erkalten finden wir einen harten braunschwarzen Körper, in dem auch bei schärfster Vergrößerung nicht mehr zwei verschiedene, sondern nur noch einerlei Stoff erkennbar ist, einen Körper, der sich überhaupt in seinen sämtlichen Eigenschaften (Farbe, Härte, spezifisches Gewicht, Schmelzpunkt u. dgl.) völlig von den beiden Einzelstoffen unterscheidet, jedoch — sofern nicht unbeabsichtigte Verluste durch Verdampfen des Schwefels u. dgl. eintreten — genau so viel wiegt wie diese beiden zusammen ( $11 = 7 + 4$  Teile). Wir sagen deshalb, Eisen und Schwefel haben sich chemisch verbunden und nennen den entstandenen Stoff Schwefeleisen, Eisen und Schwefel seine chemischen Bestandteile.

Diesem einfachsten Verbindungs vorgang sei sogleich ein Beispiel für das Gegenteil, eine chemische Zersetzung oder Zersetzung, zur Seite gestellt. Erhitzt man Zinnober, ein rotes Mineral, das als Malerfarbe benutzt wird, in einem Glasröhrlchen, so bemerkt man bald an den kälteren Teilen des Röhrlens zwei verschiedene Beschläge, einen gelben, der sich als Schwefel erweist, und einen grauen, der sich in kleine, blanke Metalltröpfchen — Quecksilber — zusammenföhren lässt. Der Zinnober ist durch die Wärme in die beiden Bestandteile zerlegt, er ist also „Schwefelquecksilber“ und kann dementsprechend auch umgekehrt, ähnlich wie das Schwefeleisen aus seinen beiden Bestandteilen erhalten werden. Wiederum gilt auch hier, daß die gesamte Menge (Schwefelquecksilber bzw. Schwefel + Quecksilber) dabei ungeändert bleibt. Es wird nunmehr verständlich sein, wenn wir folgende vier allgemeinen Sätze aussprechen:

1. Bei allen chemischen Reaktionen bleibt die Gesamtmenge (das Gesamtgewicht, bzw. die Gesamtmasse) der daran teilnehmenden Stoffe unverändert. (Gesetz der Erhaltung des Stoffes.)<sup>1)</sup>

2. Bei einer chemischen Reaktion ändern sich die Eigenschaften der daran teilnehmenden Stoffe meist fast vollständig. Die Reaktionen sind jedoch im allgemeinen umkehrbar, d. h. man kann, wenn auch oft nur auf großen Umwegen, die ursprünglichen Stoffe immer wieder

---

1) Das Gesetz ist nicht, wie meist behauptet wird, von Lavoisier entdeckt, jedoch von ihm zuerst durch genaue Versuche mit der Wage experimentell als richtig nachgewiesen.

gewinnen und zwar in unveränderter Menge. (Über Umkehrbarkeit im engeren Sinne s. S. 53.)

3. Alle chemischen Reaktionen erfolgen nach festen Mengenverhältnissen. Nimmt man bei dem obigen Versuch statt 7 Teilen Eisen auf 4 Teile Schwefel etwa 9 Teile Eisen auf 4 Teile Schwefel, so bleiben 2 Teile Eisen übrig, und es bilden sich doch nur 11 Teile Schwefeleisen. Ebenso liefert Zinnober bei der Zersetzung stets ein Mengenverhältnis Schwefel zu Quecksilber wie 4 : 25.

4. Chemische Reaktionen sind stets mit Wärmeänderungen verknüpft. Die Verbindung des Eisens mit dem Schwefel liefert eine so große Wärmemenge, daß das ganze Produkt in hellrotglühendem Zustande ist. Umgekehrt erfordert die Zersetzung des Schwefelquecksilbers die Zufuhr von Wärme, solange wie der Vorgang dauert; sie steht sogleich still, wenn diese Zufuhr aufhört. Meist sind, wie hier, Verbindungen mit Wärmeabgabe, Zersetzung mit Wärmeaufnahme verknüpft, doch kommt der umgekehrte Fall auch vor (s. Kap. 6.) Nicht zu verwechseln hiermit ist die Tatsache, daß man, um den Vorgang einzuleiten, im Falle des Schwefeleisens zuerst an einer Stelle ein wenig Wärme zuführen mußte (s. dar. auch Kap. 6.)

**2. Elemente und Verbindungen.** Wie man Zinnober durch Wärmezufuhr in seine beiden Bestandteile spalten kann, so lassen sich auch fast alle andern uns bekannten Stoffe, teils durch derartige physikalische Mittel, wie Wärme oder Elektrizität, teils durch Einwirkung anderer Stoffe in zwei oder mehr Bestandteile zerlegen. So kann man z. B. aus Wasser mit Hilfe des elektrischen Stromes leicht zwei Gase — Wasserstoff und Sauerstoff — gewinnen, durch deren Vereinigung umgekehrt wieder Wasser entsteht, die also als die Bestandteile des Wassers anzusehen sind usw. Es entsteht sogleich die Frage, wie weit denn nun diese Zerlegbarkeit der Stoffe geht. Sind etwa Schwefel, Quecksilber und Eisen, Wasserstoff und Sauerstoff noch wieder weiter zerlegbar, oder sind wir mit ihnen schon am Ende? — Wir nennen alle Stoffe, welche sich durch keinerlei Mittel weiter zerlegen lassen, Grundstoffe oder Elemente. Es hat sich gezeigt, daß die eben genannten fünf Stoffe tatsächlich dazu gehören. Ein solches Ergebnis ist zunächst, sofern es nicht etwa noch andere Mittel gibt, um darüber zu entscheiden, ob ein Stoff zu den Elementen gehört, als ein bloß empirisches, jederzeit durch neue Forschungen zu berichtigendes anzusehen. Denn was uns nicht ge-

lingt etwa die Zerlegung von Eisen, kann ja vielleicht einer späteren Generation gelingen (s. jedoch den letzten Abschnitt.)

Trotz der unerhört großen Zahl bekannter Stoffe, die man auf etwa  $\frac{3}{4}$  Millionen, nach anderen sogar auf  $1\frac{1}{2}$  Millionen taxiert, kennt man nach den bisherigen Forschungen nur etwa 80 Elemente. Von diesen sind aber auch noch weitaus die meisten überaus seltene, nur dem Chemiker bekannte Stoffe und finden sich nur ganz vereinzelt frei oder in chemischen Verbindungen auf der Erde. Fast alle die zahllosen Stoffe, mit denen wir es im täglichen Leben zu tun haben, sowie die, welche den größten Teil der festen Erdkruste bilden, bestehen aus nur etwa  $1\frac{1}{2}$ —2 Dutzend der häufigeren Elemente, ja, die ganze unermessliche Schar der organischen (Pflanzen- und Tier-)Stoffe besteht sogar nur aus den vier Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, nebst einigen mehr oder minder häufig vorkommenden Nebenelementen, wie Schwefel, Phosphor, Eisen, Kalium u. a.

Man teilt seit langer Zeit die Elemente ein in Metalle und Nichtmetalle. Neben diesen beiden übrigens nicht ganz scharf voneinander geschiedenen Gruppen gibt es jedoch noch eine ganz abseits stehende Gruppe erst vor kurzem entdeckter Elemente, welche, weil sie sämtlich bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind und sich durch völlige Verbindungsunfähigkeit auszeichnen, den Namen Edelgase führen (Helium, Neon, Argon u. a.) Sie spielen, wie unten noch zu zeigen sein wird, trotzdem für die theoretische Chemie eine sehr bedeutsame Rolle.

Die Metalle sind sämtlich mit Ausnahme des Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur fest. Sie sind gute Leiter für Wärme und Elektrizität, besitzen für Licht ein starkes Absorptions- und Reflexionsvermögen (daher der „Metallglanz“) und sind meist zäh und ausziehbar. Letztere Eigenschaft besitzen sie jedoch nicht alle und auch das einzelne Metall nicht unter allen Umständen. So ist z. B. Zink bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich spröde, bei  $100 - 150^{\circ}$  geschmeidig, über  $200^{\circ}$  wieder so spröde, daß man es im Mörser zerpulvern kann.

Die Nichtmetalle bilden nur eine kleine Minderheit unter den Elementen. Gasförmig sind: Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Fluor und Chlor; flüssig ist Brom; fest sind: Bor, Kohlenstoff, Silizium, Schwefel, Selen und Phosphor.

Auf der Grenze zwischen Metallen und Nichtmetallen stehen einige Elemente wie Tellur, Arsen, Antimon, Germanium u. a.

Um die Elemente kurz bezeichnen zu können, ist man übereingekom-

men, ihre Namen durch den Anfangsbuchstaben der lateinischen Bezeichnung, ev. mit einem charakterisierenden Zusatzbuchstaben, abzufürzen z. B. Fe = Eisen (Ferrum), S = Schwefel (Sulfur), Cu = Kupfer (Cuprum) aber C = Kohlenstoff (Carbo), N = Stickstoff (Nitrogenium) aber Na = Natrium usw. S. d. Tabelle S. 14.

**3. Das Gesetz der konstanten Proportionen.** Schon oben ist der Satz ausgesprochen worden, daß alle chemischen Reaktionen in feststehenden Mengenverhältnissen erfolgen. Wir wollen diesem Satz jetzt die etwas engere Fassung geben:

Alle chemischen Verbindungen sind aus ihren Elementen in einem unabänderlichen Mengenverhältnis zusammengesetzt.

Dieser Satz heißt das „Gesetz der konstanten Proportionen“. Er ist, wie man leicht einsieht, gleichbedeutend mit der Tatsache, daß eine chemische Verbindung überhaupt ein ganz bestimmter, eindeutig definierbarer Stoff ist. Wären nämlich die Mengenverhältnisse beliebig veränderlich, so würde offenbar alles ohne feste Grenzen in einander laufen, und es gäbe dann außer den Elementen selbst überhaupt keine eindeutig bestimmten „Stoffindividuen“.

Der Satz sagt jedoch nicht aus, daß zwei oder mehr bestimmte Elemente sich nur in einem einzigen Mengenverhältnis verbinden, welche irreführende Formulierung vielfach anzutreffen ist. Es ist vielmehr durchweg die Regel, daß dieselben Elemente sich in verschiedenen Mengenverhältnissen miteinander verbinden können, wobei dann aber natürlich auch völlig verschiedene Stoffe entstehen. So gibt es z. B. neben der oben erwähnten Verbindung Schwefeleisen ( $Fe : S = 7 : 4$  s. o.) in der Natur eine Verbindung von Eisen und Schwefel im Verhältnis  $7 : 8$ , die ein goldgelbes, glänzendes Mineral bildet (Eisenkies). Sauerstoff und Stickstoff verbinden sich in 5 verschiedenen Verhältnissen, Sauerstoff und Blei in vier Verhältnissen usw.

Es sei endlich darauf hingewiesen, daß in der obigen Formulierung absichtlich das allgemeine Wort „Mengenverhältnis“ gewählt wurde. Es ist gleichgültig, ob wir dies „Mengenverhältnis“ durch Raumteile oder durch Gewichtsteile angeben wollen. Beim Schwefeleisen hatten wir oben das Gewichtsverhältnis  $7 : 4$  angeführt. Zersetzt man Wasser durch den elektrischen Strom, so erhält man auf 2 Raumteile H 1 Raumteil O. Natürlich kann man hiernach auch leicht das Gewichtsverhältnis ausrechnen. Denn da 1 Raumteil O 16 mal schwerer ist als ein Raumteil H (genauer 15,88 mal), so folgt, daß sich im Wasser

8 I. Die chem. Verbindungsgesetze u. ihre Erklärung durch die Atomtheorie  
die Bestandteile dem Gewicht nach wie 2 : 16 oder 1 : 8 verhalten (genauer 2 : 15,88 oder 1 : 7,94).

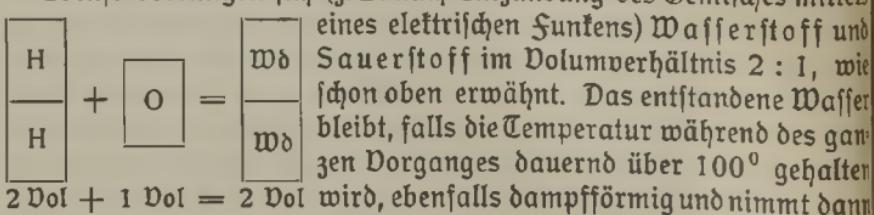
Für die Volumverhältnisse und Gewichtsverhältnisse der Elemente in den chemischen Verbindungen gelten nun eine Reihe von Gesetzen, deren nähere Feststellung den Grundstein zu dem ganzen Gebäude der theoretischen Chemie gelegt hat. Diese Gesetze sind nach mancherlei Vorarbeiten, die besonders den deutschen Chemikern Richter und Wenzel zu verdanken sind, am Anfang des vorigen Jahrhunderts (1802—1811) durch die Forscher Dalton, Gay-Lussac und Avogadro gefunden worden. Wir wollen hier von dem genauen historischen Gange jedoch nach Belieben abweichen, um möglichst einfach und leicht verständlich zu versöhren, und betrachten deshalb zuerst

4. Das Gesetz der einfachen Volumverhältnisse: Bei der Vereinigung gasförmiger Elemente stehen die Volumina derselben in einem einfachen ganzzahligen Verhältnis. Soweit auch die entstandene Verbindung gasförmig ist, steht auch ihr Volum zu dem der Komponenten in einem einfachen Zahlenverhältnis.

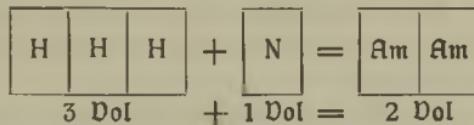
Wir wollen dies Gesetz zunächst an einigen Beispielen erläutern, wobei wir aber ganz davon abssehen, auf welche Weise die Verbindung der Elemente zu bewerkstelligen ist, was ja nicht immer direkt möglich ist, sondern oft Umwege erfordert. Diese sind für unser Gesetz unwesentlich.

Mischt man beispielsweise Wasserstoff und Chlor, so vereinigen sich (u. a. infolge von Belichtung) diese beiden Elemente stets im Volumverhältnis 1 : 1, also zu gleichen Teilen, wobei eine gleichfalls bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Verbindung entsteht, welche Chlorwasserstoff oder Salzsäuregas heißt (Salzsäure heißt die Auflösung dieses Gases in Wasser). Diese Verbindung nimmt genau den ursprünglichen Raum ein.

Ein etwaiger Überschuss von H oder Cl bleibt unverbunden zurück. Ebenso vereinigen sich (z. B. nach Entzündung des Gemisches mittels



2 Volumteile ein, aus 2 I H und 1 I O werden also nicht 3, sondern nur 2 I Wasserdampf. Hier erfolgt somit bei der Verbindung eine Volumverminderung auf zwei Drittel.



Stickstoff(N) und Wasserstoff vereinigen sich zu gasförmigem Ammoniak nach dem Schema

An diesen drei Fällen und einer großen Zahl weiterer ist das Gesetz der einfachen Volumverhältnisse zuerst von Gay-Lussac festgestellt worden (1804—1808). Wir ziehen nun aus ihm eine weitere Folgerung, indem wir zugleich die an sich einleuchtende Annahme machen, daß das Gesetz auch für diejenigen Elemente gültig sein würde, welche wegen praktischer Schwierigkeiten deshalb vorläufig nicht daraufhin untersucht werden konnten, wie sie in einz. B. Eisen, Platin, Kohle u. dgl. schwer schmelzbare, erst recht also sehr schwer vergasbare Stoffe. Die Berechtigung dieser Annahme wird durch die Richtigkeit der daraus zu ziehenden Folgerungen vollauf bestätigt. Diese betreffen

**5. Die Gewichtsverhältnisse bei chemischen Reaktionen.** Es folgt nämlich aus dem Vorigen sofort der Satz, daß die Gewichtsverhältnisse der Elemente in den Verbindungen stets durch kleinere Vielfache ihrer spezifischen Gewichte im Gaszustande ausdrückbar sein müssen.

Es wiegt beispielsweise je 1 Liter H : 0,0896, N : 1,25, O : 1,43, stets im Cl : 3,17 g, diese Zahlen verhalten sich abgerundet wie 1 : 14 : 16 : 35,4 gleiches (H : N : O : Cl). Beziehen wir die spezifischen Gewichte auf H = 1, bei gewöhnlichen Zahlen direkt die spezifischen Gewichte der vier Elemente. (Besser: die „relativen“ Gewichte.) Verbinden sich nun zwei oder mehr dieser vier Elemente miteinander nach einem einfachen ganzheitlichen Volumverhältnis, wie oben, so ist das Gewichtsverhältnis offenbar durch die entsprechenden Vielfachen der Zahlen 1 ; 14 ; 16 ; 35,4 gegeben.

Es verbinden sich z. B. H, N, O nach dem Volumverhältnis 1 : 1 : 3, demnach ist das Gewichtsverhältnis der Bestandteile in der betr. Verbindung (Salpetersäure)  $1 \cdot 1 : 1 \cdot 14 : 3 \cdot 16 = 1 : 14 : 48$ . Oder es verbinden sich (auf Umwegen) alle vier Elemente im Volumverhältnis H : N : O : Cl = 4 : 1 : 3 : 1 (Ammoniumchlorat), woraus das Gewichtsverhältnis 4 : 14 : 48 : 35,4 folgt. Welche Verbindung dieser Elemente also auch vorliegen mag, stets muß das Gewichtsverhäl-

## 10 I. Die chem. Verbindungsgesetze u. ihre Erklärung durch die Atomtheorie nach Vielfache (Multipla) der Zahlen 1, 14, 16, 35,4 zurückführbar sein.

Ein solches Gesetz ist nun in der Tat schon vor der Entdeckung des Gay-Lussacschen Volumgesetzes durch Dalton gefunden worden (1802). Man nennt es

**Das Gesetz der multiplen Proportionen:** Die Gewichtsverhältnisse der Elemente in den Verbindungen lassen sich stets durch Vielfache ganz bestimmter Zahlen, der sogenannten Verbindungsgewichte der Elemente, ausdrücken.

Diese „Verbindungsgewichte“ ( $H = 1$ ,  $O = 16$ ,  $Cl = 35,4$  usw.) sind nach den Gesagten nichts anderes als die spezifischen Gewichte der Elemente im Gaszustande, bzw. Vielfache oder Teile davon. (Das Gesetz selbst lässt ja ein Vielfaches unbestimmt). Die Feststellung der Verbindungsgewichte ist jedoch nun von der Vergasung der betreffenden Elemente und der Messung ihrer spezifischen Gewichte im Gaszustand ganz unabhängig. Denn wir können natürlich auch bei festen und flüssigen Elementen durch sorgfältige quantitative Analyse einer Verbindung das Gewichtsverhältnis der Bestandteile feststellen (z. B. im Schwefeleisen  $Fe : S = 7 : 4$ ), und eben dabei ergibt sich schon die merkwürdige, durch das Gesetz der multiplen Proportionen ausgedrückte Tatsache, daß diese Gewichtsverhältnisse stets wieder durch Vielfache derselben Zahlen, einer für jedes Element, angebar sind. Darauf, daß diese Verbindungsgewichte wieder in einer so einfachen Beziehung zu den spezifischen Gewichten im Gaszustand stehen und somit das Gesetz der Verbindungsgewichte tatsächlich eine Folgerung des Gesetzes der einfachen Volumverhältnisse ist, ist man erst nachträglich aufmerksam geworden.

Aus Gründen, die sehr bald zur Sprache kommen werden, setzt man nicht bei allen Elementen das Verbindungsgewicht einfach gleich dem (auf  $H = 1$  bezogenen) spezifischen Gewicht, sondern bei einigen auch gleich dem Doppelten, oder der Hälfte usw. dieser letzteren Zahl. An dem Gesetze, das ja sowieso nur mit unbestimmt bleibenden Vielfachen rechnet, wird dadurch nichts geändert. Es ist überdies natürlich an sich gleichgültig, welches Element wir bei der ganzen Erörterung als Normalelement zu Grunde legen wollen. Man nimmt den Wasserstoff, weil er das leichteste Element ist und deshalb mit dem kleinsten spezifischen Gewicht zugleich das kleinste Verbindungsgewicht hat. Diese setzt man willkürlich = 1. Zeitweise ist für die Verbindungsgewichte

auch die Festsetzung  $O = 100$  im Gebrauch gewesen. Dann sind die heutigen Zahlen ( $O = 16$ ) alle mit  $\frac{100}{16}$  zu erweitern.

Ferner ist zu beachten, daß alle hier angegebenen Zahlen (14, 16 usw.) abgerundete Werte sind. Die genaue Ermittlung derselben auf möglichst viele Stellen bildet eine dauernd fortgesetzte Aufgabe der analytischen Chemie. Da insbesondere das Verhältnis H : O nur schwer genau bestimmbar ist (1 : 15,88), die meisten Elemente sich aber leicht mit O und nur wenige mit H verbinden, so daß man ihre Verbindungs-gewichte zunächst stets mit Bezug auf O bekommt, so ist man neuerdings wieder dazu übergegangen, nicht H = 1, sondern O = 16 zu Grunde zu legen. Dann wird H = 1,008 und bei der Neubestimmung des Verhältnisses H : O braucht nur dieser Wert, nicht aber auch sämtliche anderen geändert zu werden, was nötig wäre, wenn man H = 1 festhielte und O = 15,88 ändern müßte.

Die Tabelle auf S. 14 enthält die auf H = 1,008, O = 16 bezogenen Werte.

Wir wenden uns nunmehr zu der gleichfalls von Dalton (1806) gegebenen Erklärung dieses ganzen Tatsachenkomplexes auf Grund der sogenannten

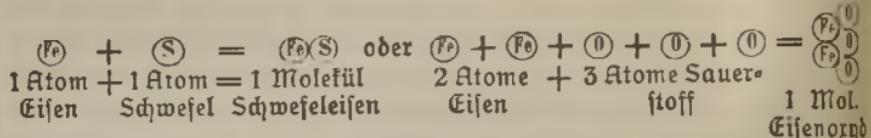
**6. Molekular- und Atomhypothese**, einer Lehre, die schon im Altertum von den Philosophen Empedokles, Demokrit u. a. aufgestellt und nunmehr, nach fast 2000 Jahren, durch die neuste Entwicklung der Physik und Chemie zum Range eines vollgültigen wissenschaftlichen Tatsachenurteils erhoben worden ist. (L. V. 24 bis 27, 31, 32.)<sup>1)</sup> Wir wollen sie zunächst in der heute allgemein gebräuchlichen Form aussprechen und sodann zeigen, wie aus ihr die oben erörterten Tatsachen folgen.

Wir nehmen an, daß jedes Element aus Teilchen einer äußerst geringen, jedoch endlichen, bestimmten (und bestimmbar) Größe besteht, die bei demselben Element alle gleich, bei verschiedenen Elementen aber verschieden sind. Diese Teilchen sollen Atome heißen (von atomos griech. = unteilbar; wir lassen es jedoch dahingestellt, ob es etwa noch Mittel gibt, diese Teilchen noch weiter zu teilen, sondern behaupten nur, daß sie bei allen chemischen Reaktionen im wesentlichen nur als Ganzes, also unverändert, in Betracht kommen). Die chemische Verbindung zweier oder mehrerer Elemente miteinan-

1) L. V. = Literaturverzeichnis am Anfang des Buches.

## 12 I. Die chem. Verbindungsgesetze u. ihre Erklärung durch die Atomtheorie

der besteht darin, daß sich die Atome der einen und die der anderen Art in ganz bestimmten Anzahlen, z. B. je eins von jeder Art, oder zwei von der einen, drei von der anderen usf. zusammenlagern. Den so entstandenen Komplex nennen wir ein **Molekül**.<sup>1)</sup> Z. B.



Ein Molekül ist hiernach der kleinste für sich allein existenzfähige Teil irgend eines Stoffes, er ist nur auf chemischem Wege noch in seine Atome zerlegbar. Wie sein man einen Stoff auch mechanisch zer- teilen mag, weniger als ein Molekül davon läßt sich nicht abtrennen.

Wir wollen ferner nach allgemeiner Übereinkunft fortan unter dem Symbol H, O usw. stets ein Atom des betr. Elements verstehen und die Moleküle dann in der leicht verständlichen „Formel“  $\text{FeS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (Wasser) usw. schreiben. Eine vorgesetzte Zahl (2  $\text{HCl}$ , 3  $\text{H}_2\text{O}$  usw.) soll sich auf das ganze Molekül beziehen.

Um diesen ganzen, dem Neuling zunächst meist etwas unbestimmt und phantastisch erscheinenden Begriffen einen noch etwas präziseren Inhalt zu geben, sei hier sogleich angeführt, daß nach den neuesten Ergebnissen z. B. ein H-Atom  $1,63 \cdot 10^{-24}$  (Quadrillionstel) Gramm wiegt oder etwa, daß in 1 ccm Luft ca. 55 Trillionen ( $10^{18}$ ) O- bzw. N-Atome, in einem ccm Wasser (ein Fingerhut voll) etwa 34 000 Trillionen Moleküle  $H_2O$  enthalten sind (s. dar. S. 36).

Unter dem „Atomgewicht“ bzw. „Molekulargewicht“ eines Elements bzw. einer Verbindung wollen wir jedoch nicht diese nur schwer und indirekt bestimmbarer absoluten Größen verstehen, sondern relative Zahlen (Verhältniszahlen), welche nur angeben sollen, wieviel mal schwerer ein Atom O, N, Cl usw., bzw. ein Molekül  $H_2O$ ,  $Fe_2O_3$  usw. ist als ein Normal-Atom, dessen Gewicht wir = 1 setzen. Als solches wählen wir wieder aus einem sogleich ersichtlich werdenden Grunde das Wasserstoff-Atom,  $H = 1$ . Alsdann sind die anderen (relativen) Atomgewichte nämlich identisch mit den oben als „Verbindungsge wicht“ bezeichneten Zahlen ( $O = 16$ ,  $N = 14$  usw.). In der Tat: Verbinden sich z. B. je 1 Atom Fe und 1 Atom S zu einem Molekül Schwefeleisen ( $FeS$ ), so ist ja das Gewichtsverhältnis der Bestandteile

1) **molecula** (lat.) Diminutiv von **moles** = Masse, also Massenteilchen.

er and in diesem Molekül einfach das Verhältnis der „Atomgewichte“, d. h. einerlei, ob wir diese als absolute oder als relative Zahlen auffassen; außerdem dann gilt aber dasselbe Verhältnis auch für  $2, 3, \dots x$  Moleküle, d. h. für  $x$  ein ganz beliebiges Quantum Schwefeleisen. Das Gewichtsverhältnis der beiden Bestandteile muß also durch das Verhältnis  $\frac{O}{Fe} = \frac{\text{Atomgewicht O}}{\text{Atomgewicht Fe}}$  ausdrücken. Ebenso verhält sich im Eisenoxyd (Molekül:  $Fe_2O_3$ ) der Anteil Eisen zum Anteil Sauerstoff, wie das doppelte Atomgewicht des Eisens ( $2 \cdot 56$ ) zu dem dreifachen des Sauerstoffs ( $3 \cdot 16$ ) und so überall: Alle Gewichtsverhältnisse der Elemente in den Verbindungen sind durch Vielfache der Atomgewichte ausdrückbar. Das ist aber ersichtlich das „Gesetz der multiplen Proportionen“ und die „Verbindungsgewichte“, von denen dieses handelt, sind nichts anderes als die relativen Atomgewichte, vorausgesetzt, daß wir für beide daselbe Normalelement ( $H = 1$ ) zu Grunde legen. Die experimentelle Bestimmung der Verbindungsgewichte durch Analyse ergibt also unmittelbar auch die relativen Atomgewichte (bis auf eine noch zu erörternde Unbestimmtheit).

Die folgende Tabelle enthält die Atomgewichte, bezogen auf  $H = 1,008$ :  
 $O = 16$  (s. o.). Unter Molekulargewicht einer Verbindung ist dann einfach die Summe der Atomgewichte des Moleküls zu verstehen, z. B.  $H_2O$  (Wasser) =  $2 \cdot 1 + 16 = 18$ ,  $Fe_2O_3 = 2 \cdot 56 + 3 \cdot 16 = 160$ . — Wir wollen hier wie überall nur mit den abgerundeten Werten rechnen.

Endlich setzen wir noch fest, daß wir unter einem „Grammatom“ bzw. „Grammolekül“ ein Quantum des betr. Stoffes verstehen wollen, das so viel g wiegt, wie das relative Atomgewicht (1, 14, 16 usw.) angibt, also 1 g H, 16 g O, 18 g  $H_2O$  usw. Statt Grammolekül sagt man kurz auch 1 Mol. Zur Übung redue der Leser aus, wie viel g ein Mol Schwefelsäure  $H_2SO_4$ , Salpetersäure  $HNO_3$ , Äthnatrion  $NaOH$ , Kochsalz  $NaCl$ , Alkohol  $C_2H_5O$ , Traubenzucker  $C_6H_{12}O_6$  bedeutet?

**7. Die Regel von Avogadro:** Wir haben soeben gesehen, daß die „Verbindungsgewichte“ der Elemente mit ihren (relativen) Atomgewichten zahlenmäßig übereinstimmen. Vorher aber war gezeigt worden, daß — wegen des Gesetzes der einfachen Gasvolumina — die Verbindungsgewichte auch gleichbedeutend mit den spezifischen Gewichten der Elemente im Gaszustande bzw. Vielfachen oder Teilen davon sind. Hieraus

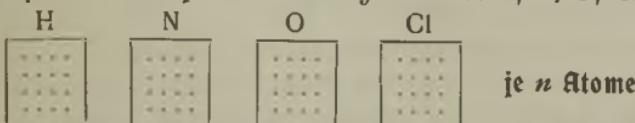
## Atomgewichtstabelle.

Name	Zeichen	Atomgewicht	Name	Zeichen	Atomgewicht
Silber	Ag	107,9	Stickstoff	N	14,0
Aluminium	Al	27,1	Natrium	Na	23,0
Argon	Ar	39,9	Niobium	Nb	93,5
Arsen	As	75,0	Neodymium	Nd	144,3
Gold	Au	197,2	Neon	Ne	20
Bor	B	11,0	Nickel	Ni	58,7
Barium	Ba	137,4	Sauerstoff	O	16,0
Beryllium	Be	9,1	Osmium	Os	190,9
Wismut	Bi	208,0	Phosphor	P	31,0
Brom	Br	79,9	Blei	Pb	207,1
Kohlenstoff	C	12,0	Palladium	Pd	106,7
Kalzium	Ca	40,1	Praseodymium	Pr	140,6
Kadmium	Cd	112,4	Platin	Pt	195,0
Zerium	Ce	140,2	Radium	Ra	226,4
Chlor	Cl	35,4	Rubidium	Rb	85,4
Kobalt	Co	59,0	Rhodium	Rh	102,9
Chrom	Cr	52,1	Ruthenium	Ru	101,7
Zæsium	Cs	132,8	Schwefel	S	32,1
Kupfer	Cu	63,6	Antimon	Sb	120,2
Dysprosium	Dy	162,5	Skandium	Sc	44,1
Erbium	Er	167,4	Selen	Se	79,2
Europium	Eu	152,0	Silizium	Si	28,3
Fluor	F	19,0	Samarium	Sm	150,4
Eisen	Fe	55,8	Zinn	Sn	119,0
Gallium	Ga	69,9	Strontium	Sr	87,6
Gadolinium	Gd	157,3	Tantal	Ta	181,0
Germanium	Ge	72,5	Terbium	Tb	159,2
Wasserstoff	H	1,0	Tellur	Te	127,5
Helium	He	4,0	Thorium	Th	232,4
Quicksilber	Hg	200,0	Titan	Ti	48,1
Indium	In	114,8	Thallium	Tl	204,0
Iridium	Ir	193,1	Thulium	Tu	168,5
Jod	J	126,9	Uran	U	238,5
Kalium	K	39,1	Vanadium	V	51,2
Krypton	Kr	81,8	Wolfram	W	184,0
Lanthan	La	139,0	Xenon	X	128
Lithium	Li	7,0	Yttrium	Y	89,0
Lutetium	Lu	174	Ytterbium (Neoytterbium)	Yb	172
Magnesium	Mg	24,3	Zink	Zn	65,4
Mangan	Mn	54,9	Zirkonium	Zr	90,6
Molybdän	Mo	96,0			

folgt, daß die Atomgewichte gasförmiger Elemente mit ihren spezifischen Gewichten (bzw. Vielfachen oder Teilen davon) — beides bezogen auf H = 1 — übereinstimmen, oder anders gesagt, daß die Gewichte gleicher Raumteile gasförmiger Elemente im Verhältnis der Atomgewichte (oder Vielfacher davon) stehen. Für H, N, O und Cl z. B. stellen also die 4 Zahlen 1; 14; 16; 35,4 gleichzeitig 1. die relativen Atomgewichte, 2. die Verbindungsge- wichts, 3. die spezifischen Gewichte (d. h. die Gewichte gleicher Raum- teile) dar.

Hieraus folgt nun aber der bemerkenswerte Satz, daß in gleichen Raumteilen dieser vier Gase gleich viel Atome enthalten sein müssen.

Denn haben wir in je einem Kubikzentimeter H, N, O, Cl  $n$  Atome



1      14      16      35,4      Gewicht je eines Atoms

und verhalten sich die Atomgewichte wie 1 : 14 : 16 : 35,4, so ver- halten sich auch die Gewichte der je  $n$  Atome, d. h. der vier Kubikzentimeter, wie diese Zahlen. Umgekehrt: Nur wenn in allen 4 Kubikzentimetern gleich viel Atome enthalten sind, kann das Verhältnis der Gewichte dieser gleichen Raumteile gleich dem Verhältnis der Atom- gewichte sein.

Es hat sich nun aber herausgestellt, daß eine ähnlich einfache Be- ziehung nicht nur für die gasförmigen Elemente, sondern auch für alle Verbindungen besteht. Es beträgt beispielsweise für die Verbindungen

	Wasser- dampf	Ammoniak	Chlorwasser- stoff	Kohlendioxyd
das Molekulargewicht	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	HCl	CO <sub>2</sub>
je ein Liter wiegt	18	17	36,4	44
	0,804	0,762	1,62	1,98 g

Ein Vergleich dieser beiden Zahlenreihen ergibt ihre Proportionalität. Also:

Die spezifischen Gewichte gasförmiger Stoffe verhalten sich wie ihre Molekulargewichte, woraus nach demselben Schlußverfahren wie oben folgt:

In gleichen Raumteilen verschiedener Gase sind gleich viel Moleküle

16 I. Die chem. Verbindungsgefüze u. ihre Erklärung durch die Atomtheorie  
enthalten — gleiche Umstände, d. h. gleichen Druck und gleiche  
Temperatur, vorausgesetzt.

Dieser für die gesamte theoretische Physik und Chemie grundlegend wichtige Satz wurde zuerst von dem italienischen Physiker Graf Amadeo Avogadro 1811 ausgesprochen (im Anschluß an Gay Lussacs und Daltons Untersuchungen). Man bezeichnet ihn als die „Regel von Avogadro“.

Der Satz erleidet jedoch scheinbare Ausnahmen beim Vergleich gasförmiger Verbindungen mit Elementen. Es beträgt beispielsweise für

	Wasser- stoff	Sauer- stoff	Wasser- dampf	Kohlendioxyd
das Atom- bzw. Molekülargewicht	1	16	18	44
je ein Liter wiegt (s. o.)	0,0896	1,43	0,804	1,98 g

Die letzten Zahlen verhalten sich nun aber nicht wie 1 : 16 : 18 : 44, sondern wie 2 : 32 : 18 : 44. Das obige Schlußverfahren ergibt demnach, in derselben Weise wie vorher angewandt, daß in einem bestimmten Raumteil der Elemente H oder O doppelt so viel Atome enthalten sind, als Moleküle  $H_2O$  und  $CO_2$  in den gleichen Raumentilen Wasserdampf bzw. Kohlendioxyd.

Dieser scheinbare Widerspruch lärt sich auf, wenn wir bedenken, daß es ja von vornherein durchaus wahrscheinlich ist, daß gleichartige Atome im allgemeinen ebenso aufeinander gewisse anziehende Kräfte ausüben werden, wie ungleichartige. Wenn sich je ein H- und Cl-Atom oder ein Fe- und S-Atom aneinander so fest binden, daß wir diesen Komplex (das Molekül  $HCl$  bzw.  $FeS$ ) nur mit großen Schwierigkeiten auf chemischem Wege wieder trennen können, warum sollen sich nicht auch z. B. je zwei H-Atome oder zwei O-Atome oder vielleicht auch noch mehrere untereinander in ähnlicher Weise binden? Es erklärt sich so zugleich die sonst unverständlich bleibende Tatsache, daß man sehr vielfach die Elemente, wie z. B. H und O, zunächst mischen kann, ohne daß ihre Verbindung eintritt. Die Moleküle  $H_2$  bzw.  $O_2$  müssen eben dann selbst erst in die Atome H und O zerlegt werden, ehe sich diese wieder zu Molekülen  $H_2O$  zusammensetzen können. Da die weitere Verfolgung dieses Gedankens denselben wirklich in jeder Hinsicht als brauchbar bestätigt hat, so stellen wir nunmehr fest:

Die Avogadrosche Regel gilt ganz allgemein, jedoch sind die Moleküle der Elemente gegebenenfalls als Verbindun-

gen gleichartiger Atome aufzufassen (z. B.  $H_2$ ,  $O_2$ ), die denen ungleichartiger Atome, wie  $HCl$  oder  $CaO$ , ganz analog sind. Aus den oben mitgeteilten Zahlen ergibt sich für Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor die Zweiatomigkeit ihrer Moleküle ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ). In jedem einzelnen Falle muß jedoch durch Vergleich des spezifischen Gewichts des Elements mit dem Atomgewicht diese Frage besonders entschieden werden. Es hat sich dabei herausgestellt, daß einige Elemente im Gaszustande 4-atomige Moleküle haben ( $P_4$ ,  $As_4$ ), manche wie die vier oben genannten 2-atomige (z. B. noch  $Br_2$ ,  $Cl_2$ ), viele aber auch einatomige (die bisher untersuchten Metalldämpfe z. B.  $Hg$ ,  $K$ ,  $Na$ , wahrscheinlich überhaupt alle, also die weitaus größte Mehrzahl der Elemente!). Einatomig sind höchstwahrscheinlich (aus anderen Gründen) auch die Edelgase: Helium, Argon usw. In zahlreichen Fällen bildet ein gasförmiges Element auch je nach Umständen (Temperatur, Druck) verschiedene große Moleküle ( $J_2$ — $J$ ,  $S_6$ — $S_2$ ,  $O_2$ — $O_3$  (Ozon)).

Für die praktischen Rechnungen erweist es sich meist als zweckmäßig, die Avogadrosche Regel statt auf den Raum eines Kubikzentimeters oder Liters auf den Raum zu beziehen, den ein „Mol“ eines Gases bei  $0^\circ$  und 760 mm Druck einnimmt (das Molvolumen). Dieser Raum ist für alle Gase der gleiche nach Avogadros Regel; er läßt sich leicht aus den obigen Angaben, z. B. dem Gewicht eines Liters Wasserstoff = 0,0896 g berechnen. Ein Mol  $H_2$  (2 g) nimmt dann  $\frac{2}{0,0896} = 22,4$  Liter ein (bei  $0^\circ$  und 760 mm Druck.).

Es ist ferner an dieser Stelle noch einmal darauf hinzuweisen, daß alles hier Gesagte sich lediglich auf Gase bezieht, mit Ausnahme des Gesetzes der multiplen Proportionen, für welches das Volumen ja gar nicht in Betracht kommt. Für alle Körper überhaupt, auch die festen und flüssigen, gilt natürlich ferner, daß die Gewichte von Mengen, welche gleich viel Moleküle enthalten, sich wie die Molekulargewichte verhalten, daß man daher solche „äquimolekularen“ Mengen am einfachsten bekommt, wenn man z. B. je ein Mol von den betr. Stoffen abwiegt. Aber nur bei Gasen sind das dann gleich große Volumina. Bei festen und flüssigen Stoffen läßt sich hierüber von vornherein nichts aussagen, da hier eben die einfache Beziehung zwischen Molekulargewicht und spezifischem Gewicht nicht besteht, welche die experimentelle, tausendsach bestätigte Grundlage der Avogadroischen Regel bildet.



## Zweites Kapitel.

## Die Systematik der Elemente.

**8. Die Wertigkeit oder Valenz der Elemente.** Bei Aufstellung der Formeln für die chemischen Verbindungen bemerkt man eine gewisse Regelmäßigkeit hinsichtlich der Anzahlen der sich miteinander verbindenden Atome. Wir gehen, um diese darzulegen, wieder vom Normalelement Wasserstoff aus. Es gibt zunächst eine Reihe von Elementen, die sich mit H Atom für Atom verbinden, das sind die „Halogene“ F, Cl, Br, J. (Die betr. Verbindungen HF, HCl, HBr usw. sind farblose, leicht in Wasser lösliche Gase, diese Lösungen sind starke Säuren: Flußsäure, Salzsäure usw.) Ferner gibt es eine Anzahl Metalle, die sich wieder mit den Halogenen Atom für Atom vereinigen, also sozusagen an Stelle eines Atoms H treten können: Kalium, Natrium, Silber u. a. also KCl, NaBr, AgJ usw. Diese sämtlichen Atome sollen aus einem sogleich ersichtlich werdenden Grunde einwertige Atome heißen.

Betrachten wir nun ein Element wie O. Dieses liefert Verbindungen des Typus  $H_2O$ ,  $K_2O$ ,  $Cl_2O$ ,  $Ag_2O$  usw. Es verbindet sich also ein Atom davon mit zwei einwertigen Atomen. Ebenso Ca :  $CaCl_2$ ,  $CaJ_2$  usw., aber nun auch  $CaO$ . Es ersetzt also auch überall zwei einwertige Atome. Solche Atome sollen zweiwertig heißen. Genau ebenso erklärt sich der Begriff eines dreiwertigen, vierwertigen usf. Atoms. Dreiwertig sind beispielsweise N (Stickstoff), P, As, Al, vierwertig C, Si. Also:  $NH_3$ ,  $NCl_3$ ,  $PH_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $Al_2O_3$ ;  $CH_4$ ,  $CBr_4$ ,  $CO_2$ ,  $SiO_2$  usw.

Die Verbindung der Atome erfolgt in der Regel gemäß ihrer Wertigkeit. Es gibt jedoch zahlreiche Ausnahmen hiervon, z. B.  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $CO$  u. a.

Manche Elemente treten auch durchgehends mit zwei oder mehr verschiedenen Wertigkeiten auf. So sind z. B. Stickstoff, Phosphor, Arsen u. a. nicht nur drei- sondern auch fünfwertig.

Neben  $NH_3$     $PCl_3$     $N_2O_3$     $As_2O_3$  usf. steht  
 $PCl_5$     $N_2O_5$     $As_2O_5$  usf.

Um diese Gesetzmäßigkeiten zu erklären, kann man am einfachsten annehmen, daß jedes Atom eine seiner Wertigkeit entsprechende Zahl von Angriffsstellen oder Anlagerungsflächen oder dgl. für andere Atome bzw. für die davon ausgehenden Kräfte besitzt. Die Regel würde dann besagen, daß im allgemeinen die Atome sich stets in solchen An-

zahlen zusammenfinden, daß keine freien derartigen Stellen, oder wie man kurz sagt, keine freien „Valenzen“ vorkommen. Hier erkennen wir dann auch den Grund, warum z. B. Wasserstoff, Sauerstoff usw. Moleküle  $H_2$ ,  $O_2$  ... bilden. Freilich entspricht dem die Tatsache nicht, daß die Metalldämpfe einatomig sind (K, Na).

Trotz der schon angedeuteten und auch vieler anderen Mängel leistet aber die Wertigkeitslehre und die soeben dafür gegebene Erklärung doch einen überaus wichtigen Dienst, einen so großen, daß man füglich behaupten kann, ohne sie viele die ganze heutige Chemie auseinander. Sie liefert uns nämlich eine, wenn auch sehr primitive Vorstellung von dem inneren Bau der Moleküle, der „Konstitution“ oder „Struktur“ derselben, wie man meist sagt. Nehmen wie nämlich jene Vorstellung an und symbolisieren die Valenzen des Atoms etwa je durch einen Pfeil, so können wir z. B. das Wassermolekül in der Form  $O \rightarrow \leftarrow H$  oder auch  $H \rightarrow \leftarrow O \rightarrow \leftarrow H$ , fürzer  $H-O-H$

schreiben, wobei also der Strich jedesmal das Ineinandergreifen zweier Valenzen vorstellen soll. Dann aber liefert dieses Formelbild wenigstens eine ungefähre Ahnung von der Anordnung oder der „Verkettung“ der Atome im Molekül. Wir sehen, daß hier die beiden H-Atome gar nicht direkt wie im Molekül  $H_2$ , sondern nur indirekt durch das O-Atom „aneinander gebunden“ sind. Ebenso liefert beispielsweise die „Konstitutionsformel“ der Blausäure  $H-C\equiv N$  sogleich ein Bild von der Verknüpfung der drei Atome darin.

Ihre glänzendsten Triumphen hat diese ganze hauptsächlich von Kekulé (um 1860) begründete Anschauungsweise in der organischen Chemie, d. h. der Chemie der Kohlenstoffverbindungen gefeiert. Nur das Strukturbild eines organischen Stoffs, wie z. B. Indigo, Alizarin usw. ist die Zauberformel, welche es dem Chemiker ermöglicht, ihn synthetisch zu erzeugen. Näheres darüber siehe in dem Bändchen des Verfassers: Einführung in die organische Chemie („Natürliche und künstliche Pflanzen- und Tierstoffe“ AuG Bd. 187)

Auch in die anorganische Chemie hat die Wertigkeitslehre trotz zahlreicher Schwierigkeiten, die sie aufgibt, Übersicht und Ordnung gebracht. In neuerer Zeit hat man vielfach versucht, die ihr anhaftenden Mängel durch eine Erweiterung der Grundlagen zu beseitigen. Man unterscheidet u. a. Haupt- und Nebenvalenzen. Mit ersten betätigt sich das Atom in seinen normalen Verbindungen gegen andere Atome, mit letz-

teren unter Umständen auch gegen ganze Atomkomplexe, die ihrerseits unter sich schon „gesättigt“ sind. Betreffs des Näheren sei z. B. auf A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie (Braunschweig 1913) verwiesen.

Die deutlichsten Beziehungen zeigt die Wertigkeit der Elemente zu der merkwürdigen Gesetzmäßigkeit, die wir nunmehr betrachten wollen, die man

**9. Das periodische System der Elemente** nennt. Nachdem schon früher von Döbereiner, Berzelius u. a. mehrfach auf Gruppen ähnlicher Elemente hingewiesen worden war, deren Eigenschaften sich deutlich nach dem Atomgewicht abstußen (z. B. die Halogene Fl, Cl, Br, J u. a.), fanden fast gleichzeitig Mendelejeff und Lothar Meyer (1867) eine durchgehende Regelmäßigkeit, die man am einfachsten so ausdrückt:

Ordnet man die Elemente nach ihrem Atomgewicht, so fehren in bestimmten Abständen (zunächst von je 8 Elementen) die ähnlichen Eigenschaften wieder. Schreibt man also je 8 Elemente in eine Horizontalreihe, so kommen die einander ähnlichen Elemente gerade in einer Vertikalkolonne unter einander zu stehen. Die Tabelle auf S. 21 gibt diese Anordnung, das sog. „periodische System der Elemente“ wieder. Es enthält dabei z. B. die erste (gewöhnlich als „nullte“ bezeichnete) Kolonne die reaktionsunfähigen Edelgase, die nächste („erste“) die Alkalimetalle Li, Na, K, Cs, Rb, die „siebente“ die Halogene usw. Eine Sonderstellung nehmen drei „Triaden“ einander sehr ähnlicher Elemente ein (Fe, Ni, Co; Ru, Rh, Pd; Os, Jr, Pt) die in einer 9. (8.) Kolonne ihren Platz finden.

Die Regelmäßigkeit ist freilich keine so ganz einfache, wie es zunächst den Anschein hat. Abgesehen von zwei merkwürdigen Ausnahmen, (Umstellung von A und K, J und Te) entdeckt man vor allem in den höheren Horizontalreihen eine ausgeprägte Doppelperiodizität. So schieben sich z. B. zwischen die Alkalimetalle die Metalle der „Kupfergruppe“ (Cu, Ag, Au), zwischen die „Erdalkalimetalle“ Ca, Sr, Ba die Metalle der „Magnesiumgruppe“ (Mg, Zn, Cd, Hg). Ferner nimmt das erste Element der Kolonnen meist eine Sonderstellung ein u. a. m. Näher darauf einzugehen ist hier unüblich, da das zu viele Kenntnisse aus der speziellen Chemie voraussehen würde.

Trotz dieser Mängel, die einen Ramzan zu dem Ausspruch veranlaßt haben, es sei „ein schmerzliches Vergnügen, sich in das periodi-

Das periodische System der Elemente.  
O = 16,00

E°	E <sup>I</sup> Cl E <sub>2</sub> <sup>I</sup> O	E <sup>II</sup> Cl <sub>2</sub> E <sup>II</sup> O	E <sup>III</sup> Cl <sub>3</sub> , E <sup>III</sup> O <sub>4</sub>	E <sup>IV</sup> H <sub>4</sub> , E <sup>IV</sup> O <sub>5</sub>	E <sup>V</sup> H <sub>5</sub> , E <sup>V</sup> O <sub>6</sub>	E <sup>VI</sup> H <sub>6</sub> , E <sup>VI</sup> O <sub>7</sub>	E <sup>VII</sup> H, E <sup>VII</sup> O <sub>8</sub>	E <sup>VIII</sup> O <sub>4</sub>
He = 4 Ne = 20,2	Li = 7 Na = 23	Be = 9,1 Mg = 24,3	B = 11 Al = 27,1	C = 12 Si = 28,4	N = 14 P = 31	O = 16 S = 32,1	F = 19 Cl = 35,4	...
A = 39,9	K = 39,1	Ca = 40,1	Sc = 44,1	Tl = 48,1	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 55,8 Ni = 58,7 Co = 59,0
.....	Cu = 63,6	Zn = 65,4	Ga = 70	Ge = 72,5	As = 75	Se = 79,2	Br = 80	.....
Kr = 82,9	Rb = 85,5	Sr = 87,6	Y = 89	Zr = 90,6	Nb = 94	Mo = 96	.....	Ru = 101,7 Rh = 102,9 Pd = 106,7
.....	Ag = 107,9	Cd = 112,4	In = 115	Sn = 119	Sb = 120,2	Te = 127,5	J = 126,9	.....
X = 130	Cs = 133	Ba = 137,4	La = 139 Erden	Ce = 140,2 Lu = 174	Seltene .....	W = 184	.....	Os = 191 Ir = 193 Pt = 195
.....	Au = 197,2	Hg = 200,6	Tl = 204,0 Akt D Th D	Pb = 207,1 Ra B u. D Th B, Akt B	Bi = 208 Ra Cu E Th C, Akt C	Pol = Ra F = 210,5 Ra Th C Akt	—	.....
Ra Em = 222,5 Th Em, Akt Em	—	Ra = 226,5 M Th I, Akt X, Th X	M Th 2 Akt 2	Th = 232,4 Rd Th, Rd Akt I, Ur X I, Ur Y	U X Akt 1	U I = 238,5, U II	—	.....

Die einander ähnlichen Elemente der gleichen Kolonne sind durch gleichen Wort getrennt (Doppelperiodicität). Die eingerahmten radioaktiven Elemente bilden eine „radioaktive Elementgruppe“.

sche System zu vertiefen", leistet es überaus wertvolle Dienste. Die hervorragendste Leistung ist unbezweifelbar die, daß es gelang, mit seiner Hilfe die Eigenschaften noch unentdeckter Elemente im wesentlichen richtig zu beschreiben. Schon Mendelejeff sagte auf diese Weise die Existenz und Eigenschaften der drei damals noch unbekannten Elemente Stannium, Gallium und Germanium voraus, für die er, um das System durchführen zu können, Plätze frei lassen mußte. Auch später hat sich bei allen Neuentdeckungen das System durchführen lassen, in zweifelhaften Fällen kann es deshalb auch umgekehrt mit zur Entscheidung über das Atomgewicht herangezogen werden. Ganz zuletzt erst sind auch die zahlreichen radioaktiven Elemente, freilich auf eine eigenartige Weise, in das System eingefügt (§. S. 102).

Am deutlichsten springen die Beziehungen des Systems zur Wertigkeit in die Augen.

Während die erste (nullte) Kolonne die verbindungsunfähigen („nullwertigen“) Edelgase enthält, enthält die zweite („erste“) die einwertigen Alkalimetalle, die folgende die zweiwertigen Erdalkalimetalle, usw. Eben deshalb zählt man auch 0, 1, 2 .. statt 1, 2, 3 .... Von der „fünften“ (Stickstoff) Kolonne an tritt eine ausgesprochene Verschiedenwertigkeit auf. Gegen H und Cl verhält sich diese Kolonne dreiwertig, die nächstfolgende zweiwertig, usw. also wieder abnehmend, gegen O dagegen mit steigender Wertigkeit 5, 6, 7, 8. In der Tabelle sind die normalen „Typen“ der Verbindungen mit H und Cl, bzw. mit O in der ersten Reihe angegeben. (E bezeichnet das Element.)

Also z. B.

0	1	2	3	4	3	2	1	—
—	LiCl	MgCl <sub>2</sub>	BH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	SH <sub>2</sub>	FIH	—
—	—	—	—	—	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	PtO <sub>4</sub>

Ebenso wie die Wertigkeit erweisen sich aber auch andere Größen als „periodische Funktionen“ der Atomgewichte. Wir übergehen hier die weiteren Einzelheiten, nur auf eine Seite der Sache wollen wir noch im Interesse späterer Darlegungen einen kurzen Blick werfen.

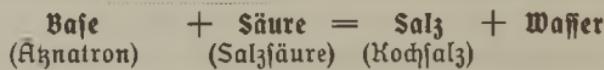
**10. Säuren, Basen und Salze.** Unter den chemischen Verbindungen sind den Forschern schon seit alter Zeit einige Gruppen besonders aufgefallen, welche gewisse Eigenschaften gemein haben und in besonders einfacher Weise sich miteinander umsetzen. An erster Stelle stehen da die Stoffe mit dem bekannten Geschmack, den wir als „sauer“ bezeichnen.

Diese haben noch eine Reihe weiterer Eigenschaften gemeinsam: sie färben z. B. gewisse Pflanzenfarben (Ladmus) um, meist in rot, sie bringen bestimmte Metalle, wie Zink, Eisen u. a., unter Entwicklung von Wasserstoff zur Auflösung u. a. m. Die Analyse dieser Säuren ergibt nun, 1. daß sie sämtlich Wasserstoffenthalten, 2. daß ihre andern Elemente durchweg von der rechten Seite der Tafel des periodischen Systems stammen. (Nur mit der sehr schwachen Borsäure  $H_3BO_3$  kommen wir bis in die „dritte“ Kolonne.) Einige Säuren enthalten neben H nur noch ein Element, in diesem Falle stets aus einer der letzten Kolonnen ( $HF$ ,  $HCl$ , ...  $H_2S$ ,  $HN_3$ ), die meisten dagegen statt dessen eine Atomgruppe, welche aus einem nicht metallischen oder auch einem (höheren) metallischen Element (N, S, P, Cr, Mn) und außerdem einer größeren oder kleineren Zahl von Sauerstoffatomen besteht (z. B.  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2CrO_4$ ,  $HMnO_4$ ). Vereinzelt sind daneben auch andere Gruppierungen, wie  $H_2CS_3$  (Sulfatkohlen-säure)  $HCN$  (Blausäure) u. a. bekannt. Sieht man von diesen weniger wichtigen ab, so unterscheidet man die zwei Hauptgruppen der Haloid-säuren ( $HF$ ,  $HCl$  usw.) und der Sauerstoffsäuren.

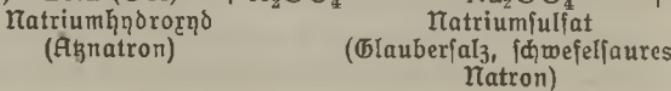
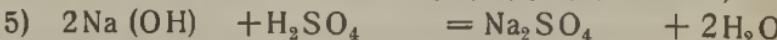
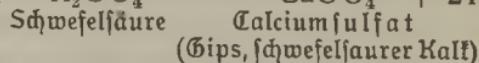
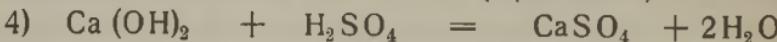
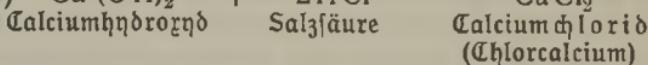
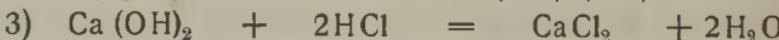
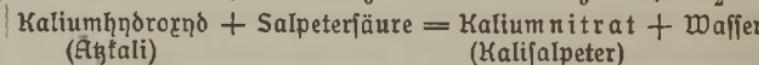
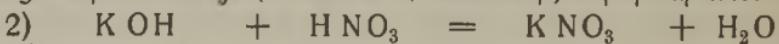
Schon den mittelalterlichen Chemikern war bekannt, daß die Wirkungen einer Säure aufgehoben oder „neutralisiert“ werden durch gewisse Stoffe, welche man, weil sie vordem zum Teil aus Aschen gewonnen wurden, Alkalien (von al = Artikel und qalaj = Asche, arab.) nannte und welche später den Namen „Basen“ erhielten. Am bekanntesten davon sind Ätzkali, Äznatron und Ätzalk (gelöschter Kalk). Die Lösungen dieser Stoffe heißen Laugen. Sie sind ebenfalls durch einen eigenartigen Geschmack ausgezeichnet (Seife und Soda schmecken so, obwohl sie im chemischen Sinn keine Basen sind), sie machen die Haut schlüpfrig, zerstören organische Gewebe und färben die durch Säuren veränderten Pflanzenfarben wieder um (z. B. Ladmus wieder in blau). Die Analyse ergibt für alle derartigen Basen Formeln des Typus  $Me(OH)_x$ , wobei Me ein  $x$ -wertiges Metallatom darstellt (z. B.  $KOH$ ,  $NaOH$ ,  $Ca(OH)_2$  u. a.). Man nennt die einwertige Atomgruppe  $OH$  Hydroxyl ( $\text{---O---H}$ ). Eine Base besteht also aus je einem Metallatom und so viel OH-Gruppen, als das Metall Wertigkeiten besitzt. Nun gibt es aber derartige „Hydroxyde“ von allen Metallen, nur sind dieselben meist nicht im Wasser löslich, wie die drei obigen, und können dann natürlich auch die oben genannten Eigenschaften der Basen nicht zeigen. Da sie jedoch in der sogleich zu erörternden Weise sich mit Säuren

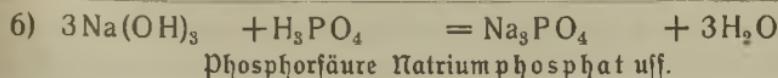
ebenso wie die löslichen Basen umsehen, so besaßt man in der Chemie auch diese unlöslichen Metallhydroxyde mit unter den Begriff Base, es sind also auch z. B.  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  und  $\text{Al}(\text{OH})_3$  Basen, obwohl sie weder Lackmus bläuen, noch laugig schmecken. Auffallend ist nun wiederum, daß die stärksten Basen ausgesprochenemassen den Metallen der am weitesten links stehenden Kolonnen des periodischen Systems zu gehören. Je weiter nach rechts, desto mehr verlieren die Metallhydroxyde den basischen Charakter und werden schließlich in den höheren Horizontalreihen sogar zu Säuren (z. B. Zinnsäure  $\text{H}_4\text{SnO}_4$ ). Man bezeichnet die Elemente hiernach auch als elektropositive (links) und elektronegative (rechts), da der fragliche Unterschied sich, wie wir später sehen werden, tatsächlich auf ein entgegengesetztes elektrisches Verhalten zurückführen läßt.

Die schon mehrfach erwähnte gegenseitige Umsetzung von Base und Säure vollzieht sich nach dem Schema der Gleichung

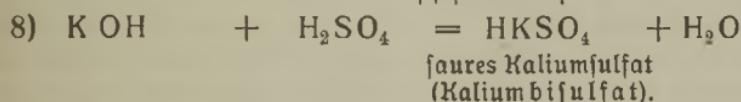
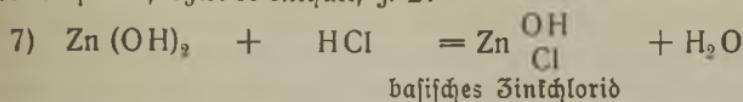


d. h. das Wasserstoffatom der Säure vereinigt sich mit dem Hydroxyl der Base zu Wasser, während sich das Metall mit dem „Säurerest“ (hier Cl) zum Salz verbindet. Dieser Vorgang heißt Neutralisation. Er sei noch an ein paar Beispielen einwertiger und mehrwertiger Basen und Säuren („mehrsäurige Basen“, „mehrbasische Säuren“) erläutert, wobei zugleich die in der Chemie übliche Bezeichnungsweise der Salze (= Metall + Säurerest) ersichtlich wird.





Nimmt man Quantitäten von Säure oder Base, welche zur Neutralisation nicht ausreichen, so erhält man im Falle mehrwertiger Base oder Säure ein „basisches“ oder „saures Salz“, d. h. ein Salz, welches noch OH, bzw. H enthält, z. B.



Besonders bemerkenswert ist, daß auch gewisse zusammengesetzte Atomgruppen die Neigung zur Basenbildung analog einem Metallatom zeigen. Die wichtigste derartige Gruppe ist die einwertige Gruppe  $\text{NH}_4$  ( $\text{N}^V$ ), welche wegen ihrer völligen Analogie mit Kalium (und Natrium) als Ammonium bezeichnet wird. Näheres darüber s. in der speziellen Chemie.

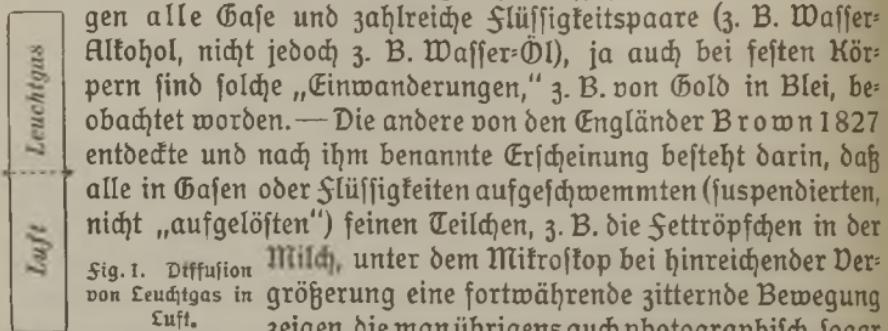
Die gegenseitigen Umsetzungen der Säuren, Basen und Salze untereinander machen den größten Teil der speziellen anorganischen Chemie aus. Wir kommen unten im Kapitel Elektrochemie noch einmal auf diese Tatsachen zurück.

### Drittes Kapitel.

#### Die kinetische Wärmetheorie und die Aggregatzustände.

**II. Grundlagen der kinetischen Theorie.** Die Avogadro'sche Regel ist im vorstehenden, wie auch in der geschichtlichen Entwicklung, lediglich aus chemischen Tatsachen erschlossen worden. Erst viel später sind von Seiten der physikalischen Forschung die tieferen Gründe für dieses so merkwürdig einfache Ergebnis aufgedeckt worden. Sie liegen in den Vorstellungen, welche die moderne Physik über das Wesen der Wärme zunächst hypothetisch entwickelt, heute aber auch experimentell überaus wahrscheinlich gemacht hat. Nach einer von D. Bernouilli schon vor über 100 Jahren ausgesprochenen, aber erst durch Krönig und Clausius (1856/57) endgültig in die Wissenschaft eingeführten Hypothese ist nämlich Wärme nichts anderes als Bewegung der Moleküle. Davon, daß solche Bewegungen dauernd stattfinden, über-

zeugen uns am anschaulichsten zwei Erscheinungsgruppen. Die erste bilden die Tatsachen der Diffusion, die zweite, noch handgreiflichere, die sog. Brownsche Bewegung. Stellen wir einen Zylinder mit Leuchtgas umgekehrt auf einen solchen mit Luft (Fig. 1) so ist nach einiger Zeit auch in dem unteren ein explodierbares Gasgemisch enthalten, das Leuchtgas ist also entgegen seinem viel geringeren spezif. Gewicht nach unten in die Luft, ebenso umgekehrt die Luft in das Leuchtgas hineingewandert („diffundiert“). Die gleichen Diffusionserscheinungen zeigen alle Gase und zahlreiche Flüssigkeitspaare (z. B. Wasser-Alkohol, nicht jedoch z. B. Wasser-Öl), ja auch bei festen Körpern sind solche „Einwanderungen“, z. B. von Gold in Blei, beobachtet worden. — Die andere von den Engländer Brown 1827 entdeckte und nach ihm benannte Erscheinung besteht darin, daß alle in Gasen oder Flüssigkeiten aufgeschwemmt (suspendierten, nicht „aufgelösten“) feinen Teilchen, z. B. die Fettröpfchen in der



zeigen, die man übrigens auch photographisch, sogar kinematographisch festhalten kann, an deren Wirklichkeit also keinerlei Zweifel besteht. Diese Bewegung verstärkt sich mit wachsender Temperatur, sie erflärt sich durch die Stöße der gegen ein solches Teilchen prallenden Flüssigkeits- bzw. Gasmoleküle (etwa so, wie wenn man Korkkügelchen in einen dichten Mückenschwarm hineinhängen würde). Sie bildet den direktesten Experimentalbeweis und zugleich „ein vergrößertes Abbild der Bewegung der Moleküle, deren Folge sie ist“ (Seddig).

Der Unterschied der drei Aggregatzustände besteht nach dieser „kinetischen Wärmehypothese“ darin, daß bei Gasen die Moleküle der Haupt- sache nach frei — wie der eben angeführte Mückenschwarm — durcheinander fliegen, nur bei ihren gelegentlichen Zusammenstößen treten Kräfte ins Spiel, welche sie aufeinander ausüben. Bei Flüssigkeiten befindet sich dagegen jedes Molekül schon dauernd unter dem Einfluß solcher Kräfte seitens der Nachbarmoleküle, die aber noch nicht hindern, daß es sich zwischen ihnen hindurch verschieben kann. Bei festen Körpern endlich sind diese Kräfte so stark, daß sie das Molekül an eine bestimmte mittlere Lage festbannen, um welche es nur noch schwiegende Bewegungen ausführen kann. Da Wärmezufuhr Erhöhung der Molekularbewegung bedeutet, so ist es klar, daß damit die Skala der Aggregatzustände von fest durch flüssig zu gasförmig durchlaufen und

zugleich das Volumen im allgemeinen vergrößert werden muß, denn je intensiver die Bewegung des einzelnen Moleküls, desto mehr Platz beansprucht sie, desto größer wird also der mittlere Abstand zweier Moleküle, damit aber auch desto kleiner die auf das einzelne Molekül seitens seiner Nachbarschaft ausgeübten Kräfte.

Wir bleiben nun zunächst bei den Gasen, wo die Verhältnisse am einfachsten liegen. Der Druck, den jedes Gas unter allen Umständen gegen seine Begrenzung ausübt, ist offenbar die Summe der Stöße, welche die Wand seitens der dagegen prallenden und reflektierten Moleküle erfährt. Es leuchtet auch ohne weiteres ein, daß dieser Druck bei unverändertem Volumen mit der Temperatur (d. h. der Molekulargeschwindigkeit) steigen muß, und daß er andererseits bei unveränderter Temperatur sinken muß, wenn man das Volumen vergrößert.

Damit wir nun aber diese Zusammenhänge in mathematisch exakter Form ausdrücken können, ist es notwendig, vorher einige

**12. Physische Grundbegriffe** klarzustellen. Dies sind die Begriffe Geschwindigkeit, Beschleunigung, Kraft, Masse, Arbeit oder Energie und Druck, die wir auch sonst späterhin dauernd gebrauchen werden.

a) Unter Geschwindigkeit versteht man in der Physik die Maßzahl des von einem Körper bei gleichförmiger Bewegung pro Sekunde zurückgelegten Weges. Man erhält die Maßzahl der Geschwindigkeit also, wenn man die Maßzahl eines beliebigen Weges (z. B. 20 cm) durch die Zahl der dazu gebrauchten Sekunden (z. B. 4 sec) dividiert.

Geschwindigkeit ist daher =  $\frac{\text{Weg}}{\text{Zeit}}$ , in unserem Zahlenbeispiel  $\frac{20}{4}$

$$= 5 \text{ cm/sec} \text{ (lies: cm pro sec)}^1). \text{ In Zeichen: } v = \frac{s}{t}.$$

b) Unter Beschleunigung bei einer nicht gleichförmigen Bewegung versteht man den Zuwachs an Geschwindigkeit pro Sekunde. Nimmt die Geschwindigkeit in jeder Sekunde um  $a$  Einheiten (cm/sec) zu, so ist  $a$  die Maßzahl der Beschleunigung und  $v = at$  ist die Endgeschwindigkeit nach  $t$  Sek., wenn der Körper zu Anfang die Geschwindigkeit Null hatte, d. h. ruhte.

1) Diese selbe Art der Symbolisierung der Rechnungsart, durch welche eine Maßzahl aus anderen erhalten wird, ist in der Physik überall gebräuchlich. Man vgl. auch die neuerdings offiziell eingeführten Benennungen  $\text{cm}^2$ ,  $\text{cm}^3$  usw.

c) Nach dem „Trägheitsprinzip“ (Beharrungsgesetz) bewegt sich ein Körper, auf den keinerlei Kräfte von außen einwirken, in gerader Linie mit gleichförmiger Geschwindigkeit. Tut er dies also nicht, so ist zu schließen, daß dann mindestens eine Kraft auf ihn wirkt, und wir messen die Größe derselben zunächst nach dem Maße der erzielten Geschwindigkeitsänderung, d. h. der erzielten positiven oder negativen Beschleunigung, (ungeänderte Bewegungsrichtung als einfachsten Fall angenommen). Da es aber andererseits eine Erfahrungstatsache ist, daß die verschiedenen Körper durch die gleiche Kraft keineswegs die gleiche Beschleunigung erfahren, so haben wir jedem Körper einen bestimmten Trägheitswiderstand zuzuschreiben oder, wie man in der Physik sagt, eine bestimmte Masse. Als Normalkörper betrachten wir 1 ccm Wasser von  $4^{\circ}\text{C}$  und nennen dessen Masse (Trägheitswiderstand) ein Gramm (Massengramm = g). Ein Körper, der unter sonst gleichen Umständen eine  $m$ -mal so geringe Beschleunigung erfährt, als dieser Normalkörper, hat dann die Masse  $m$  Gramm. Bei gleichem Stoff ist erfahrungsgemäß die Masse dem Volumen proportional. Die Masse der Volumeneinheit ( $\frac{\text{Masse}}{\text{Volumen}}$ ) heißt die Dichtigkeit der betr. Substanz ( $\delta = \frac{m}{V}$ ).

d) Wir bezeichnen nun als Krafteinheit diejenige Kraft, die imstande ist, der Masse 1 g die Beschleunigung 1 (cm, sec) zu erteilen, d. h. die Geschwindigkeit dieser Masse in 1 Sekunde um eine Einheit (1 cm/sec) zu erhöhen, bzw. bei entgegengesetzter Richtung zu verringern. Diese Krafteinheit heißt ein Dyn. Alsdann sind, um  $m$  g Masse die Beschleunigung  $a$  zu erteilen,  $ma$  Dyn notwendig. Es gilt also die Grundgleichung  $K = ma$  (Kraft = Masse · Beschleunigung.)

Diese Kraftmessung heißt die absolute oder wissenschaftliche. Daneben ist noch eine andere Art von Kraftmessung in Gebrauch, die sog. technische. Man wählt bei dieser eine beliebige, leicht immer wieder herstellbare Kraft als willkürliche Krafteinheit, und zwar nimmt man die Kraft, mit der die Erde den Normalkörper 1 ccm Wasser von  $0^{\circ}$  (auf Meeressniveau und unter  $45^{\circ}$  geogr. Breite) anzieht. Diese Kraft heißt das Grammgewicht (1 gr). Sie ist natürlich nicht mit der Masse, d. i. der Trägheit des Normalkörpers — dem „Massengramme“ — zu verwechseln. Da erfahrungsgemäß alle Körper, also auch das ccm Wasser, durch die Schwerkraft die gleiche Beschleunigung von 981 Einheiten (cm, sec) erhalten, so ist 1 Kraftgramm = 981 Dyn. Mit-

tels dieser Beziehung kann man jederzeit das technische in das absolute Kraftmaß umrechnen.

e) Nach einem bekannten Grundsatz der Mechanik der Flüssigkeiten und Gase pflanzt sich ein auf einen flüssigen oder gasförmigen Körper ausgeübter Druck überallhin gleichmäßig fort, d. h. jedes gleich große Flächenstück der Begrenzung erfährt die gleiche Kraft. Als Druck wird in der Wissenschaft deshalb die Kraft pro Flächeneinheit bezeichnet. Es ist also, wenn man die Fläche mit  $q$  bezeichnet,

der Druck  $p = \frac{K}{q}$ . Absolute Druckeinheit ist 1 Dyn pro qcm (Dyn/qcm), technische 1 gr/qcm oder 1 kgr/qcm. Letztere meist gebräuchliche Druckeinheit ist nahezu gleich dem Atmosphärendruck, denn dieser beträgt nach dem bekannten Versuch von Torricelli  $76 \cdot 13,6$  gr/qcm oder 1,033 kgr/qcm. In absolutem Maße ist demnach 1 Atm. =  $1,033 \cdot 1000 \cdot 981 = 1014000$  Dyn/qcm.

f) Als Arbeit bezeichnet man in der Mechanik das Produkt aus einer Kraft und dem unter ihrem Einfluß zurückgelegten Wege, also  $A = K \cdot s$ . Wird ein Körper von der Masse  $m$  durch eine konstante Kraft  $K$  aus der Ruhe in Bewegung gesetzt, wobei ihm eine konstante Beschleunigung  $a = \frac{K}{m}$  erteilt wird (s. o.), so hat er nach  $t$  Sekunden einen Weg  $s$  zurückgelegt und eine Geschwindigkeit  $v$  erlangt, welche mit  $K$  und  $m$  durch die folgenden Gleichungen zusammenhängen, (auf deren Ableitung hier nicht eingegangen werden kann:)

$$K \cdot t = mv \quad (\text{I}) \quad \text{und} \quad Ks = \frac{1}{2}mv^2 \quad (\text{II}).$$

Man nennt Gleichung I den „Impulsatz“, Gleichung II den „Energieatz“ der Mechanik. Die Produkte beiderseits führen besondere Namen. Uns interessieren hier nur die von Gleichung II. Das Produkt  $Ks$  heißt, wie schon erwähnt, Arbeit, das Produkt  $\frac{1}{2}mv^2$  heißt die Bewegungsenergie oder kinetische Energie des bewegten Körpers, und die Gleichung II sagt aus, daß diese gleich ist der von der Kraft geleisteten Arbeit. Umgekehrt gilt dieselbe Gleichung aber auch, wenn ein Körper von der Geschwindigkeit  $v$  durch die Gegenwirkung einer Kraft  $K$  zur Ruhe gebracht ist. Dann ist die gegen die Kraft geleistete Arbeit  $Ks$  gleich der verschwundenen Bewegungsenergie  $\frac{1}{2}mv^2$ .

g) Für den Zusammenstoß zweier absolut elastischer Körper, wie z. B. angenähert zwei Billardbälle oder Stahlkugeln solche vorstellen, hat

Hüngens die Gesetze abgeleitet. Von seinen Ergebnissen interessiert uns nur dies, daß die gesamte Bewegungsenergie ( $\frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2$ ) für beide Körper vor und nach dem Zusammenstoß dieselbe ist, aber die Geschwindigkeiten sich derart austauschen, daß der raschere an den langsameren kinetische Energie überträgt.

Behe wir nun die mathematische Behandlung der kinetischen Gastheorie, soweit das mit diesen elementaren Hilfsmitteln möglich ist, in Angriff nehmen, haben wir noch kurz das nächste Ziel zu erörtern, auf das wir dabei lossteuern. Dies ist

**13. Das Gasgesetz**, unter welchem Namen man die von Boyle (1661), Amontons (1703) und Gay-Lussac (1802) gefundenen Gesetze in einer einzigen Gleichung zusammenfaßt.

a) Preßt man eine Gasmenge auf die Hälfte, ein Drittel usw. ihres Anfangsvolumens  $v_0$  zusammen, so steigt der von dem Gas auf seine Begrenzung ausgeübte Druck auf das Doppelte, Dreifache usw. des ursprünglichen Wertes  $p_0$ . Umgekehrt sinkt er entsprechend bei Ausdehnung. Bezeichnet man das geänderte Volum mit  $v$ , den dann herrschenden Druck mit  $p$ , so ist die Gleichung  $pv = p_0 v_0$  der Ausdruck dieses von Boyle gefundenen Gesetzes. — Es ist dabei vorausgesetzt, 1. daß die Temperatur ungeändert bleibt und 2. das Gas nicht etwa durch die Kompression verflüssigt oder auch nur nahe an die Verflüssigung herangebracht wird. — Ausdrücklich sei ferner hervorgehoben, daß hier immer die Rede war von dem Druck, den ein Gas unter allen Umständen auf seine Begrenzung ausübt (Expansionstraff der Gase). Im Gleichgewichtsfalle wird dieser natürlich durch einen gleichgroßen äußeren Gegendruck oder die Elastizität der (festen) Begrenzung aufgehoben.

b) Es sei ein gegebenes Quantum Gas vom Volum  $v_0$  und Druck  $p_0$  bei der Temperatur  $0^\circ\text{C}$  in ein Gefäß mit beweglichem Stengel (Fig. 2)

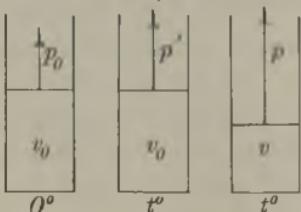


Fig. 2. Abhängigkeit des Gasdrucks von Temperatur und Volumen.

eingeschlossen. Nun wird die Temperatur von  $0^\circ$  auf  $1^\circ$  erhöht. Dann steigt der Druck, wie zuerst Amontons festgestellt hat, um einen bei allen Gasen unabhängig von ihrer Art gleichen Bruchteil, der nach neueren Versuchen  $\frac{1}{273}$  beträgt. Der Druck ist also jetzt

$$= p_0 + \frac{p_0}{273} = p_0 \left(1 + \frac{1}{273}\right).$$

Bei jedem wei-

teren Grad Temperaturerhöhung steigt er wieder um ebensoviel, während er bei Temperaturerniedrigung in gleicher Weise abnimmt. Allgemein ist er also bei  $t^{\circ}$  C gleich  $p_0 + \frac{p_0 t}{273}$  oder  $p_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$ .

Dieser Wert sei mit  $p'$  bezeichnet. Dabei war bisher stets noch das Volum  $v_0$  ungeändert geblieben. Ändern wir auch dieses jetzt noch in  $v$  beliebig um, so muß nach Boyle (s. o.) ein neuer Druck  $p$  herrschen, der mit  $p'$  durch die Gleichung  $p v = p' v_0$  verknüpft ist. Hieraus folgt durch Einsetzen des Wertes von  $p'$  schließlich

$$p v = p_0 v_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right).$$

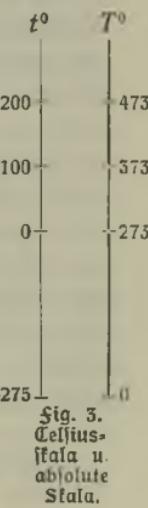
Das ist das „Gasgesetz“, worin also die drei Veränderlichen  $p$ ,  $v$ ,  $t$  untereinander und mit den gegebenen Anfangswerten  $p_0$  und  $v_0$  der betr. Gasmenge verknüpft erscheinen.

c) Aus dem Gasgesetz folgt noch, daß bei Konstanthalten des Druckes ( $p = p_0$ )  $v = v_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$  wird, d. h. daß das Volumen sich bei konstant gehaltenem Drucke infolge Temperaturerhöhung in derselben Weise ausdehnt, wie der Druck nach Amontons bei konstantem Volumen dadurch steigt. Diese Beziehung ist das von Gay-Lussac gefundene „Ausdehnungsgesetz“ der Gase. Umgekehrt kann man natürlich, wie es meist geschieht, aus diesem auch Amontons Druckgesetz herleiten; schon im Interesse der geschichtlichen Gerechtigkeit sollte jedoch der hier eingeschlagene Weg gegangen werden.

d) Mit der Gasgleichung  $p v = p_0 v_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$  nehmen wir nun folgende Umformung vor: Bringen wir rechts auf einen Nenner, so wird  $p v = p_0 v_0 \frac{273 + t}{273}$ , und fürzen wir nunmehr  $273 + t$  mit  $T$ ,  $\frac{p_0 v_0}{273}$  mit  $R$  ab, so wird

$$p v = R T.$$

Was bedeutet dabei  $T$ ? Es bedeutet einfach die von einem anderen als dem bisher gewählten Nullpunkt an gezählte Temperatur, wie beistehendes Schema (Fig. 3) ohne weiteres klar macht; die Temperatur nämlich, gezählt von einem Punkte an, der in der gewöhnlichen Celsiuszählung mit  $-273^{\circ}$  bezeichnet werden müßte. Wir nennen diesen



Punkt den absoluten Nullpunkt, die von da an gezählte Temperatur  $T = t + 273^0$  die absolute Temperatur. Das Gasgesetz heißt dann einfach, daß das Produkt aus Druck und Volum einer gegebenen Gasmenge ihrer absoluten Temperatur proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor  $R$  hängt von der Art und Menge des Gases ab. hieraus aber folgt sofort: Würde man bei konstantem Volum das Gas auf  $T = 0$ , d. h.  $t = -273^0$  abführen, so wäre auch  $p = 0$ , d. h. das Gas übte dann keinen Druck mehr aus. Nach der Auffassung der kinetischen Wärmehypothese bedeutet das, daß die Moleküle dann überhaupt nicht mehr gegen die Wand stoßen, m. a. W.

Der absolute Nullpunkt bedeutet die absolute Ruhe der Moleküle.

Nun ist dies in Wahrheit ein nur gedachter Grenzfall, da es einerseits unmöglich ist, diesen Punkt zu erreichen, andererseits alle Gase schon vor Erreichung dieses Punktes flüssig werden, womit natürlich das „Gasgesetz“ eo ipso seine Gültigkeit einbüßt. Nichts desto weniger erweist es sich als nützlich, sich ein „ideales Gas“ zu denken, das bis  $T = 0$  hin das Gesetz streng befolgen würde. Angenähert sind Wasserstoff und vor allem Helium, welches erst bei  $-269^0$  flüssig wird, ideale Gase.

**14. Die Erklärung des Gasgesetzes durch die kinetische Theorie,** welche wir nunmehr geben wollen, beruht auf zwei Grundgedanken: 1. Bei einem Gase haben im allgemeinen alle Moleküle verschiedene Geschwindigkeiten, bei den Zusammenstößen derselben untereinander, wie mit der Wand, verhalten sie sich jedoch wie vollkommen elastische Körper, d. h. es wird dabei nur kinetische Energie übertragen, nicht aber verloren. Dies läuft dann darauf hinaus, daß wir dauernd mit einer gewissen Durchschnittsgeschwindigkeit  $u$  für alle Moleküle rechnen dürfen.<sup>1)</sup> 2. Ist in einem Quantum Gas an zwei verschiedenen Stellen die mittlere kinetische Energie der dort vorhandenen Moleküle verschieden, oder sind in einem Gemisch mehrerer Gase die mittleren kinetischen Energien ( $\frac{1}{2} m_1 u_1^2, \frac{1}{2} m_2 u_2^2$ ) der verschiedenen Molekülarten ungleich, so muß nach den Stoßgesetzen ein Ausgleich erfolgen. Es wird solange kinetische Energie übertragen, bis der Durchschnitt derselbe ist. Das ist im ersten Falle nichts anderes als der Wärme-

1) Wir wählen hier  $u$  für die Geschwindigkeit statt  $v$ , um Verwechslungen mit dem Volumen  $v$  zu vermeiden.

ausgleich (Wärmeleitung) im Gase, und im zweiten Falle für zwei verschiedene Gase ergibt sich die Gleichung  $\frac{1}{2} m_1 u_1^2 = \frac{1}{2} m_2 u_2^2$  als Bedingung des Temperaturgleichgewichts.

Die Rechnung wird ferner dadurch wesentlich erleichtert, daß man noch zwei weitere vereinfachende Annahmen hinzufügen kann. Einmal zeigt eine einfache, hier zu übergehende Überlegung, daß durch die Zusammenstöße der Moleküle im Innern nichts an der Zahl der Stöße, welche die Wand in einer bestimmten Zeit treffen, geändert wird, wir also alle Moleküle auch als völlig frei zwischen den Wänden hin und her fliegend betrachten können. Zum anderen läßt sich leicht zeigen, was hier aber ebenfalls nicht ausgeführt werden kann, daß der Effekt der in allen möglichen Richtungen die Wände etwa eines Würfels treffenden Moleküle derselbe ist, als wenn je ein Drittel aller vorhandenen Moleküle in jeder der drei Achsenrichtungen des Würfels senkrecht zwischen den Wänden hin und her flöge (Fig. 4).

Sei nun der Würfel gerade 1 Kubikzentimeter groß, und die Zahl der in ihm enthaltenen Moleküle =  $N$ , so gebraucht ein Molekül, um den Weg von einer Wand bis zur gegenüberliegenden und wieder zurück, also 2 cm, zurückzulegen, dazu die Zeit  $\frac{2}{u}$  Sekunden. Es trifft demnach dieselbe Wand  $\frac{1}{2u} = \frac{1}{2}$  mal in der Sekunde, und alle in dieser Richtung fliegenden Moleküle ( $\frac{1}{3} N$ ) liefern demnach pro Sekunde  $\frac{1}{3} N \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{6} N$  Stöße auf die eine Wand.

Um zweitens die Stoßkraft zu berechnen, wollen wir der Einfachheit halber annehmen, daß während einer gewissen sehr kurzen Zeit  $\tau$  die Wand eine konstante das Molekül verzögernde Kraft  $k$  ausübt, bis seine Geschwindigkeit von  $u$  auf 0 gesunken ist. Dann wirkt aber dieselbe Kraft  $k$  noch die gleiche Zeit  $\tau$  hindurch, um dem Molekül wieder rückwärts die ursprüngliche Geschwindigkeit  $u$  zu erteilen (ähnlich wie bei einem elastischen Balle). Nach dem Gesetz von Wirkung und Gegenwirkung ist dann  $k$  auch die Kraft, die während der ganzen "Stoßzeit"  $2\tau$  von dem Molekül auf die Wand ausgeübt wird. Gemäß Gleichung I auf S. 29 ist dann aber  $k \cdot 2\tau = 2mu$ .

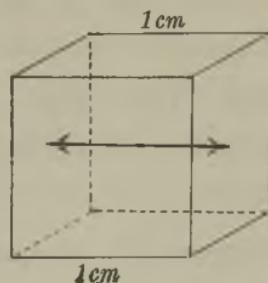


Fig. 4. Gasdruck.

Wäre nun die Anzahl der eine Wand treffenden Stöße gerade so bemessen, daß jedesmal, wenn ein Molekül gerade fertig ist, das nächste drankommt, d. h. erfolgten pro Sekunde gerade  $\frac{1}{2\tau}$  Stöße, so würde dies zur Folge haben, daß dann die Kraft  $k$  dauernd wirkend bliebe, da ein Molekül gerade das vorhergehende ablöst. In Wahrheit ist nun aber die Stoßzahl  $\frac{Nu}{6}$  noch viele Male größer zu denken. Dann kommt dies offenbar darauf hinaus, daß eine Kraft  $p$  dauernd wirkt, welche so viele Male größer ist als  $k$ , wie  $\frac{Nu}{6}$  größer ist als  $\frac{1}{2\tau}$ . Also  $p = \frac{Nu/6}{1/2\tau} \cdot k = \frac{Nu}{6} \cdot k \cdot 2\tau$ . Das ist aber nach dem Obigen  $= \frac{Nu}{6} \cdot 2mu$ , und so folgt für die Dauerkraft  $p$ , welche an Stelle aller Molekularstöße auf eine Wand tritt, schließlich

$$p = \frac{1}{3} Nmu^2.$$

Das ist die Grundgleichung der kinetischen Gastheorie,  $p$  ist nichts anderes als der Gasdruck, nämlich die Kraft, die auf 1 qcm der Begrenzung (eine Würfelfläche) ausgeübt wird. Da anderseits  $N$  die Zahl der Moleküle im Kubikzentimeter, somit  $Nm$  die gesamte Masse des Kubikzentimeters Gas, m. a. W. die Dichtigkeit  $\delta$  desselben ist, so folgt auch  $p = \frac{1}{3} \delta u^2$ . Nehmen wir statt eines Kubikzentimeters ein beliebiges Volum  $v$ , dessen Masse  $M$  ist, so ist  $\delta = \frac{M}{v}$ , somit

$$pv = \frac{1}{3} Mu^2 = \frac{2}{3} (\frac{1}{2} Mu^2),$$

worin nun  $\frac{1}{2} Mu^2$  die gesamte kinetische Energie aller Moleküle der Gasmenge vorstellt. Diese Form der Gleichung ist offenbar das „Gasgesetz“. Wir haben nur  $RT = \frac{2}{3} (\frac{1}{2} Mu^2)$  zu setzen, womit direkt die absolute Temperatur durch die kinetische Energie der Moleküle definiert erscheint. Umgekehrt ist dann auch  $\frac{1}{2} Mu^2 = \frac{3}{2} RT$ , der gesamte Energieinhalt des Gases, wie unten noch benutzt werden wird.

**15. Weitere Folgerungen aus der kinetischen Theorie.** a) Als erste Folgerung leiten wir aus unserer Grundgleichung die Avogadrosche Regel ab. Haben wir von zwei verschiedenen Gasen (1 und 2) je ein Kubikzentimeter bei gleichem Druck ( $p_1 = p_2$ ) und gleicher Temperatur ( $T_1 = T_2$ ),

so ist  $\frac{1}{3} N_1 m_1 u_1^2 = \frac{1}{3} N_2 m_2 u_2^2$  (Druckgleichheit)

und  $\frac{1}{2} m_1 u_1^2 = \frac{1}{2} m_2 u_2^2$  (Temperaturgleichheit)

Hieraus aber folgt:  $N_1 = N_2$ , das ist die Avogadrosche Regel.

b) Aus der Formel  $p = \frac{1}{3} \delta u^2$  können wir ferner sogleich die Geschwindigkeit der Moleküle (genauer: die Durchschnittsgeschwindigkeit) berechnen, da  $p$  und  $\delta$  gegebene Größen sind. Es ist  $u = \sqrt{\frac{3p}{\delta}}$ , wobei nur zu beachten ist, daß  $p$  in absoluten Einheiten (Dyn/qcm) zu messen ist, ebenso wie  $\delta$  (in g/ccm). Für Wasserstoff ( $H_2$ ) z. B. ist bei  $0^\circ$  und 1 Atm.  $= 1014000$  Dyn/qcm Druck die Dichtigkeit  $\delta = 0,0000896$  g/ccm, daraus folgt  $u = 184000$  cm/sec = ca. 1840 m/sec. Für  $O_2$  = Moleküle bei  $0^\circ$  folgt ein  $\sqrt{16} = 4$  mal kleinerer Wert usw. Diese enormen Geschwindigkeiten haben nichts Befremdliches mehr, wenn man daran denkt, daß die Moleküle trotzdem infolge der vielen Zusammenstöße nur sehr langsam weiter kommen, wie sich bei den Diffusionsvorgängen zeigt.

c) Der weitere Ausbau der kinetischen Theorie hat zuerst Mittel und Wege geboten, die absoluten Größen der Moleküle und Atome zu bestimmen. Die von Maxwell, van der Waals und anderen hergeleiteten Formeln für die innere Reibung in Gasen, für die Diffusions- und Wärmeleitungsvorgänge u. a. erlauben eine Berechnung der sog. mittleren freien Weglänge eines Moleküls, d. i. der Strecke, die im Durchschnitt ein Molekül von einem Zusammenstoß bis zum nächsten frei zurücklegen kann, aus den experimentell bestimmten Konstanten jener Formeln. Mit Hilfe der mittleren freien Weglänge findet man dann, wie zuerst der österreichische Physiker Loschmidt (1867) zeigte, leicht auch die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit, also die Avogadrosche Konstante  $N$  (für  $0^\circ$  und 1 Atmosphäre Druck), die man deshalb auch die Loschmidt'sche Zahl nennt. Doch schwanken die auf diese Weise bei verschiedenen Gasen erhaltenen Werte sehr stark (zwischen 10—90 Trillionen pro ccm), erfüllen also die Avogadrosche Forderung keineswegs. Der Grund für diese Schwankungen liegt darin, daß man, um jene Formeln zu gewinnen, noch einige nähere Annahmen darüber machen muß, wie es bei den Zusammenstößen der Moleküle untereinander, bzw. mit festen Körpern zugeht, Annahmen, welche jedoch sicherlich um so weniger sich mit dem jedenfalls sehr komplizierten Sachverhalt decken werden, je verwickelter ein solches Molekül schon selbst gebaut ist. Es ist daher von vornherein wahrscheinlich, daß die ganze Theorie am ehesten bei einatomigen Gasen zu treffende Werte liefern wird. In der Tat bildet eine erst in neuester

Zeit (durch Sir *K* und *G*hose) vorgenommene Berechnung an den beiden einatomigen Edelgasen Argon und Helium eine glänzende Bestätigung der Theorie. Es ergab sich für Helium  $N = 28 \cdot 10^{18}$  und für Argon  $N = 27,9 \cdot 10^{18}$ , während der auf ganz andere Weise (L. V. 7, 24, 25, 26, 31, 32) gewonnene wahrscheinlichste Wert  $N = 27,6 \cdot 10^{18}$  ist. Hiermit ist zugleich aufs neue dargetan, daß diese beiden Gase tatsächlich nahezu „ideale Gase“ sind.

Aus der Loschmidttschen Zahl ergeben sich leicht auch die übrigen absoluten Molekulardaten. So wiegt z. B. ein Wasserstoffatom, da 1 ccm Wasserstoff ( $H_2$ ) 2 N Atome enthält, den 2 N-ten Teil von 0,00000896 gr d. h.  $1,63 \cdot 10^{-24}$  (Quadrillionstel) Gramm.

Sehr vielfach wird die Loschmidttsche Zahl bzw. die Avogadro'sche Konstante nicht auf ein Kubikzentimeter, wie oben, sondern auf das Molvolumen (s. o. S. 17) 22,4 Liter = 22400 ccm bezogen. Dann ist der obige Wert ( $N = 27,6 \cdot 10^{18}$ ) natürlich mit 22400 zu multiplizieren. Man erhält rund  $62 \cdot 10^{22}$  oder  $0,62 \cdot 10^{24}$  (Quadrillionen).

**16. Der flüssige Aggregatzustand.** Der Übergang des flüssigen in den gasförmigen Zustand heißt Verdampfung, der umgekehrte Kondensation (Verdichtung, Verflüssigung).

Bei der Verdampfung unterscheiden wir die zwei verschiedenen Formen des Siedens und Verdunstens. Bei ersterer findet die Verdampfung in der ganzen Masse der Flüssigkeit, bei letzterer nur an der Oberfläche statt. Um den Unterschied zu erklären, betrachten wir einen Raum (Fig. 5), in dem sich weiter nichts als die Flüssigkeit und darüber ihr eigener Dampf befinden möge — z. B. eine Toricellische Leere, in die man ein paar Tropfen Äther gebracht hat. Damit nun bei den dauernden Bewegungen der Moleküle hier ein Gleichgewichtszustand bestehé, ist offenbar notwendig, daß in jeder Zeiteinheit ebenso viele Moleküle aus der Flüssigkeit in den Dampfraum, wie umgekehrt, gelangen. In diesem Zustande heißt der Dampf „gesättigt“. Mit steigender Temperatur muß sich aber dieser Zustand offenbar zu Ungunsten der Flüssigkeit verschieben, da 1. die Wahrscheinlichkeit für ein Flüssigkeitsmolekül wächst, daß es genügend kinetische Energie besitzt, um an der Oberfläche der Anziehung der Nachbarmoleküle sich zu entziehen, und da 2. diese Anziehungskräfte selbst mit der Vergrößerung des Molekularabstandes abnehmen. Für jede Temperatur wird somit der Druck des gesättigten Dampfes

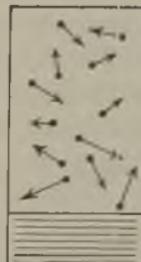
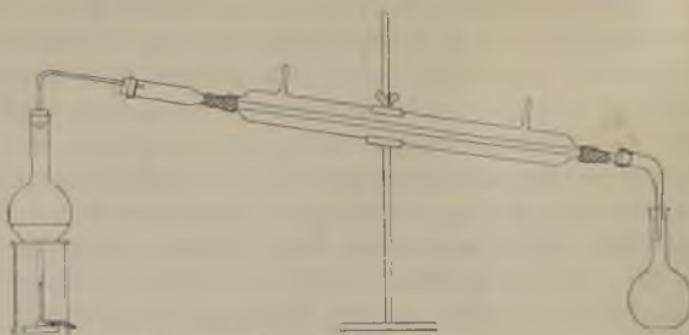


Fig. 5. Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit u. Dampf.

einen ganz bestimmten Wert haben. Verkleinern wir das Volumen des Dampfraumes, so verschwinden entsprechend viele Moleküle in der Flüssigkeit, vergrößern wir es, so kommen neue heraus, bis der Dampfdruck wieder den zu der herrschenden Temperatur gehörenden Wert hat. — An diesem ganzen Gleichgewichtszustande wird nichts geändert, wenn in dem oberen Raum noch ein anderes Gas vorhanden ist. Denn, wie schon bei der Ableitung der Grundformel  $p = \frac{1}{3} N m u^2$  oben angedeutet wurde, wird durch neue Zusammenstöße im Innern nichts an der Zahl der die Wand treffenden Stöße, d. h. hier der die Flüssigkeitsoberfläche in der Sekunde treffenden Dampfmoleküle (der eigenen Art) geändert.

Eine Flüssigkeit siedet nun, wenn der zu ihrer Temperatur gehörige Dampfdruck mindestens gleich dem auf ihr lastenden äußeren Druck ist. In diesem Falle kann nämlich auch ein im Innern der Flüssigkeit entstandenes Dampfbläschen sich durch weitere Verdampfung vergrößern und aufsteigen. Andernfalls würde es dagegen durch den größeren Außendruck sofort wieder zusammengedrückt werden, wie man das auch bei Wasser kurz von dem Sieden sehr deutlich beobachten kann. Der Siedepunkt einer Flüssigkeit ist somit umgekehrt diejenige Temperatur, bei der der Dampfdruck derselben gleich dem äußeren Druck wird, er ist also ersichtlich von diesem äußeren Druck abhängig. Wenn man von dem Siedepunkt schlechtweg spricht (z. B. Wasser: 100°, Alkohol: 79°), so meint man stets: bei 1 Atm. Druck. Die Abhängigkeit des Siedepunktes vom Druck oder, was nach dem Gesagten dasselbe ist, des Dampfdruckes von der Temperatur in einer mathematisch ergaften Form aus der kinetischen Theorie herzuleiten, ist bisher noch nicht einwandfrei gelungen.

Für die praktische Chemie spielt der Vorgang des Siedens mit nachfolgender Wiederverdichtung des Dampfes durch Abkühlung — Destillation — eine sehr große Rolle, vor allem als Mittel zur Reindarstellung von Stoffen, bzw. zur Trennung von Gemischen. Erhitzt man ein Gemisch z. B. von Wasser mit Alkohol, (Fig. 6) so beginnt dieses bei dem niedrigeren Siedepunkt (Alkohol 79°) zu sieden, und zuerst verdampft fast reiner Alkohol. Mit abnehmendem Alkoholgehalte steigt die Temperatur, und es destilliert mehr und mehr auch Wasser über, bis zuletzt (bei 100°) fast reines Wasser übergeht. Durch Trennung des Übergehenden in mehrere Teile (Fraktionen) und Wiederholung des Verfahrens mit diesen einzeln gelingt es schließlich, beide Stoffe



Sig. 6. Destillation.

mehr oder minder vollständig zu sondern<sup>1)</sup>; ebenso auch bei Gemischen von noch mehr als zwei Stoffen, z. B. dem Stein Kohlenteer. — „Fraktionierte Destillation.“

Auch die Veränderung des Siedepunkts mit dem Druck ist eine praktisch sehr wichtige Tatsache. Manche Substanzen, besonders organische, zersezten sich nämlich schon bei Temperaturen unterhalb ihres normalen Siedepunkts bei Atmosphärendruck, können jedoch unzersezt destilliert werden, wenn man durch Erniedrigung des Druckes den Siedepunkt entsprechend herabdrückt — Vakuumdestillation.

Umgekehrt wird durch Druckerhöhung der Siedepunkt erhöht, und daher kann eine Substanz, die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist, wie z. B. Chlor (Siedepunkt —  $34^{\circ}$  bei 1 Atm. Druck), durch Kompression gegebenenfalls verflüssigt werden, wenn nämlich der Druck so hoch gesteigert ist, daß der zu ihm gehörige Siedepunkt über der Umgebungstemperatur liegt. Auf diese Weise gelang es Faraday und Natterer um die Mitte des vergangenen Jahrhunderts, fast sämtliche Gase zu verflüssigen. Eine Ausnahme schienen jedoch Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und noch einige andere zu machen, welche auch durch die höchsten angewandten Drücke nicht verflüssigt und daher als „permanente Gase“ bezeichnet wurden. Die Ursache dieses Verhaltens wurde 1869 durch Andrews aufgeklärt. Man nennt die Gesamtheit der hierhin gehörigen Vorgänge

### 17. Kritische Erscheinungen. Für jeden Stoff gibt es, wie An-

1) Dieser einfachste Fall tritt jedoch nicht bei allen Gemischen ein. Es kommt auch vor, daß von einer gewissen Temperatur an ein Gemisch konstanter Zusammensetzung überdestilliert, u. a. m.

Andrews festgestellt hat, eine gewisse Temperatur, oberhalb deren er nur als Gas existiert. Diese Temperatur heißt die kritische, sie liegt bei den oben genannten Gasen so niedrig ( $H_2$ : — 234°,  $O_2$ : — 118°,  $N_2$ : — 146°), daß sie bei Faradays und Natterers Versuchen noch nicht erreicht wurde. Der Druck, welcher bei der kritischen Temperatur zur Verflüssigung des Gases nötig ist, heißt kritischer Druck; das Volum, welches 1 g der Substanz dann einnimmt und welches an diesem Punkt für Flüssigkeit und Dampf gleich groß wird, heißt das kritische Volum. Ein näherer Einblick in die Sache ist nur an der hand mathematischer Entwicklungen zu gewinnen, die vornehmlich von van der Waals auf Grund der kinetischen Theorie angestellt sind und zu den schönsten Ergebnissen der theoretischen Chemie bzw. Physik gehören, hier jedoch mangels genügenden Raumes übergegangen werden müssen (30, 33).

Seit Andrews Entdeckung ist es dann auch gelungen, die sog. permanenten Gase zu verflüssigen, zuerst Tailletet und Pictet (1877) mit Sauerstoff, Stickstoff und einigen anderen Gasen, dann Olszewski mit Wasserstoff (1895) und endlich Kamerlingh Onnes mit Helium (1908). Nachdem in neuerer Zeit Lindes Verfahren die leichte Herstellung größerer Quantitäten flüssiger Luft ermöglicht hat, hat die Untersuchung der tiefsten Temperaturen rasch große Fortschritte gemacht. Ein besonders bemerkenswertes Ergebnis derselben ist noch, daß bei solchen Temperaturen vielfach chemische Reaktionen, die bei gewöhnlicher Temperatur äußerst heftig verlaufen, fast ganz oder völlig stillstehen. — Die tiefste bisher erreichte Temperatur ist — 271,5° = 1,5° absolut. Folgende Tabelle enthält einige bemerkenswerte Daten:

Moleküle	Siedepunkt bei 1 Atm.	Krit. Temp.	Krit. Druck (Atmosphären)
Helium	He	— 269°	—
Wasserstoff	$H_2$	— 253°	241° 14
Stickstoff	$N_2$	— 196°	— 146° 35
Sauerstoff	$O_2$	— 184°	— 118° 50
Stickoxyd	NO	— 154°	— 93° 71
Kohlendioxyd	$CO_2$	— 80° (festes $CO_2$ )	+ 31° 73
Ammoniak	$NH_3$	— 33,5°	+ 130° 113
Chlor	$Cl_2$	— 33,6°	+ 141° 84
Wasser	$H_2O$	+ 100°	+ 370° 196

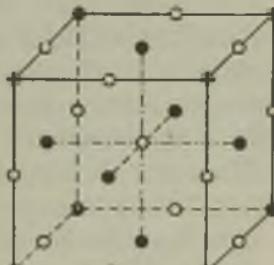
**18. Der feste Aggregatzustand.** Für den Übergang des flüssigen und festen Aggregatzustandes ineinander gelten in vieler Hinsicht ähnliche Betrachtungen, wie für den zwischen flüssigem und gasförmigem. Auch hier ist die Übergangstemperatur, der sog. Schmelzpunkt bzw. Erstarrungspunkt, vom Druck abhängig und zwar in der Regel wie in jenem Falle so, daß dieser Wert mit steigendem Druck steigt. Es kommt jedoch bei einigen Körpern, wovon das bekannteste Beispiel das Wasser ist, auch der umgekehrte Fall vor: Sinken des Schmelzpunktes mit wachsendem Druck. (Hierauf beruht bekanntermaßen das Vorrücken der Gletscher u. a. m.) In diesen Fällen ist dann mit der Erstarrung eine Volumvergrößerung verbunden (Wasser ist dichter als Eis), in den anderen regelmäßigen Fällen dagegen ist die Erstarrung ebenso wie die Kondensation des Dampfes von einer Volumverminderung begleitet.

Die kinetische Theorie hatte bis vor kurzem auf diesem Gebiete noch wenig Ergebnisse gezeitigt, es mangelte vor allem an näheren Vorstellungen über die Kräfte, welche die Moleküle der festen Körper in ihrer Mittellage festhalten. Neuerdings ist durch die Elektronentheorie besonders für die Metalle allerlei erreicht worden. Wir müssen davon indessen hier absehen. Weiter unten wird ein bemerkenswertes Ergebnis der kinetischen Theorie der festen Körper zur Sprache kommen (s. S. 76.) Für manche Dinge kann überdies auch von der Bewegung der Moleküle zunächst abgesehen werden, so vor allem für eines der interessantesten Probleme des festen Aggregatzustandes, das Problem der Kristallstruktur.

Wenn eine Substanz ungestört und nicht zu plötzlich aus dem flüssigen (oder gasförmigen) Zustand in den festen übergeht, so scheidet sie sich normaler Weise in gesetzmäßig von ebenen Flächen begrenzten Formen (Polyedern) ab, die man Kristalle<sup>1)</sup> nennt. Es ist dabei gleichgültig, ob der flüssige Zustand vorher durch einfache Temperaturerhöhung („Schmelzen“) oder durch „Auflösung“ der Substanz in einem flüssigen Lösungsmittel erreicht war. — Im Gegensatz zu den kristallisierten festen Stoffen nennt man die nichtkristallisierten amorph (gestaltlos). Es sind jedoch viele äußerlich für amorph angesehene Körper in Wirklichkeit „kristallinisch“ oder mikrokristallinisch, d. h. bestehend aus einem unregelmäßigen Aggregat kleiner Kristallchen, so z. B. die aus dem Schmelzfluß erkaltenen Metalle.

1) krystallos griech. = Eis.

Für den kristallisierten Zustand der festen Materie ist die äußere Form nur als das einfachste und am leichtesten erkennbare Anzeichen anzusehen. In Wahrheit unterscheidet sich auch eine etwa aus einem Steinsalzwürfel geschnittene Kugel von einer etwa aus Glas hergestellten grundsätzlich durch ein Verhalten, das man mit dem Worte: „Anisotropie“ bezeichnet (an = un, isos = gleich, tropos = Richtung) d. h. verschiedenes Verhalten in verschiedenen Richtungen gegenüber irgendwelchen physikalischen Einwirkungen. Preßt man beispielsweise die Steinsalzkugel zwischen zwei Platten durch einen Druck von bestimmter (natürlich nicht zu beträchtlicher) Größe zusammen, so wird sie, wenn man den Druck nacheinander in verschiedenen Richtungen wirken läßt, jedesmal verschieden stark zusammengedrückt, m. a. W., sie besitzt in der Richtung ihrer verschiedenen Durchmesser verschiedene Elastizität, während eine Glaskugel sich als „isotrop“ erweist. In ganz derselben Weise zeigt sich alle kristallisierte Substanz im allgemeinen anisotrop gegenüber bestimmten physikalischen Einwirkungen, z. B. elastischer Kompression, Magnetisierung, Elektrisierung, Wärmeleitung, Stromleitung usw. Die Bildung der Kristallform kann als besonderer Fall hiervon angesehen werden. Wenn wir unsere Steinsalzkugel in verdunstende gesättigte Kochsalzlösung hängen, so wird nach und nach neue Substanz ( $\text{NaCl}$ ) ange setzt, jedoch auch nicht gleichmäßig, so daß die Kugelform erhalten bleibe; sondern so, daß allmählich dabei die Würfelform wieder herauskommt. Dasselbe geschieht auch umgekehrt, wenn wir die Kugel in reines Wasser hängen und so einer allmählichen Auflösung unterwerfen. Auch die geometrische Form der Begrenzung ist somit auf die innere Eigenschaft der Anisotropie zurückzuführen, unerklärt bleibt vorläufig nur, warum es gerade ebene Begrenzungsflächen sein müssen. Die Lösung auch dieser Frage und zugleich die Erklärung der Kristallstruktur überhaupt liegt in einer von hauptsächlich begründeten, später durch Bravais, Sohncke und Schönflies ausgebauten und zu voller Übereinstimmung mit der Erfahrung gebrachten Hypothese. Wir haben danach die Kristalle als regelmäßige Anordnungen ihrer Moleküle, bzw. Atome, als sog. Punktgitter aufzufassen. Man denkt sich z. B. die Moleküle so angeordnet, daß je 8 benachbarte in den Ecken eines



Sig. 7. Punktgitter des Kochsalzes ● Na, ○ Cl.

Würfels liegen (Fig. 7). Die Untersuchungen der genannten Forscher betreffen hauptsächlich die Frage, welche und wie viele verschiedene Arten derartiger regelmäßiger Anordnungen denkbar sind. Das Ergebnis stimmt mit der Erfahrung überein: es gibt solcher Anordnungen im ganzen 32 verschiedene Arten, diesen entsprechen die 32 vorkommenden „Kristallgruppen“, die man in 7 bzw. 6 größeren Abteilungen (Kristallsysteme) zusammenfaßt.— Einteilungsprinzip ist hierbei die Symmetrie der Kristallform, bzw. des Punktgitters. Ein Kristallsystem umfaßt alle Formen von im wesentlichen gleichartiger Symmetrie, es zerfällt in seine Untergruppen nach dem Grade der Symmetrie. Die höchstsymmetrische Gruppe eines Systems heißt die Holoedrie desselben, niedriger symmetrische Hemiedrien oder Hemimorphien. Ein wirkliches Verständnis der neueren Entwicklung der Kristallographie ist nur auf Grund dieser Beobachtungsweise (des Symmetriebegriffs) möglich. Die alte, in vielen chemischen Lehrbüchern noch heute zu findende, rein geometrisch beschreibende Auffassung genügt zwar für die praktischen Bedürfnisse des Mineralogen, läßt jedoch gerade das Wesentliche, für das gesamte physikalische Verhalten der Kristallsubstanz Charakteristische vermissen. „Der kristallisierte Zustand“, sagt W. Voigt<sup>1)</sup>, „ist der Normalzustand der festen Materie, die amorphen sind gestörte Zustände und demgemäß zeigt die Materie im ersten ihre physikalischen Eigenschaften am reinsten und vollständigsten.“ Anderswo<sup>2)</sup> vergleicht er die Gesamtheit der Moleküle mit einem Orchester. Wenn darin alle Instrumente zwar dasselbe Stück, aber jedes zu einer beliebigen Zeit anfangend, spielten, so würde auch ein musikalisches Ohr nicht viel von einer Melodie oder Harmonie wahrnehmen. Anders dagegen, wenn auf den Wink des Dirigenten alle im richtigen Takt einzutun. Das erste ist das Bild des amorphen, das zweite ist das Bild des kristallisierten festen Zustandes.

In neuester Zeit haben die Vorstellungen über die Kristallstruktur eine glänzende Bestätigung und eine weitere wesentliche Vertiefung erfahren durch die genialen Untersuchungen Laues u. a. über die Beugung der Röntgenstrahlen. Eine Kristallplatte dient hierbei ganz direkt als „Beugungsgitter“. Die Symmetrie der Anordnung der Gitterpunkte (Moleküle bzw. Atome) spricht sich ohne weiteres in den erhaltenen Beugungsbildern aus (Fig. 8).

In chemischer Hinsicht ist noch besonders bemerkenswert, daß die Ver-

1) Elemente der Kristallphysik (Leipzig, Veit & Co.).

2) Kristallphysik (Leipzig, Teubner 1910).

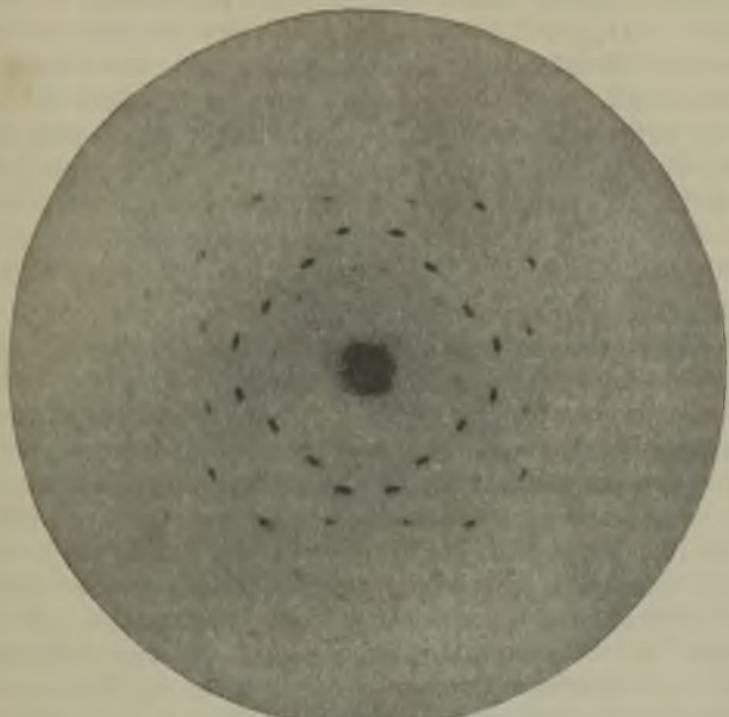


Fig. 8. Lauesches Beugungsbild an einer Steinsalzplatte.

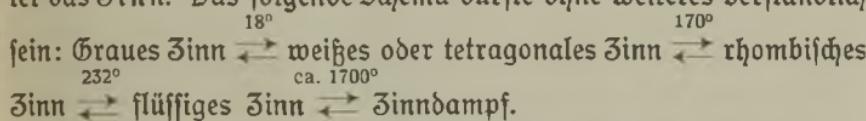
teilung der Kristallformen auf die verschiedenen Substanzen deutlich zeigt, wie mit steigender Komplikation des Moleküles im allgemeinen der Grad der Symmetrie abnimmt. So kristallisiert z. B. von den Elementen selbst, soweit sie daraufhin bisher untersucht sind, die weitaus größte Mehrzahl in den beiden höchst symmetrischen Gruppen (Holoedrie des regulären und des hexagonalen Systems), umgekehrt die Mehrzahl der untersuchten organischen Substanzen in den niedrig symmetrischen oder fast ganz unsymmetrischen Gruppen des rhombischen, monoklinen und triklinen Systems. Von dieser Regel gibt es freilich im einzelnen zahlreiche Ausnahmen. — Eine für die Chemie noch wichtigere Tatsache ist der sog. Isomorphismus: Verwandte Elemente oder Atomgruppen könnten sich sehr vielfach ohne Änderung der Kristallform gegenseitig vertreten, so z. B. die Alkalimetalle K, Li, Cs, Rb und  $(\text{NH}_4)$ , ferner die Halogene Cl, Br, J, (Fl) u. a. Eins der be-

kanntesten Beispiele bilden die Alaune, Doppelsalze des Typus  $\text{Me}^{\text{I}} \text{Me}^{\text{III}} (\text{SO}_4)_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$ , worin  $\text{Me}^{\text{I}}$  eins der eben genannten einwertigen Metalle,  $\text{Me}^{\text{III}}$  ein dreiwertiges Atom wie Al, Cr, Fe<sup>III</sup> sein kann. Alle diese Alaune kristallisieren in regulären Oktaedern. Wie sie enthalten zahlreiche Kristalle chemisch gebundenes Wasser — sog. Kristallwasser — dessen Entfernung (z. B. durch Erhitzen) Zerfall der Kristallform zur Folge hat. Manche Substanzen kristallisieren auch sowohl ohne als mit Kristallwasser, oder auch mit verschiedenen viel Kristallwasser, dann aber jedesmal in verschiedenen Formen.

**19. Phasenänderungen.** Die Verwandlungen der Aggregatzustände ineinander sind ein besonderer Fall eines umfassenderen Komplexes von Tatsachen, den man mit dem Namen: Phasenänderungen bezeichnet. Es ist bekannt, daß gelber Phosphor sich am Licht, sowie durch mäßiges Erhitzen unter Luftabschluß, in eine rotbraune Substanz: roten oder amorphen Phosphor umwandelt, der von dem gelben in fast jeder Hinsicht total verschieden ist. (Er ist nicht giftig, nicht leicht entzündlich, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, hat ein anderes spez. Gewicht usw.) Nur in ihren chemischen Reaktionen sind beide ganz gleich, d. h. sie liefern dieselben Verbindungen ( $\text{PBr}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  usw.). Ähnliche „Allotropien“ (allos = ein anderer, tropos = Richtung, hier: Art) kennt man bei zahlreichen anderen Stoffen, Elementen wie Verbindungen. So kristallisiert z. B. Schwefel in einer rhombischen und einer monoklinen Form, die sich auch sonst wesentlich unterscheiden, daneben gibt es den braunen dickflüssigen, amorphen Schwefel; Sauerstoff kann in Ozon verwandelt werden ( $\text{O}_2$  —  $\text{O}_3$ ); Kohlenstoff kommt als amorpher Kohlenstoff, Diamant oder Graphit vor; rotes Jodquicksilber ( $\text{HgJ}_2$ ) geht durch Erhitzen auf  $150^{\circ}$  plötzlich in eine gelbe Modifikation über, die sich bei Abkühlung wieder zurückverwandelt u. a. m. Alle solche verschiedenen Zustände derselben Substanz bezeichnet man nun als ihre Phasen, die verschiedenen Aggregatzustände mit einbegriffen. Für die Umwandlungen der Phasen ineinander gelten eine Reihe von Gesetzen, welche in erster Linie durch W. Gibbs erforscht worden sind und sich im wesentlichen aus dem Energie- und Entropiegesetz (s. u. S. 66) herleiten lassen. Näher darauf einzugehen ist ohne Anwendung weitergehender mathematischer Hilfsmittel nicht möglich (19—21). Für die praktische Chemie haben diese Forschungen neuerdings eine große Bedeutung erlangt, insbesondere die Behandlung der Metalle und ihrer Legierungen ist dadurch, so-

wie durch die hiermit aufs engste zusammenhängende Theorie der „Lösungen“ (s. d. folg. Kap.) mächtig gefördert worden.

Im allgemeinen ist von einer bestimmten einfachen Substanz bei bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur nur eine Phase existenzfähig. Bei Änderung der Temperatur gelangt man dann an einen Punkt, wo die Phase in eine andere übergeht, (wie z. B. bei  $0^{\circ}$  Eis in Wasser), wo also beide nebeneinander existieren können. Bei Überschreiten dieses Grenzpunktes findet eine vollständige Umwandlung in die neue Phase statt. Ein Beispiel für eine vollständige Umwandlungsreihe bietet das Zinn. Das folgende Schema dürfte ohne weiteres verständlich



Es ist hierbei jedoch eine allgemeine Regel, daß der Grenzpunkt der Phasenumwandlung in beiden Richtungen oft ziemlich weit überschritten werden kann, ohne daß eine merkliche Umwandlung eintritt, wenn nur dafür gesorgt wird, daß kein noch so kleiner Teil von der neuen, jetzt eigentlich existenzfähigen Phase anwesend ist. Man nennt diese bei den Aggregatzustandsänderungen längst bekannten Erscheinungen Überkalten oder Unterkühlen, Siedeverzug, u. a. m. Wasser kann z. B., wenn es völlig staubfrei und luftfrei ist, in einem reinen Gefäß auf etwa  $-10^{\circ}$  abgeföhlt werden, ohne zu gefrieren. Wirft man jedoch ein winziges Eiskristallchen hinein oder erschüttert das Wasser heftig, so kristallisiert plötzlich das Eis aus, wobei die Temperatur sogleich auf  $0^{\circ}$  steigt. Noch leichter läßt sich dieser Versuch mit gewissen geschmolzenen Salzen, z. B. Natriumazetat und Natriumthiosulfat, anstellen. Man nennt das hinzufügen eines solchen winzigen Teilstücks der neuen Phase: „Impfen“, den Zustand, der vor der Umwandlung in die stabile Endform besteht, nach Ostwalds Vorschlag einen „metastabilen“, um das nicht ganz zutreffende Wort „labil“ hier zu vermeiden. Es gibt Fälle, in denen der metastabile Zustand jahrelang andauern, geradezu der normale werden kann. So liegt der Fall z. B. bei unseren Zinngeräten, welche bei der Fabrikation zunächst in der Form des weißen Zinnes entstehen, demnach bei der meist unter  $18^{\circ}$  liegenden Zimmertemperatur fast dauernd im metastabilen Zustande sind. Kommen sie in diesem Zustande mit einer Spur grauen Zinnes in Berührung, so beginnt an dieser Stelle sogleich die Umwandlung, das Zinn zerfällt dann unaufhaltsam in ein graues Pul-

ver („Zinnpest“). Freiwillig tritt die Umwandlung nur bei sehr starkem Froste, also großer „Unterkühlung“ ein, ergreift dann aber durch „Infektion“ sehr leicht auch andere Zinngegenstände, wie schon oft bei Zinndächern u. a. beobachtet worden ist. Ähnliches gilt für das Glas, das ebenfalls als eine in metastabilem Zustande befindliche Substanz anzusehen ist.

Die Phasenänderungen einer Substanz sind im Prinzip nicht so sehr von den chemischen Reaktionen verschieden. Vom Standpunkte der Energielehre aus (§. S. 66) laufen beide Fälle überhaupt in ein Problem zusammen. Die von van't Hoff, Gibbs u. a. angestellten mathematischen Betrachtungen umfassen das eine wie das andere. Nichts desto weniger dürfte es nicht angebracht sein, bei diesen energetischen Betrachtungen allein stehen zu bleiben, vielmehr die fraglichen Änderungen doch auch vom Standpunkte der Molekular- und Atomtheorie genauer zu verfolgen. In Fällen wie dem des Sauerstoff-Ozons ( $3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}_3$ ) liegt diese atomistische Seite der Erklärung offen zu Tage. Bei den viel schwieriger zu erklärenden Änderungen flüssiger und fester Phasen dürfte sie aber ebenfalls nicht im Gegensatz, sondern parallelgehend zu der energetischen Betrachtungsweise ihr Recht besitzen.

**20. Lösungen.** Allgemeines. Unter einer „Lösung“ versteht man von altersher eine Mischung eines flüssigen Stoffes, des „Lösungsmittels“ (Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform u. dgl.) mit einem beliebigen andern festen, flüssigen oder auch gasförmigen Stoff (Zucker, Glycerin, Kohlendioxyd), die so innig ist, daß auch mit dem besten Mikroskop keinerlei Inhomogenität innerhalb der Gesamtmasse wahrzunehmen ist, diese vielmehr in allen, auch den kleinsten wahrnehmbaren Teilen immer noch gleichmäßig die Eigenschaften beider Komponenten zeigt. Der Begriff ist neuerdings auf entsprechende „homogene“ Mischungen auch fester und gasförmiger Stoffe untereinander ausgedehnt worden. Wir wollen jedoch im folgenden uns im wesentlichen an die flüssigen Lösungen halten.

Scharf von diesen Lösungen getrennt erscheinen die sog. Suspensionen und Emulsionen, wie z. B. Tinte, Schlammwasser, Milch. Hier erkennt man oft schon mit dem bloßen Auge, sicher mit dem Mikroskop, die Inhomogenität des Ganzen, d. h. die einzelnen in der umgebenden Flüssigkeit „aufgeschwemmten“ Teilchen, (feste Partikelchen bzw. Fetttröpfchen usw.). Auch dieser Begriff ist insbesondere auf Gase (Staubwolken in Luft, Nebel) leicht übertragbar.

Zwischen den „echten Lösungen“ einerseits, den Suspensionen und Emulsionen andererseits, besteht aber in Wahrheit kein absoluter Gegensatz, sondern beide verbindet ein kontinuierlicher Übergang. Diese bilden die sog. kolloidalen Lösungen, (Beispiele: Dextrinlösung, Gelatinelösung, Kieseläurelösung, Stärkeleister u. dgl.), Gemische, in denen die Zerteilung des suspendierten (gelösten) Stoffes, der sog. „Dispersitätsgrad<sup>1)</sup>“, alle möglichen Werte von der Sichtbarkeit mit bloßem Auge bis zur auch mikroskopischen Unsichtbarkeit durchläuft, und in denen dementsprechend auch sämtliche andern Eigenschaften völlig kontinuierlich sich ändern. Wir kommen darauf unten zurück, wollen aber zunächst jetzt nur die „echten Lösungen“ ins Auge fassen, wie beispielsweise Salzwasser, Zuckerwasser, Kampferspiritus u. dgl.

Im allgemeinen ist das Lösungsvermögen eines Lösungsmittels für einen bestimmten Stoff ein begrenztes. So lösen sich z. B. in 100 Teilen Wasser von  $20^{\circ}$  nur 37 Teile Kochsalz auf. Ist diese Maximalmenge erreicht, so heißt die Lösung gesättigt. Dieselbe ist jedoch meist in weitgehendem Maße von der Temperatur (und dem Drucke) abhängig.

In 100 Teilen Wasser sind z. B. bei  $0^{\circ}$  17 Teile Salpeter ( $\text{KNO}_3$ ), bei  $100^{\circ}$  240 Teile löslich (vgl. Fig. 9). Nur in einzelnen bestimmten Fällen sind Flüssigkeiten miteinander in jedem beliebigen Verhältnisse (wie Gase) mischbar, so z. B. Wasser — Alkohol, Alkohol — Äther u. a.

Eine Lösung, in der beträchtliche Mengen des gelösten Stoffes enthalten sind, heißt konzentriert, eine solche, in der die Menge des Lösungsmittels weit überwiegt, verdünnt. Dieser Unterschied ist natürlich fließend. Unter dem Konzentrationsgrad einer Lösung versteht man den Quotienten aus der Menge des gelösten Stoffes und der Gesamtmenge (Lösungsmittel + gelöster Stoff). Sind in 1 g Lösungsmittel  $x$  g Stoff gelöst, so ist „die Konzentration“  $\frac{x}{1+x}$ . Ist  $x$  klein

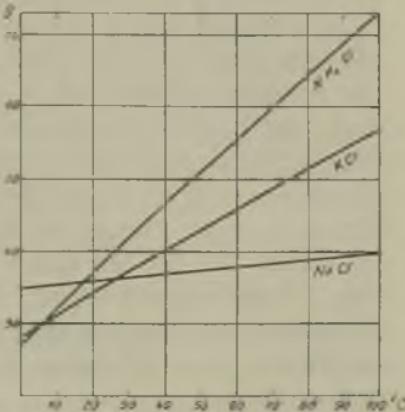


Fig. 9. Löslichkeit einiger Salze (in je 100 Teilen Wasser).

1) dispergere = zerstreuen (lat.)

gegen 1, d. h. haben wir eine „verdünnte Lösung“, so kann hierfür unbedenklich  $\frac{x}{1} = x$  gesetzt werden. Für solche „verdünnten Lösungen“ gelten ganz besonders einfache Gesetze. Ihre Erforschung und Begründung ist der Hauptzweck nach das Verdienst von van't Hoff (1885).

**21. Die verdünnten Lösungen. Der osmotische Druck.** Die Tatsache, daß z. B. in einer Zuckerlösung der gelöste Stoff entgegen seinem viel größeren spezifischen Gewicht nicht zu Boden sinkt, muß vom Boden der kinetischen Theorie aus so verstanden werden, daß seine Moleküle sich ebenso wie die der umgebenden Flüssigkeit dauernd bewegen. Diese dauernde Bewegung muß dann selbstverständlich auch einen Druck erzeugen können, es ist jedoch hier nicht so einfach wie bei den Gasen, diesen Druck, den sog. osmotischen<sup>1)</sup> Druck, nachzuweisen. Auf folgende Weise kommen wir am einfachsten und direktesten zum Verständnis der hierhin gehörigen Erscheinungen:

Es sei die Lösung L in einem Gefäß durch einen Stempel St abgeschlossen, über dem sich noch eine beliebige Quantität des reinen Lösungsmittels W (etwa Wasser) befindet (Fig. 10). Der Stempel selbst sei halbdurchlässig, d. h. seine Poren mögen wohl den kleineren Wassermolekülen, nicht aber den größeren Molekülen des gelösten Stoffes (etwa Zucker) den Durchtritt gestatten. Wäre der Stempel nicht vorhanden, so würden die Zuckermoleküle infolge ihrer Bewegungen allmählich trotz der Schwerkraft von unten nach oben diffundieren. Ist der Stempel dem im Wege, so erleidet er offenbar einen Druck, und das eben ist der osmotische Druck. Um den Versuch in die Praxis umzusetzen, kommt es nur darauf an, passende halbdurchlässige Wände zu erfinden. Solche erhält man beispielsweise, wenn man porösen Ton mit gewissen Niederschlägen imprägniert, so u. a. mit einem Niederschlag aus Ferrcyanlupfer, der sich bildet, wenn man die Tonwand zuerst in eine Lösung von Kupfervitriol, dann in eine solche von gelbem Blutlaugen-salz (Ferrcyanfalkium) bringt. Ein an dem Behälter angebrach-

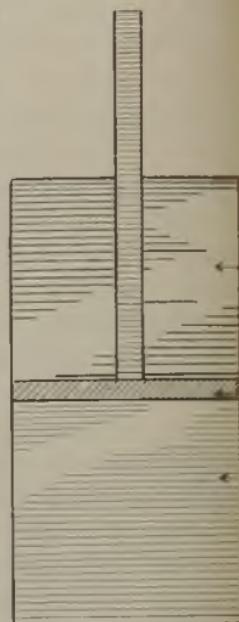


Fig. 10. Osmotischer Druck.

1) ὄσμός = Stoß (griech.)

tes Manometer zeigt dann nach kurzer Zeit einen sehr beträchtlichen Druck an. (In einem angefeßten Steigrohr z. B. steigt die Flüssigkeit  $L$  meterhoch hinauf.)

Die Gesamtheit der Gesetze, welche van't Hoff für diesen osmotischen Druck ermittelt hat, läßt sich in die ebenso einfache, wie anschauliche Form bringen: Der osmotische Druck eines gelösten Stoffes ist derselbe, als wenn dieser Stoff innerhalb des von der Lösung eingenommenen Raumes als Gas vorhanden wäre. Hiernach kann der osmotische Druck im voraus leicht berechnet werden. Wir hatten oben gesehen, daß ein Mol eines Gases bei 1 Atmosphäre Druck und  $0^\circ$  den Raum von 22,4 l einnimmt. Nehmen wir nun z. B. eine Lösung von Rohrzucker ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ), so wird diese nach van't Hoff bei  $0^\circ$  ebenfalls den osmotischen Druck von 1 Atm. besitzen, wenn sie 1 Mol, d. h. 342 gr, im Raume von 22,4 l enthält. Eine 1%ige Zuckerlösung, (d. h. eine solche, die 10 gr in 1 l enthält), muß dann bei  $0^\circ$  den osmotischen Druck von  $\frac{10 \cdot 22,4}{342} = 0,649$  Atm. besitzen, eine Folgerung, die durch Versuche (Pfeffer) bestätigt wird. In derselben Weise läßt sich der osmotische Druck bei jeder beliebigen Lösung berechnen.

Aus dem van't Hoff'schen Satze folgt sofort, daß der osmotische Druck in derselben Weise mit der absoluten Temperatur proportional wachsen muß, wie der Gasdruck (nach dem Gesetze  $PV = RT$ ). Es muß ferner auch für Lösungen die Avogadro'sche Regel gelten, d. h.: damit in verdünnten Lösungen zweier verschiedener Stoffe bei gleicher Temperatur der gleiche osmotische Druck herrscht, müssen die Lösungen in gleichem Raume gleich viel gelöste Moleküle enthalten. Man nennt solche Lösungen, die gleichen osmotischen Druck haben, isotonische (ten = spannen) und kann also auch kurz sagen: Isotonische Lösungen haben gleiche molekulare Konzentration (sind „äquimolekular“). Man erhält solche wiederum am einfachsten (vgl. S. 17), indem man etwa in einem Liter Wasser je ein Mol oder  $\frac{1}{10}$  Mol usw. der betr. Stoffe auflöst. Beispielsweise hat man, um isotonische Lösungen von Traubenzucker ( $C_6H_{12}O_6 = 180$ ) und Harnstoff ( $CON_2H_4 = 60$ ) zu erhalten, in je einem Liter Wasser Mengen dieser Stoffe aufzulösen, die sich wie 180 : 60 oder wie 3 : 1 verhalten.

Aus dieser Folgerung des van't Hoff'schen Satzes ergibt sich eine sehr wichtige praktische Anwendung, nämlich die Bestimmung des

Molekulargewichts einer löslichen Substanz mittels des osmotischen Druckes. Es ist nach dem Gesagten wohl ohne weiteres klar, daß man nur den osmotischen Druck in einer Lösung der Substanz, deren Molekulargewicht bestimmt werden soll, zu vergleichen braucht mit dem der Lösung einer schon bekannten Substanz, um daraus das unbekannte Molekulargewicht berechnen zu können. Man benutzt freilich für diese Bestimmungen meist nicht die direkten Messungen des osmotischen Druckes, sondern zwei indirekte Methoden, die sog. Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung. Wie nämlich van't Hoff, Raoult u. a. gezeigt haben, läßt sich auf Grund des Entropiegesetzes schließen (s. u.), daß der Dampfdruck einer verdünnten Lösung bei gleicher Temperatur um so kleiner wird, je größer der osmotische Druck in ihr ist. Verminderung des Dampfdrucks hat aber wiederum Erhöhung des Siedepunktes und Erniedrigung des Gefrierpunktes der Lösung zur Folge, und so ergibt sich schließlich, daß isotonische Lösungen verschiedener Stoffe gegenüber dem reinen Lösungsmittel die gleiche Dampfdruckverminderung, Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung zeigen müssen. Damit ist ein sehr bequemes Mittel zur indirekten Vergleichung des osmotischen Druckes und somit auch zur Bestimmung des Molekulargewichts gegeben. Man benutzt in praxi dazu besonders konstruierte, in  $\frac{1}{20} - \frac{1}{100}$ ° geteilte Thermometer. (Beckmannsche Thermometer.)

Die Gesetze des osmotischen Druckes sind sowohl für die Theorie als für die praktische Anwendung von größter Bedeutung. Der gesamte Säfteaustausch in den lebenden Organismen steht unter ihrer Herrschaft, da es sich dabei überall um verdünnte Lösungen handelt, die durch „halbdurchlässige“ Wände voneinander getrennt sind. (Es ist damit aber natürlich nicht gesagt, daß die Gesetze des osmotischen Druckes für sich allein schon zur vollständigen Erklärung z. B. des Saftaufstiegs in den Pflanzen ausreichen müßten, was hierbei sogar sicher nicht der Fall ist.) Für die Wissenschaft sind die von van't Hoff und seinen Mitarbeitern entdeckten Tatsachen vor allem deshalb von grundlegender Wichtigkeit geworden, weil durch sie weiterhin die Hauptveranlassung zur Entwicklung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation und damit der Ionentheorie gegeben wurde (s. S. 84). Für diese unten zu besprechenden Folgerungen wollen wir dem van't Hoffschen Satze noch die schließliche Form geben: Der osmotische Druck einer Lö-

sung (bzw. die Dampfdruckerniedrigung, Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung derselben) ist einfach der Anzahl der in der Volumheit gelösten Moleküle, unabhängig von deren Art, proportional.

**22. Kolloidale Lösungen.** Die neueste Entwicklung der Physik hat es mit sich gebracht, daß ein Kapitel der physikalischen Chemie, das vorher neben der Theorie der echten Lösungen sehr in den Hintergrund trat, heute zu einem der wichtigsten Forschungsgebiete, ja geradezu zu einer neuen Wissenschaft sich ausgewachsen hat. Das ist das Kapitel: „Kolloidale Lösungen“. Daß diese den kontinuierlichen Übergang zwischen den echten Lösungen und den Suspensionen bilden, ist schon oben gesagt. Die Feststellung dieser völligen Kontinuität, um die sich hauptsächlich Svedberg verdient gemacht hat, ist deshalb von so grundsätzlicher Wichtigkeit, weil sie den direktesten und unanfechtbarsten Beweis für die wirkliche Existenz der Moleküle bildet. In Suspensionen und Emulsionen kann man die Teilchen mit bloßem Auge oder dem Mikroskop erkennen. In vielen kolloidalen Lösungen sind sie mit stark vergrößerndem Mikroskop ebenfalls noch zu sehen, in andern wenigstens mit dem sog. Ultramikroskop (seitliche Beleuchtung des Gesichtsfeldes), mit dessen Hilfe man noch Teilchen bis zu  $40 \mu\mu^1$ ) Durchmesser erkennen kann. Versagt auch das Ultramikroskop, so ist es doch in zahlreichen Fällen, so z. B. bei Dextrinlösung, die man früher meist schon den „echten Lösungen“ zurechnete, noch möglich, die Teilchen durch ein sinnreiches Filtrationsverfahren (Bechholds „Ultrafiltration“) abzusondern, so daß auch hier an der Inhomogenität der Lösung in entsprechend kleinen Dimensionen kein Zweifel ist. Von diesen „höchst dispersen“ Kolloiden aber führt wieder ein völlig kontinuierlicher Übergang zu den echten Lösungen insofern, als das Herstellungsverfahren selbst eine willkürliche Änderung der Teilchengröße gestattet. Man braucht nur die Temperatur, die Konzentrationen der zu mischenden Flüssigkeiten u. dgl. zu ändern, um Teilchen geringerer oder größerer Ausdehnung zu bekommen. Sind diese nun in einem Falle ultramikroskopisch noch eben nachweisbar, im anderen jedoch nicht mehr, so wird bei der völligen Kontinuität des Verfahrens doch niemand im Ernst bezweifeln, daß die Teilchen auch im letzteren Falle noch vorhanden sind, nur so klein, daß sie sich der direkten Wahrnehmung

1)  $1 \text{ mm} = 1000 \mu$  (Mikron),  $1 \mu = 1000 \mu\mu$  (Millimikron).

jetzt entziehen. Eben dieser Fall aber ist der der „echten Lösungen“. — Diese etwas allgemeine Überlegung wird, wie hier ausdrücklich bemerkt sei, noch viel überzeugender, wenn man sich in die quantitativen Einzelheiten vertieft, auf die jedoch hier nicht eingegangen werden kann. Es sei auf die Originalarbeiten Svedbergs (Zeitschr. f. phys. Ch. Bd. 65, 66, 67), sowie L. V. 7, 24, 25, 26, 27 verwiesen.

An flüssigen und gasförmigen Suspensionen und Kolloiden ist in neuerer Zeit auch die schon S. 26 erwähnte Brownsche Bewegung genau studiert worden. Die Theorie derselben ist von Einstein und v. Smoluchowski aus der kinetischen Theorie hergeleitet worden, die Ergebnisse sind von Sedig in einer glänzenden Experimentaluntersuchung nachgeprüft und bestätigt worden. Durch Auszählung solcher Suspensionen gelang es ferner Perrin (1908), einen neuen direkten Weg zur Bestimmung der Loschmidt'schen Zahl zu finden. Es ergab sich  $N = 27,9 \cdot 10^{18}$ .

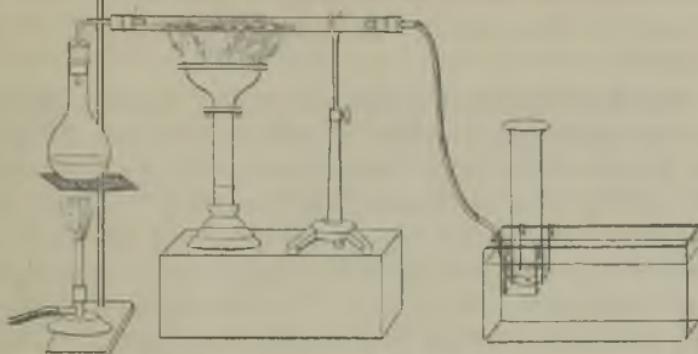
Für die Praxis sind die kolloidalen Lösungen fast von noch größerer Wichtigkeit als die „echten“ Lösungen, da zahllose der im täglichen Leben uns vorkommenden Stoffgemische hierhin gehören (z. B. die Lösungen der Eiweißkörper, die Milchsäfte wie Kautschuk usw.). Ein Hauptmerkzeichen sehr vieler unter ihnen ist die Fähigkeit der Koagulierbarkeit (Gerinnbarkeit), wie z. B. beim Eiweiß, oder die des Gelatinierens (wie bei Leimlösung). Diese und hundert andere derartige, früher kaum beachtete Dinge sind neuerdings Gegenstand eingehendster Untersuchungen geworden, und es hat sich dabei eine solche Fülle ganz neuartiger Gesetzmäßigkeiten ergeben, daß man sich nur immer wundert, wie lange die Wissenschaft an doch so naheliegenden Erscheinungen hat vorübergehen können. Eine vortreffliche Übersicht über das ganze große Gebiet findet man in Wo. Ostwalds „Grundriss der Kolloidchemie“ (22).

#### Viertes Kapitel.

#### Chemische Dynamit.

Bei unseren bisherigen Betrachtungen haben wir, entsprechend dem historischen Entwicklungsgange der Chemie, zunächst im wesentlichen nur auf die Stoffe, welche miteinander reagieren, die Reaktionsprodukte und die quantitativen Beziehungen dabei geachtet. Ein wesentlicher Fortschritt der theoretischen Chemie in neuerer Zeit beginnt

Fig. 11. Einwirkung von Wasserdampf auf Metalle.



nun da, wo man anfing, auch den Vorgang der Reaktion selbst, nicht nur seinen Ausgangspunkt und Endpunkt, sondern das Ganze seines zeitlichen Verlaufs ins Auge zu fassen. Man bezeichnet die hierhin gehörigen Untersuchungen als „chemische Dynamit“ oder „Reaktionskinetik“.

**23. Die Affinität und die Umkehrbarkeit der Reaktionen.** Leitet man Wasserstoff über in einer Glasküvette erhitztes Kupferoxyd, so erfolgt eine Umsetzung nach der Gleichung  $H_2 + CuO = H_2O + Cu$ , es entweicht Wasserdampf, und in der Röhre hinterbleibt rotes metallisches Kupfer. — Diese Reaktion erklärte man früher dadurch, daß der Wasserstoff eine größere Verwandtschaft (lat. Affinität) zum Sauerstoff habe, als das Kupfer, und daher diesem „den Sauerstoff entziehe“. — Daß diese Erklärung hier, wie in zahlreichen analogen Fällen, sicher nicht richtig ist, geht daraus hervor, daß die Reaktion gerade so gut in umgekehrter Richtung verlaufen kann. Leitet man nämlich Wasserdampf über erhitztes Kupfer, so bildet sich Kupferoxyd und freier Wasserstoff entweicht (Fig. 11). Jetzt hätte also, wenn jene Erklärung richtig wäre, plötzlich das Kupfer die größere Affinität zum Sauerstoff. Man bezeichnet umkehrbare Reaktionen nach van't Hoff durch das Zeichen  $\rightleftharpoons$ , in unserem Falle:  $H_2 + CuO \rightleftharpoons H_2O + Cu$ . (In Wirklichkeit sind, wie wir sogleich sehen werden, im Prinzip alle Reaktionen umkehrbar.) Zur Erklärung jenes scheinbaren Widerspruchs

gelangen wir, wenn wir darauf achten, daß bei unseren beiden Versuchen zwar die Art der wirkenden Stoffe dieselbe ist, aber die Mengen beide Male verschieden sind. Das eine Mal wird der Wasserstoff im Überschuß zugeschürt, der Wasserdampf dagegen weggeführt, das andere Mal umgekehrt. Wir geraten damit auf das Grundgesetz der chemischen Dynamit,

**24. Das Massenwirkungsgesetz** und wollen dasselbe sogleich aus den Grundvoraussetzungen der kinetischen Theorie herleiten. Die Tatsache, daß eine chemische Reaktion, die sich in einem Gemisch verschiedener Stoffe abspielt, auch bei innigster Mischung derselben (wie z. B. im Gaszustande) im allgemeinen Zeit, wenn auch oft nur kurze Zeit, gebraucht, sowie die weitere Tatsache, daß alle chemischen Reaktionen durch Temperaturerhöhung beschleunigt werden, lassen sich am besten durch die Annahme begreifen, daß von den in dem Gemisch zusammentreffenden Molekülen stets nur ein bestimmter Bruchteil in dem Zustand befindet, der für das Eintreten der Reaktion nötig ist. Wir könnten uns z. B. vorstellen, daß die Moleküle (etwa  $H_2$  und  $CuO$ ), die sich ja nach der kinetischen Theorie alle in verschiedenen Bewegungszuständen befinden, mit einer gewissen Mindestenergie zusammenprallen müssen, damit z. B. die Zertrümmerung des Moleküls  $CuO$  überhaupt erfolgen kann. Dann aber ist es klar, daß die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten dieses günstigen Falles wächst, 1) je mehr Moleküle der beiden Arten in einem gewissen Raume, z. B. 1 Liter vorhanden sind und 2) je größer die Durchschnittsgeschwindigkeit, d. h. die Temperatur ist. Sehen wir von letzterem Faktor zunächst ganz ab, beschränken uns also auf eine ganz bestimmte Temperatur, so lautet demnach das Gesetz der Massenwirkung: die Zahl der pro Zeiteinheit umgesetzten Moleküle wächst proportional mit der Zahl der von jeder Sorte in der Raumeinheit vorhandenen Moleküle. Den pro Zeiteinheit umgesetzten Teil bezeichnen wir nun passend als die „Reaktionsgeschwindigkeit“  $v$ , die Zahl der in der Raumeinheit vorhandenen Moleküle einer bestimmten Art als ihre „räumliche Konzentration“  $c$ . (Praktisch mißt man natürlich nicht die absolute Zahl der Moleküle, sondern die Anzahl der Mole d. h. Grammoleküle im Liter). Der mathematische Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes ist dann  $v = k \cdot c_1 \cdot c_2 \dots$ . Nehmen an einer Reaktion immer zugleich zwei oder mehr Moleküle einer Art teil, wie z. B. bei der Bildung von Wasser aus  $2 H_2 + O_2$ , so tritt, wie man leicht einsehen kann, ein entsprechend

großer Exponent zu der räumlichen Konzentration der betr. Molekülart. Allgemein lautet das Gesetz daher  $v = k \cdot c_1^n \cdot c_2^m \cdots$  (wobei  $n$  die Molekülanzahl in der Reaktionsgleichung ist). Der Proportionalitätsfaktor  $k$  ist dann nur noch von der Temperatur u. a. Faktoren abhängig (Guldberg und Waage 1867).

**25. Das chemische Gleichgewicht.** Haben wir nun eine umkehrbare Reaktion, wie z. B.  $H_2 + CuO \rightleftharpoons H_2O + Cu$ , so gilt ganz die nämliche Überlegung, die wir für die Reaktion von links nach rechts soeben anstellten, natürlich auch für die umgekehrte Reaktion, welche einsetzt, sobald Moleküle  $H_2O + Cu$  vorhanden sind. Auch für sie besteht dann also eine Gleichung  $V = K \cdot C_1 \cdot C_2$ , und es ist klar, daß dann schließlich ein Zustand eintreten muß, bei dem ebensoviel in der einen Richtung umgesetzt wird, wie in der anderen, oder, was dasselbe ist, bei dem  $V = v$  wird. Diesen Zustand nennen wir das chemische Gleichgewicht; dasselbe ist also nicht als eine geschehenslose Ruhe, sondern als ein „dynamisches Gleichgewicht“, ähnlich dem zwischen Flüssigkeit und Dampf (S. 36) aufzufassen. Solange dieser Zustand noch nicht erreicht ist, verläuft die Reaktion im ganzen in der einen oder anderen Richtung mit der Geschwindigkeit  $V - v$  bzw.  $v - V$ . Erreicht werden kann er jedoch nur, wenn die Produkte zusammenbleiben, also wenn wir etwa  $H_2 + CuO$  oder auch  $H_2O + Cu$  in einem abgeschlossenen Raum zusammen erhitzten. Führen wir dagegen dauernd z. B. das entstandene Wasser weg, so daß dessen Konzentration stets nahezu  $= 0$  ist, so ist natürlich auch  $V$  dauernd nahezu  $= 0$ , und die Reaktion läuft in der Richtung nach rechts zu Ende. — Allgemein ist für den Gleichgewichtsfall  $k \cdot c_1^n \cdot c_2^m \cdots = K \cdot C_1^{N_1} C_2^{N_2} \cdots$  oder  $\frac{c_1^n \cdot c_2^m \cdots}{C_1^{N_1} C_2^{N_2} \cdots} = \kappa$ , wobei nun  $\kappa$  eine von der Temperatur u. a. Faktoren abhängige Konstante ist. — Bemerkt sei, daß streng genommen die ganze bisherige Entwicklung nur für „homogene“ Reaktionsgemische (Gase und mischbare Flüssigkeiten) gilt. Der Anschaulichkeit halber ist hier jedoch eine der bekanntesten umkehrbaren Reaktionen, bei der diese Bedingung nicht erfüllt ist, als Beispiel herangezogen. Es werden dann gewisse Änderungen an unserer Überlegung notwendig, jedoch bleibt dieselbe im Prinzip ebenso gültig wie vorher. Im folgenden wollen wir uns im wesentlichen an streng homogene Reaktionsgemische halten.

**26. Verschiebung des Gleichgewichts mit Temperatur und Druck. Grenzfälle.** Da, wie schon oben erwähnt, Temperaturänderung die Ge-

schwindigkeit einer Reaktion ändert und dies für beide Reaktionen, die direkte, wie die umgekehrte gilt, so ergibt sich, daß im allgemeinen Änderung der Temperatur eine Verschiebung des Gleichgewichts zur Folge haben muß, weil von vornherein nicht allgemein zu erwarten ist, daß beide Reaktionen in gleichem Maße beschleunigt werden. Ist dies ausnahmsweise angenähert der Fall, so ist das Gleichgewicht, da dann  $V - v$  konstant = 0 bleibt, natürlich von der Temperatur unabhängig. (Eine solche Reaktion ist z. B. die „Esterbildung“ aus Alkohol und Säure in der organ. Chemie.) — Ganz analoge Betrachtungen gelten auch für Änderungen des Druckes, die besonders bei gasförmigen Stoffen von Wichtigkeit sind.

Für die Richtung der Gleichgewichtsverschiebung gilt ein zuerst von Le Chatelier allgemein formuliertes, aus dem zweiten Hauptsatz der Energielehre (s. S. 67), wie hier nicht näher dargelegt werden kann, ableitbares Prinzip:

Änderung von Temperatur oder Druck verschiebt ein chemisches Gleichgewicht so, daß der eintretende Umsatz dieser Änderung nach Möglichkeit wieder aufzuheben sucht. Der Satz ist der bekannten „Lenzschen Regel“ des Elektromagnetismus völlig analog. Er besagt also insonderheit: Verläuft eine Reaktion, wie z. B.  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ , von links nach rechts unter Wärmeabgabe, so muß Temperaturerhöhung das Gleichgewicht von rechts nach links (zu Gunsten der Elemente) verschieben, da hierzu dann ein Teil der zugeführten Wärme verbraucht wird. Abkühlung muß umgekehrt das Gleichgewicht zu Gunsten des Wassers verschieben, da dabei dann Wärme frei wird, welche die Abkühlung zum Teil kompensiert. Ferner: da bei der genannten Reaktion die  $2\text{H}_2\text{O}$  einen kleineren Raum einnehmen, als die  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  ( $2 : 3$  s. S. 8), so muß Druckerhöhung das Wasser, Druckverminderung die Elemente begünstigen, allgemein: Druckerhöhung treibt das Gleichgewicht in der Richtung auf eine Volumverkleinerung hin und umgekehrt; Temperaturerhöhung treibt es in der Richtung auf Wärmeaufnahme hin und umgekehrt.

Um die wirkliche Lage des Gleichgewichts im einzelnen Falle bei verschiedenen Temperaturen und Drücken übersichtlich und kurz anzugeben, bedient man sich mit Vorteil der graphischen Darstellung (Reaktionsdiagramme). Wir nehmen hier überall stillschweigend an, daß die Mengen gerade im Verhältnis der Molekulargewichte abge-

wogen sind, wir also einfach die passende Anzahl von Molen (Grammoleküle) der betr. Stoffe aufeinander wirken lassen (z. B.  $2 \cdot 2 \text{ gr H}_2 + 1 \cdot 32 \text{ gr O}_2 \rightleftharpoons 2 \cdot 18 \text{ gr H}_2\text{O}$  oder  $2 \text{ gr H}_2 + 79 \text{ gr CuO} \rightleftharpoons 63 \text{ gr Cu} + 18 \text{ gr H}_2\text{O}$ ). Alsdann ist der Gleichgewichtszustand sehr einfach zu charakterisieren durch die Angabe, wie viel Molprozente der einen Seite umgewandelt bzw. der anderen Seite gebildet sind. Diesen Prozentsatz trägt man nun als Ordinate zu der Temperatur als Abszisse auf und erhält so eine Gleichgewichtskurve, die zunächst für einen bestimmten Druck gilt. Ändert man diesen, so verschiebt sich die ganze Kurve, man kann so leicht für verschiedene Drücke die Kurven nebeneinander zeichnen. Beistehende Figur 12 zeigt das Diagramm der Reaktion  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$  (Bildung von Ammoniak aus den Elementen und umgekehrt) für zwei verschiedene Drücke. Man erkennt

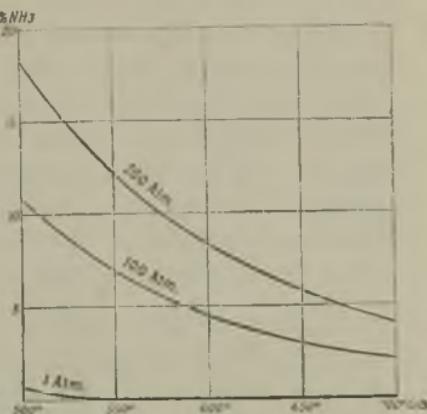


Fig. 12. Gleichgewicht der Reaktion  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$ .

sogleich: Temperaturerhöhung verschiebt das Gleichgewicht zu Gunsten der Elemente, Druckerhöhung zu Gunsten des Ammoniaks (Begründung aus dem Le Chatelierschen Satze, wie beim Wasser). Um also möglichst große Ausbeute an  $\text{NH}_3$  zu bekommen, müßte man bei niedriger Temperatur und hohem Druck die Elemente aufeinander wirken lassen. Nun bleibt aber tatsächlich ein Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff bei gewöhnlicher Temperatur jahrelang, Jahrzehntelang sogar ungeändert, es tritt gar keine Ammoniakbildung ein. Ebensowenig zerlegt sich aber bei gewöhnlicher Temperatur freiwillig Ammoniak in N und H, auch nicht zu einem so geringen Bruchteil, wie er nach dem Reaktionsdiagramm als Gleichgewicht zu erwarten wäre. Wie kommt das? Gilt etwa hier der Begriff der umkehrbaren Reaktion überhaupt nicht? Man hat früher zeitweise geglaubt, daß es umkehrbare und nicht umkehrbare Reaktionen gäbe und nur auf erstere dann die ganze Begriffsentwicklung anwendbar sei. Tatsächlich sind aber alle Reaktionen umkehrbar, der Anschein der Nichtumkehrbarkeit kann durch zweierlei Ursachen vorgetäuscht werden. Zum ersten kann das Gleichgewicht sehr

weit nach der einen Seite liegen, so weit, daß der winzige Prozentsatz, der auf die andere Seite entfällt, sich der gewöhnlichen Beobachtung entzieht. Zum andern kann, auch wenn das Gleichgewicht mehr in der Mitte oder sogar völlig nach der entgegengesetzten Seite liegt, als der, die vorhanden ist, doch die Reaktionsgeschwindigkeit ( $v - V$ ) so gering sein, daß es in Jahrhunderten oder gar Jahr-millionen noch nicht erreicht wird (was bei niederen Temperaturen sehr leicht vorkommt). Beides liegt z. B. bei der Reaktion  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$  bei gewöhnlicher Temperatur vor. Haben wir reines Wasser (rechte Seite), so sind wir an sich schon sehr nahe beim Gleichgewicht, dazu ist auch die Geschwindigkeit der Bildung von Knallgas ( $\rightarrow$ ) sehr gering, so gering, daß in meßbaren Zeiten kaum meßbare Quantitäten davon gebildet werden. Haben wir dagegen reines Knallgas (linke Seite), so ist dies zwar sehr weit vom Gleichgewichte entfernt, aber die Reaktionsgeschwindigkeit ( $v - V$ ) ist trotzdem so klein, daß in Jahren ebenfalls noch keine merkliche Wasserbildung nachweisbar ist. — Erst als man denselben Fall bei höheren Temperaturen untersuchte, wurde dieser Tatbestand aufgeklärt. Ganz ebenso liegt die Sache auch im Falle des Ammoniats. Bei niederer Temperatur und geringerem Druck (1 Atm.) liegt das Gleichgewicht mehr in der Mitte, jedoch ist die Reaktionsgeschwindigkeit derartig klein, daß in absehbaren Zeiten weder die Vereinigung der Elemente noch die Zersetzung des Ammoniats in merkbarem Grade erfolgt. Hieran ändert sich auch nichts, wenn durch Druckerhöhung das Gleichgewicht zu Gunsten des Ammoniats verschoben wird. Praktisch bedeutet das: Wir könnten wohl durch starken Druck bei mäßigen Temperaturen eine so gut wie vollständige Vereinigung der Elemente erzwingen, aber — wir können leider nicht so lange warten, bis dieser Zustand eingetreten ist. Hier tritt nun aber zum Glück ein neuer Faktor als Deus ex machina auf den Plan, das ist die sog.

**27. Katalyse.** Darunter versteht man zunächst die Tatsache, daß in sehr vielen Fällen die Geschwindigkeit einer Reaktion beträchtlich beschleunigt wird durch die bloße Anwesenheit eines oder mehrerer dritter Stoffe, die an sich an der Reaktion gar nicht teilzunehmen scheinen, sondern in unveränderter Menge erhalten bleiben. Beispiele für derartige Erscheinungen sind schon sehr lange bekannt, doch ist die Sache erst in neuerer Zeit gründlicher untersucht worden, und diese Untersuchungen haben schon in zahlreichen Fällen zu praktisch sehr wertvollen Resultaten geführt. Am längsten bekannt ist die Rolle

des Platins als „Katalysator“ bei Oxydations- bzw. Reduktionsprozessen.

Bringt man sehr fein verteiltes Platin in ein Gemisch von H und O, so tritt sogleich die Vereinigung der Elemente mit solcher Geschwindigkeit ein, daß die dabei frei werdende Wärme das Platin zum Glühen und daher das Gasgemisch zur Entzündung bringen kann. (Anwendung bei „Döbereiners Feuerzeug“ und neuerdings bei den Zündpillen an Gaslampen.) Aber auch die umgekehrte Reaktion  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$  wird durch Pt beschleunigt. Bringt man in einer Kochflasche Wasser zum Kochen und in dem Dampf durch elektrischen Strom eine Platinspirale zum Glühen (Fig. 13), so wird die Zersetzung des Wassers so beschleunigt, daß man das gebildete Knallgas leicht in der pneumatischen Wanne auffangen kann. Weitere Oxydationsreaktionen, die durch Pt beschleunigt werden, sind die Bildung von Aldehyden aus Alkoholen, die Verwandlung von  $\text{SO}_2$  in  $\text{SO}_3$  (Kontaktverfahren bei der Schwefelsäurefabrikation) u. a. m.

Andere Beispiele für katalytische Wirkungen sind folgende: Ein Gemisch von ganz reinem, trockenem Wasserstoff und Chlor verbindet sich im Tageslichte nur äußerst langsam; sobald jedoch eine Spur Wasserdampf vorhanden ist, geht die Reaktion sehr rasch vor sich. — Wasserstoffsuperoxyd  $\text{H}_2\text{O}_2$  zerfällt sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam in  $\text{H}_2\text{O} + \text{O}$ . Bringt man etwas Braunstein ( $\text{MnO}_2$ ) hinzu, so erfolgt sofort lebhafte Entwicklung von O, ebenso auch bei Zusatz mancher anderer Stoffe. — Chlorkalklösung gibt, für sich allein erhitzt, kaum nennenswerte Mengen, mit Kobaltsalzen dagegen sofort sehr beträchtliche Mengen Sauerstoff ab. — Um Leinölfirnisse rasch trocknen zu lassen, setzt man sog. „Siftativ“ zu. Dieses besteht im wesentlichen aus gewissen Manganverbindungen, durch die die Verharzung des Leinöls, welche ein Oxydationsprozeß ist, stark beschleunigt wird. — Stärke wird in Traubenzucker umgewandelt durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren, die dabei selbst ganz unverändert bleiben. Die Reaktion besteht in einer Spaltung des sehr verzweigten Stärkemoleküls unter

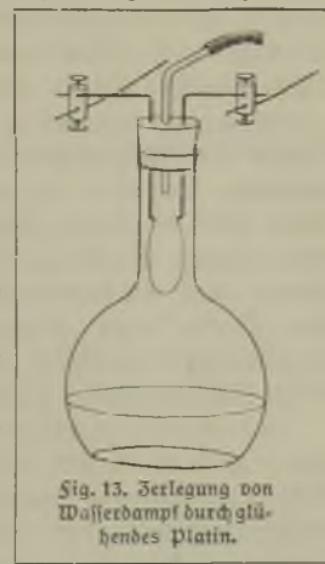


Fig. 13. Zersetzung von  
Wasserdampf durch glü-  
hendes Platin.

Wasseraufnahme (Hydrolyse). Derartige hydrolytische Spaltungen, wie auch umgekehrt Vereinigungen unter  $H_2O$ -Abscheidung, spielen in der organischen Chemie die größte Rolle. Fast überall dient dabei ein bestimmter Stoff (oder mehrere) als Katalysator. (2.) — Am ausgeprägtesten ist die Rolle des letzteren in den zahlreichen Fällen, wo die betr. Reaktion ohne ihn überhaupt nicht stattzufinden scheint. So liegt es z. B. bei dem größten Teil der verwinkelten chemischen Umsetzungen, welche innerhalb des lebendigen Organismus den „Stoffwechsel“ ausmachen, wie etwa den Verdauungsreaktionen. Das Pepsin des Magensaftes verwandelt mit Hilfe der gleichzeitig anwesenden Salzsäure die genossenen unlöslichen Eiweißstoffe (Fleisch, Käse, Eier) in lösliche „Peptone“ usw. (Die Reaktion ist ebensfalls eine hydrolytische Spaltung.) Hier ist der selbst sehr verwinkelte Katalysator oder, wie man in der organischen Chemie in diesen Fällen sagt, das „Enzym“ oder „Ferment“, geradezu der Schlüssel, der das Reaktionschloß erst ausschließt. Auch die „spezifischen Wirkungen“ zahlreicher Gifte (Schlangengift, Bakterientoxine usw.) gehören in dies Kapitel.

In dem oben angeführten Falle der Reaktion  $N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$  hat man nach langen Versuchen in gewissen Osmium- und Uranverbindungen passende Katalysatoren gefunden, wodurch die Reaktion so beschleunigt wird, daß man sie heute praktisch in großem Maße zur Ammoniaksynthese aus Luftstickstoff benutzt (Habersches Verfahren). Dies ist besonders in der Kriegszeit für Deutschland von großer Bedeutung geworden, da die Stickstoffverbindungen für Düngezwecke einerseits, für die Herstellung von Sprengmitteln anderseits unbedingt notwendig sind. — Im allgemeinen läßt sich nicht von vornherein sagen, welche Stoffe für den betr. Fall als Katalysatoren in Betracht kommen. Doch sind gewisse Elemente und ihre Verbindungen offenbar bevorzugte katalytisch wirksame Mittel, so vor allem die Metalle Kobalt, Mangan, Eisen, Platin, Palladium, Uran u. a.

Eine Erklärung der Katalyse ist nicht immer vollständig zu geben. In zahlreichen Fällen hat sich nachweisen lassen, daß der Katalysator mit den scheinbar allein an der Reaktion teilnehmenden Ausgangsstoffen in Wirklichkeit doch selbst chemische Reaktionen eingeht, deren Produkte dann wieder untereinander sogleich weiterreagieren und zwar unter Rückbildung des Katalysators, so daß die Endprodukte dann scheinbar aus den Ausgangsstoffen allein herstammen. Sind nun die Geschwindigkeiten der Zwischenreaktionen beträchtlich größer als

die der „direkten Reaktion“, so ist die anscheinende Beschleunigung der letzteren durch die bloße „Kontaktwirkung“ erklärt.

Schwieriger erscheint es, auf diese Weise die ebenfalls beobachtete negative Katalyse d. i. Reaktionshemmung zu erklären. Besonders gewisse Quecksilberverbindungen wirken auf bestimmte Reaktionen „katalytisch vergiftend“. Hier sind, wie übrigens letzten Endes wahrscheinlich auch im Falle der positiven Katalyse elektrochemische (ionentheoretische) Erklärungen heranziehen, auf die aber hier nicht eingegangen werden kann.

Für sehr viele Reaktionen spielt das Licht eine Art von katalytischer Rolle (s. Kap. 8).

## Zweiter Teil.

## Die Umwandlungen der Energie.

## Fünftes Kapitel.

## Energie- und Entropiegesetz.

28. Das Energiegesetz. Wir haben oben (§ 12) die Gleichung  $K \cdot s = \frac{1}{2} m v^2$  als Ausdruck des „Energiegesetzes der Mechanik“ kennen gelernt. Für das Folgende ist es notwendig, neben den beiden darin vorkommenden Begriffen der Arbeit ( $K \cdot s$ ) und der Bewegungsenergie  $\frac{1}{2} m v^2$  noch einen dritten Begriff, den der potentiellen Energie einzuführen, was am besten an Hand eines bestimmten Beispiels geschieht. Wir wählen als solches die Pendelbewegung. Bringt man den Pendelkörper (Fig. 14.) aus der Normallage A in die Lage B, so leisten wir Fig. 14. eine Arbeit, welche gleich dem Produkt aus dem Gewicht des Pendelkörpers ( $P$ ) und der Hubhöhe  $h$  ist. Lassen wir jetzt das Pendel los, so vollführt es eine zuerst beschleunigte, dann von A an wieder verzögerte Bewegung. Wie in der Mechanik des näheren begründet wird, ist die Maximalgeschwindigkeit  $v$ , welche es im Punkte A erlangt hat, gerade so groß, daß wieder  $\frac{1}{2} m v^2 = Ph$  ist ( $m$  die Masse des Pendelkörpers), d. h. daß auch hier gerade die gesamte vorher geleistete Arbeit wieder als Bewegungsenergie erscheint. Nun schwingt das Pendel auf der anderen Seite ebenso hoch wieder hinauf — (theoretisch, wenn von Reibung und Luftwiderstand u. dgl. abgesehen wird) usw. Jedesmal wenn der Pendelkörper oben ist, ist die Bewegungsenergie verschwunden, jedoch liegt dafür gerade in dem Umstande, daß er oben ist, auch die Möglichkeit beim Herunterfallen diese Bewegungsenergie wieder zu erzeugen. Deshalb sagt man, der Pendelkörper (genauer: das System Pendel-Erde) besitze in diesen Punkten B einen Vorrat von potentieller<sup>1)</sup> Energie, d. h. also die Möglich-

1) potentia = Macht (Möglichkeit).

keit, durch Ablauf einer gewissen Veränderung Arbeit zu leisten oder kinetische Energie zu erzeugen. Diese Definition gilt nun ganz allgemein. Potentielle Energie besitzt z. B. eine gespannte Feder, ein Magnet mit davon getrenntem Anker, zwei entgegengesetzte elektrisch geladene Körper u. a. m. Es ist jedesmal Arbeit notwendig, um das Körpersystem in diesen Zustand zu bringen, und diese Arbeit erscheint wieder als Bewegungsenergie (oder in anderer Form), wenn das System die bei der Arbeitsleistung gemachte Änderung rückwärts durchläuft. Als Betrag der potentiellen Energie ist eben diese Arbeit, bzw. jene ebenso große zu liefernde kinetische Energie anzusehen.

Die Verwandelbarkeit der kinetischen in potentielle Energie und umgekehrt gilt beim Pendel sogar in dem weiteren Sinne, daß nicht nur der Betrag der einen in A gleich dem der anderen in B ist, sondern daß auch für jeden Zwischenpunkt der Bahn die Summe der gerade vorhandenen Energie beider Arten die gleiche ist, d. h. die eine stets gerade so viel abgenommen, wie die andere zugenommen hat. Ebenso gilt dies auch in allen anderen genannten Fällen (Feder, Magnet usw.). Somit lautet der vollständige Energiesatz der Mechanik: Während des gesamten Vorgangs, den das Körpersystem durchläuft, bleibt die Summe von potentieller und kinetischer Energie unverändert. Dies Gesetz gilt jedoch in Wahrheit nun bei den hier zunächst betrachteten rein mechanischen Vorgängen stets nur angenähert, sofern dabei von den oben schon erwähnten „Hinderniskräften“ (Reibung usw.) abgesehen wird. Berücksichtigt man diese mit, so nimmt stets die gesamte mechanische Energie ab und wird schließlich ganz verzehrt, wie ja z. B. beim Pendel allgemein bekannt ist. Es ist nun das unsterbliche Verdienst des deutschen Arztes Robert Mayer (1842), zuerst klar erkannt zu haben, daß in allen diesen Fällen an Stelle der verschwundenen mechanischen Energie irgend eine andere Wirkung, meist Wärme, ev. aber auch Licht, Elektrizität, Schall u. a. m. austritt und daß in diesen ein vollständiger Gegenwert (ein „Äquivalent“) für die verschwundene Energie enthalten und auch quantitativ genau angebbar ist. Es gilt nämlich auch umgekehrt, daß diese alle ihrerseits auch wieder in mechanische Energie, sowie gegenseitig ineinander verwandelbar sind. Man bezeichnet sie daher heute allgemein mit dem gemeinsamen Namen „Energie“, der also alles umfaßt, was mit mechanischer Arbeit äquivalent ist. Bei keinem physikalisch-chemischen Vorgange

geht Energie verloren oder wird Energie aus nichts erzeugt, sie wird stets nur von einer Form in die andere verwandelt oder kürzer:

Die Summe aller Energieformen bleibt bei allen Naturvorgängen konstant. Dies von R. Mayer zuerst ausgesprochene wichtigste Grundgesetz der gesamten modernen Naturlehre heißt kurzweg der „Energieatz“ oder auch der „1. Hauptatz“ (der Energielehre). Es ist nun zunächst nötig, dem Begriffe der Energie eine etwas genauere, quantitative Fassung zu geben, ehe wir an die weitere Verfolgung der chemischen Konsequenzen des Energiegesetzes gehen können.

**29. Energiemessung.** a) Als Maß der mechanischen Arbeit, das wir allen Energiemessungen zu Grunde legen, dient die Arbeit, welche die Kraft  $I$  längs eines Weges der Länge  $l$  leistet (da allgemein die Arbeit durch das Produkt: Kraft mal Weg definiert war). Den beiden verschiedenen Krafteinheiten (§. S. 28) entsprechen so zwei verschiedene Arbeits(Energie)-einheiten. Die absolute (wissenschaftliche) ist  $1 \text{ Erg} = 1 \text{ Dyn} \cdot 1 \text{ cm}$  oder, da diese praktisch zu klein ist, das  $10^7$  fache davon,  $10^7 \text{ Erg} = 1 \text{ Joule}^1$ ). Die technische Arbeitseinheit ist das Meter-kilogramm (mkgr). Da  $1 \text{ m} = 100 \text{ cm}$  und  $1 \text{ gr} = 981 \text{ Dyn}$  ist (§. S. 28), so ist  $1 \text{ mkgr} = 98100000 \text{ Erg.} = 9,81 \text{ Joule}$ . Umgekehrt

$$1 \text{ Joule} = \frac{1}{9,81} \text{ mkgr.}$$

Für die Praxis kommt es meist vor allem darauf an, daß eine bestimmte Arbeit in bestimmter Zeit geleistet wird. Als Leistung oder Effekt bezeichnet man dementsprechend die Arbeit pro Sekunde ( $\frac{\text{Arbeit}}{\text{Zeit}}$ )

Die Leistung  $1 \text{ Joule/Sek.}$  heißt  $1 \text{ Watt}$ , die Leistung  $75 \text{ mkgr/sec}$  eine Pferdestärke (PS). Nach dem obigen ist  $1 \text{ PS} = 736 \text{ Watt}$ . Umgekehrt ist auch

$1 \text{ Joule} = 1 \text{ Wattsekunde}$ , demnach  $1 \text{ Kilowattstunde}$ , die gebräuchliche Energieeinheit der Elektrotechnik  $= 1000 \cdot 60 \cdot 60 = 3600000 \text{ Joule}$  oder  $367000 \text{ mkgr}$ .

b) In allen übrigen Gebieten der Physik gibt es nun je eine bestimmte Größe, die mit mechanischer Arbeit bzw. Bewegungsenergie äquivalent ist in dem oben dargelegten Sinne. Für die Wärme hat diese Beziehung schon Rob. Mayer quantitativ festgestellt, für die übrigen Joule und Helmholtz. Wir müssen in der Wärmelehre streng

1) Nach Joule genannt (§. S. 65).

zwischen den zwei Begriffen Temperatur und Wärmemenge unterscheiden (10. 11.). Wie erstere definiert und gemessen wird, ist bekannt. Erwärmen wir nun auf zwei gleichen Flammen je ein Gefäß mit 1 l und 2 l Wasser, so wird das doppelte Quantum ungefähr doppelt so lange Zeit gebrauchen, wie das einfache, um die gleiche Temperaturerhöhung, etwa von  $18^{\circ}$  auf  $19^{\circ}$  oder von  $0^{\circ}$  auf  $1^{\circ}$  zu erfahren. Wir stellen uns nun vor, daß die gleiche Flamme in der gleichen Zeit immer die gleiche „Wärmemenge“ an den zu erhitzenden Körper ab liefert. Dann gebraucht also der doppelt so große Körper auch die doppelte Wärmemenge zur gleichen Temperaturerhöhung. Anderseits zeigt ein Versuch, daß die Temperatur in einem der Gefäße in jeder Zeiteinheit (Minute), um ungefähr gleich viel Grade steigt. Das bedeutet nach dem Vorigen, daß für jeden Grad Temperaturerhöhung ungefähr die gleiche Wärmemenge nötig ist, (was nicht so selbstverständlich ist, wie der erste Satz). Wir definieren jetzt:

Wärmemengeneinheit ist die Wärmemenge, welche nötig ist, um 1 g Wasser um  $1^{\circ}$  zu erwärmen. Diese Einheit heißt 1 Kalorie (Grammkalorie = cal; nimmt man 1 kg, so hat man die große oder Kilogrammkalorie kcal). Um  $m$  g zu Wasser um  $t^{\circ}$  zu erwärmen, gebraucht man dann  $mt$  cal.

Wärmemenge ist nun Wärmeenergie — sie ist sogar nach der kinetischen Theorie direkt die gesamte kinetische Energie der Moleküle (§. o. a. S. 34). Die Frage ist nur noch, wie viel mkgr oder Joule einer cal äquivalent sind (oder umgekehrt). Diese Größe, das sog. mechanische Wärmeäquivalent hat Rob. Mayer zuerst aus damals schon bekannten Daten zu berechnen gelehrt, doch waren die ihm zur Verfügung stehenden Zahlen und daher auch sein Ergebnis ungenau. Nach späteren besseren Bestimmungen, die zuerst von Joule (1843) ausgeführt wurden, ist:

$$1 \text{ cal} = 4,2 \text{ Joule} = 42 \cdot 10^6 \text{ Erg} \text{ oder auch } 1 \text{ kcal} = 427 \text{ mkgr.}$$

$$\text{Demnach umgekehrt } 1 \text{ Joule} = 0,24 \text{ cal.}$$

Es wäre offenbar am bequemsten, wenn man auch die Wärmemenge direkt in Joule statt in cal messen würde. Daß man es nicht tut, hat zunächst den historischen Grund darin, daß die gebräuchliche Temperaturskala schon zu eingebürgert ist, um noch geändert zu werden. Neuerdings sind „absolute“ Temperaturskalen (von W. Thomson u. a.) vorgeschlagen worden, doch wird man zweifelsohne praktisch bei der alten Messung bleiben. Anders liegt die Sache in anderen Gebieten

der Physik z. B. der Elektrizitätslehre. Hier ließ sich zur Zeit der Entdeckung des Energiegesetzes die an sich ja willkürliche Festsetzung der Einheiten noch so treffen, daß die Energiegröße des betr. Gebiets direkt in Joule (oder Erg) gemessen herauskommt. Man misst also m. a. W. alle Energieformen (außer der Wärme) nach dem gleichen Maß (9. 12. 30).

Für die Chemie ist als Energiemaß meist auch die Kalorie im Gebrauch.

**30. Chemische Energie.** Bei allen früheren Betrachtungen war lediglich die Rede von den stofflichen Veränderungen, welche durch die chemischen Reaktionen eintreten. Es findet jedoch, wie schon in der Einleitung angedeutet wurde, mit jeder chemischen Reaktion außer der Änderung des Stoffes auch ein Energieumsatz statt, in den meisten Fällen eine Wärmeabgabe oder -Aufnahme, in anderen auch Entwicklung von Licht, von elektrischer oder noch anderer Art von Energie. Jedes Körpersystem, das einer chemischen Reaktion unter Wärme (Energie)-Abgabe fähig ist, wie beispielsweise das früher behandelte Gemisch von Schwefel und Eisen, oder Knallgas, oder Schießpulver, Dynamit u. dgl., besitzt nach dem oben Gesagten eben damit einen gewissen Vorrat an potentieller Energie, ganz ebenso wie das System Pendelförper-Erde im höchsten Punkte der Pendelbahn, oder eine Feder im Zustande des Gespanntseins. Umgekehrt ist ein entsprechender Energieaufwander erforderlich, um die betr. chemische Zustandsänderung wieder rückgängig zu machen, beispielsweise das gebildete Schwefeleisen wieder in Schwefel und Eisen, das Wasser in Knallgas zu zerlegen, usw. Man kann daher die Sache auch so ausdrücken, daß z. B. bei der Reaktion  $H_2 + O \rightleftharpoons H_2O$  die linke Seite um einen gewissen Energiebetrag reicher sei, als die rechte Seite, welcher bei der Verwandlung von links nach rechts deshalb frei, bei der von rechts nach links dagegen gebunden oder „latent“ wird. Bei dieser Ausdrucksweise erkennt man klar die Parallele zu den Aggregatzustands-, allgemein Phasenänderungen (s. § 19). Auch bei der Verwandlung Eis  $\rightleftarrows$  Wasser wird ja ein ganz bestimmter Wärme (Energie)-Betrag umgesetzt (die sog. „Schmelzwärme“ = 80 cal pro g), und zwar gibt Wasser beim Gefrieren diesen Betrag ab, während Eis zum Schmelzen ihn verbraucht. Ebenso beim Sieden usw. — Um die Energiebeträge chemischer Umsetzungen kurz mit anzugeben, schreibt man sie gleich in die Formel der Reaktion mit hinein, indem man diese wie auch sonst jedesmal auf 1 Mol bzw. Gramm-

atom bezieht. Die Formel  $H_2 + O \rightleftharpoons H_2O + 68400 \text{ cal}$  besagt somit, daß bei der Vereinigung von 2 g Wasserstoff mit 16 g Sauerstoff, außer den 18 g Wasser noch ein Energiebetrag von 68400 cal erhalten wird, der umgekehrt aufgewendet werden muß, um 18 g Wasser wieder in die Elemente zu zerlegen.

Aus dem Satze von der Erhaltung der Energie folgt der für alle chemischen Energieumsetzungen grundlegende Satz: Wenn ein chemisches System aus einem gegebenen Anfangszustand in einen gegebenen Endzustand übergeht, so ist der Betrag der Energieänderung unabhängig von der Art und dem Wege des Überganges<sup>1)</sup>, es ist also z. B. gleichgültig, ob der betr. Endzustand direkt durch eine einfache Reaktion oder indirekt durch eine Reihe aufeinander folgender Reaktionen erreicht wird, es ist auch gleichgültig, ob die Energie sogleich ganz in Form von Wärme oder etwa erst zum Teil als elektrische Energie erhalten wird u. a. — Die Richtigkeit der Folgerung ergibt sich aus einer einfachen Überlegung: Lieferte der eine Weg nämlich mehr Energie als der andere, so könnte man die Reaktion auf dem ersteren sich abspielen lassen, auf dem zweiten wieder rückgängig machen usw. immer von neuem, wobei aber jedesmal der zweite Weg weniger Energie verbrauchte, als der erste lieferte. Mit dem Überschuß entstände also dauernd Energie aus Nichts, wir hätten das Perpetuum mobile, dessen Unmöglichkeit eben der Inhalt des „Energiegesetzes“ ist.

**31. Der Entropiesatz oder „2. Hauptsatz“ der Energielehre (9. 12. 30.).** Der erste Hauptsatz verneint die Möglichkeit einer Erzeugung von Energie aus nichts. Eine Vorrichtung, welche dauernd Energie nach außen abzugeben imstande wäre, selbst dabei aber nach einem gewissen Zirklus von Änderungen stets wieder in den Anfangszustand zurückkehrte — ein Perpetuum mobile, wie es die Alten erstrebt und manche Erfinder noch heute versuchen — ist unmöglich. Denkbar, ja geradezu notwendig könnte dagegen die Existenz einer Vorrichtung erscheinen, in der die Energie selbst ohne jeden Verlust nach außen bzw. Gewinn von außen einen vollständigen Kreislauf ausführte, zunächst aus der einen Form in die andere, dann ev. noch in eine zweite, dritte usw., schließlich jedoch genau wieder in den Anfangszustand zurück, worauf dann das

1) Dieser Satz, bezogen insbesondere auf Wärmeänderungen, ist schon vor Bekanntwerden des allgemeinen Energiegesetzes durch den Begründer der Thermochemie, G. H. Heß (1840) ausgesprochen worden.

ganze Spiel von vorn begönne. Ein solcher (gedachter) Apparat heißt ein Perpetuum mobile 2. Art. Daß auch dies unmöglich ist, ist die zweite grundlegende Erkenntnis der Energielehre, die wir Carnot und Clausius verdanken, der Inhalt des sog. „zweiten Hauptsatzes“ oder, wie man meist sagt, des Entropiegesetzes. („Entropie“ heißt

Verwandlung, nämlich der Energie. Die genaue historisch-sachliche Erklärung des Namens, der ursprünglich von Clausius für eine gewisse mathematische Funktion eingeführt wurde, führt hier zu weit.) — Warum ist das Perpetuum mobile 2. Art unmöglich? Deshalb, weil wir in Wahrheit niemals verhindern können, daß die bei einem Vorgang tätige Energie sich in die Umgebung zerstreut, m. a. W. solche vollständigen Kreisläufe der Energie in einem in sich abgeschlossenen System gar nicht verwirklicht werden können. Mit dieser Antwort wollen wir uns hier begnügen. Es ist unmöglich, den Inhalt wie die Folgerungen des zweiten Hauptsatzes vollständig darzulegen, ohne mathematische Entwicklungen schwierigerer Art zu Hilfe zu nehmen.

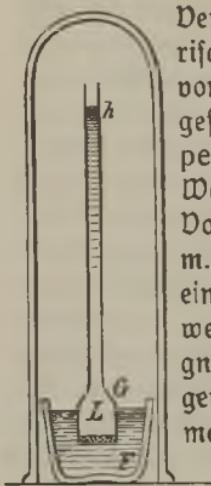


Fig. 15. Osmotischer Druck u.  
Dampfdrucker-  
niedrigung.

Für die theoretische Chemie ist der zweite Hauptsatz fast von noch größerer Bedeutung als der erste. Beonders van't Hoff hat gezeigt, was für zahllose Folgerungen sich aus diesem Satze über die chemischen Vorgänge ergeben. Um nur ein einziges Beispiel hier anzuführen, wollen wir an dieser Stelle den Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck einer Lösung und ihrem osmotischen Druck (s. S. 50) an der Hand der van't Hoffschen Gedankensführung herleiten.

Die Lösung befindet sich in einem unten mit einer halbdurchlässigen Membran versehenen Rohre (Fig. 15), das oben offen ist und unten in reines Wasser taucht. Das Ganze sei von einer dicht schließenden luftleeren Glasglocke überdeckt. Dann treibt der osmotische Druck im Rohre die Lösung in die Höhe so weit, bis der osmotische Druck dem hydrostatischen Drucke der Flüssigkeitssäule gleich ist. — Nun herrscht in dem Raum über den Flüssigkeiten der Druck des gesättigten Dampfes bei der vorliegenden Temperatur, dieser ist jedoch nicht im ganzen Raum derselbe, sondern nimmt wegen der Schwerkraft nach oben hin ab. Er ist bei *G* um das Gewicht einer Dampfsäule von der Länge der Flüssigkeitssäule *Gh* kleiner als bei *h*. Damit nun Gleichgewicht be-

steht, muß der Dampfdruck der Lösung bei  $h$  um ebensoviel kleiner sein, als der des reinen Wassers bei  $G$ . Denn andernfalls würde ein dauerndes hinüberdestillieren des Wassers von  $h$  nach  $G$  oder umgekehrt, verbunden mit einer dauernden Diffusion durch die Membran, stattfinden, also ein Perpetuum mobile zweiter Art bestehen. Hieraus folgt sofort eine mathematische Beziehung zwischen Dampfdruckerniedrigung, osmotischem Druck und den spezifischen Gewichten von Flüssigkeit und Dampf.

Dies eine Beispiel mag also statt vieler genügen, um die Anwendbarkeit des zweiten Hauptsatzes in der physikalischen Chemie darzutun. Wer die Sache eingehender studieren will, sei auf die im Eingang zitierten größeren Werke von Nernst und Ostwald verwiesen.

Im folgenden betrachten wir nur noch kurz einige der wichtigsten Grundtatsachen der chemischen Energetik. Diese gliedern sich naturgemäß je nach der Art der Energie, in die sich die chemische Energie umwandelt, in die Gebiete der Thermochemie, Elektrochemie und Photochemie. Herkömmlicherweise wird unter diesen Namen auch mancherlei Tatsachenmaterial mit besaßt, was nicht eigentlich mit Energieumsetzungen, sondern lediglich mit allgemeinen Beziehungen etwa der Wärmeerscheinungen oder Lichterscheinungen zur Chemie zu tun hat. Ebenso gehören zur chemischen Energetik im engeren Sinne eigentlich nicht die Erscheinungen der Radioaktivität, mit denen wir unsere Betrachtungen abschließen wollen.

### Sechstes Kapitel.

#### Thermochemie.

**32. Wärmetönungen chemischer Reaktionen.** Um die bei chemischen Reaktionen abgegebene oder ausgenommene Energiemenge, die man, sofern sie lediglich in Gestalt von Wärme auftritt, als (positive oder negative) Wärmetönung bezeichnet, zu messen, hat man besondere Apparate konstruiert, welche eine mehr oder minder für diesen speziellen Zweck zugeschnittene Art der sog. Kalorimeter vorstellen. Allgemein ist ein Kalorimeter ein Apparat zur Messung von Wärmemengen. Eine einfache Art desselben stellt Fig. 16 dar. Das eigentliche Kalorimetergefäß  $C$  ist mit Wasser gefüllt und enthält ein Thermometer nebst einem Rührer. Zum Schutz gegen äußere Wärmeeinflüsse steht das Ganze auf Holz- oder Korkstücken in einem blanken metallnen

Hohlgefäß  $S$ , dieses wieder in einem mit Wasser gefüllten „Mantel“  $M$ . Die an das Wasser in  $C$  abgegebene Wärmemenge erhöht die Temperatur um einen möglichst genau zu messenden Betrag. Aus diesem sowie aus bekannten Daten des Apparats (Wassermenge, Metallgewicht usw.) kann ihre Größe berechnet werden. Natürlich kann man chemische Reaktionen meist nicht direkt im Kalorimeterwasser sich abspielen lassen, sondern muß dazu besondere Gefäße in  $C$  einführen. — Für heftig verlaufende Reaktionen benutzt man druckfeste Bomben, die in das Gefäß  $C$  eingetaucht und elektrisch gezündet werden.

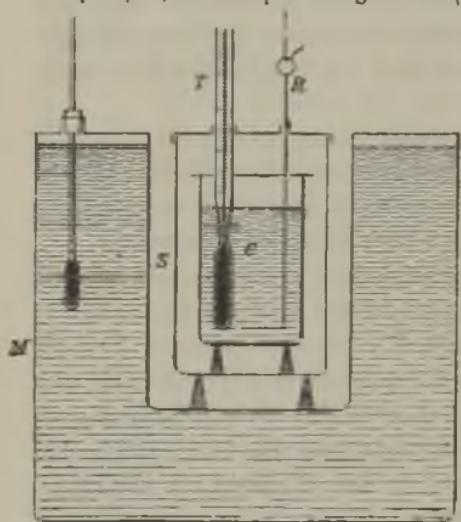


Fig. 16. Kalorimeter.

Je nach der Art der die Wärme liefernden bzw. verbrauchenden Reaktion spricht man von Bildungswärmen (chemischer Verbindungen aus den Elementen), Zersetzungswärmen, Lösungs-, Dissoziationswärmen usw. Alle Wärmeabgebenden Vorgänge heißen exotherme, die Wärme verzehrenden endotherme Reaktionen, doch werden diese Bezeichnungen auch den Produkten der Reaktion, insonderheit den chemischen Verbindungen mit Bezug auf ihre Entstehung aus den Elementen beigelegt. So ist das Wasser eine „exotherme Verbindung“, da bei seiner Entstehung aus den Elementen Wärme frei wird. Dagegen ist z. B. Chlorstoffsstoff  $N Cl_3$  eine endotherme Verbindung, deren Bildung also nur unter Wärmeaufwand möglich, deren Zerfall dagegen von Wärmeabgabe begleitet ist. Folgende Tabellen enthalten einige Wärmetonungen chemischer Reaktionen.  $K$  bedeutet dabei die „mittlere“ Kalorie, d. i. die Wärmemenge, die 1 g Wasser zur Temperaturerhöhung von  $0^\circ$  auf  $100^\circ$  gebraucht; die Zahlenwerte gelten für das Formelgewicht in Grammen.

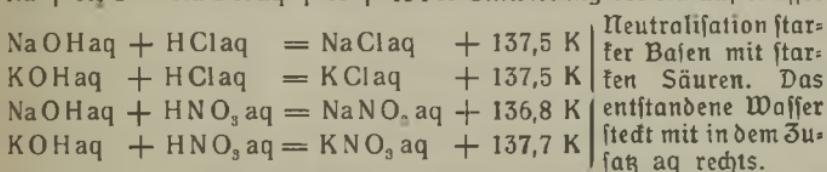
Der Zusatz aq bedeutet, daß die Reaktion sich in verdünnter wässriger Lösung abspielt.

Besonders wichtig sind die Verbrennungswärmen derjenigen organischen Substanzen, welche als Nahrungsmittel dienen. Denn da auch im lebendigen Körper diese im wesentlichen, wenn auch auf

## Bildungswärmen.

Wasser	Salzsäuregas	Schwefelfäure	Ammoniak	Stidoxyl	Schwefelkohlenstoff	Kohlendioxyd
H <sub>2</sub> O 684	HCl 220	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1931	NH <sub>3</sub> 120	NO — 216	CS <sub>2</sub> — 190	CO <sub>2</sub> 976 K

## Reaktionswärmen.

Verbrennungswärmen. (Produkte CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O.)

Kohlenstoff	Wasserstoff	Methan	Alkohol	Traubenzucker	Rohrzucker	Zellulose	Stärke
C 976	H <sub>2</sub> 684	CH <sub>4</sub> 2119	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O 3405	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> 6646	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> 13222	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>x</sub> 6717 · x	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> 6679 · y

großen Umwegen, zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O verbrannt werden, und nach dem Energiegesetz (§. o.) der Weg der Reaktion für die Wärmetönung gleichgültig ist, wenn nur das Endziel dasselbe ist, so stellen jene Verbrennungswärmen ein ziemlich gut zutreffendes Maß für den Energiebetrag vor, den die Aufnahme dieser Nahrungsmittel dem Körper zu liefern vermag, und der im Körper z. T. in Wärme (Eigenwärme der Organismen), z. T. in mechanische Energie (Muskelleistungen) umgesetzt wird.

Besonderes Interesse verdienen ferner die als Explosionen oder Detonationen bezeichneten chemischen Reaktionen, d. h. sehr rasch unter starker Energieabgabe verlaufende Reaktionen, deren Produkte im gasförmigen Zustande sind. Da es eine allgemeine Regel ist, daß Temperaturerhöhung alle Reaktionen beschleunigt (§. 54 ff.), so kann an sich jede exotherme Reaktion explosionsartig verlaufen, wenn nämlich die Bedingungen sonst derartig sind, daß die an einer Stelle

entwickelte Energie rasch genug auf die Nachbarsteile übertragen wird und dort die beschleunigte Reaktion auslösen kann (s. jedoch unten). Hier-nach kann es zwei Hauptarten von Sprengmitteln geben: 1. Gemische von Stoffen, die exotherm rasch miteinander reagieren. 2. Endotherme Verbindungen, deren Zerfall rasch genug vor sich geht. — Das wichtigste Sprengmittel der ersten Art ist das Schwarzpulver, ein Gemisch von Salpeter ( $\text{KNO}_3$ ), Schwefel und Kohle. Der Sauerstoff des Salpeters oxydiert hier den Schwefel und die Kohle. Es entstehen bei dieser stark exothermen Reaktion Gase wie  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  u. a. Sie erfolgt sehr rasch, wenn die Bestandteile innig miteinander gemischt sind. — Andre Explosionsreaktionen derselben Art sind die Vereinigung von Knallgas oder Chlorknallgas ( $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ ), die „Schlagwetter“ (Gemisch von  $\text{CH}_4$  = Methan und Luft), die Mehstaubexplosionen, die Explosion eines Gemisches von Watte oder Kohlenpulver mit flüssiger Luft u. dgl. Die Sprengmittel der zweiten Art, also explosiv zersetzende endotherme Verbindungen, spielen gegenwärtig eine noch viel wichtige Rolle. Hierhin gehören nämlich fast alle heute gebräuchlichen Sprengstoffe, wie Piktinsäure, Dynamit (Nitroglycerin), Ammoniumnitrat, Schießbaumwolle u. a. Ferner explodieren oder besser „detonieren“ (wie man in diesem Falle meist sagt) in derselben Weise Knallquecksilber, Jodstoffsilber, Acetylen-silber u. a. Stoffe, welche zwar nicht selbst als Sprengmittel, wohl aber z. T. als Zündmittel für die vorgenannten Sprengstoffe dienen. Auf die näheren, ziemlich verwickelten Bedingungen der Explosion und Detonation kann hier nicht eingegangen werden (5). Die Vorgänge sind jedenfalls nicht allein durch die Beschleunigung der Reaktion infolge Temperaturerhöhung erklärbar.

Die weitere Verfolgung des Gedankens, daß exotherme Reaktionen sich selbst beschleunigen (sofern die entwickelte Wärme nicht zu rasch weggeführt wird) führt leicht zu der Vorstellung, daß diejenigen chemischen Reaktionen „von selbst“ verlaufen, bei denen eine möglichst große Wärmemenge frei wird. Diesem Gedanken hat der französische Physikochemiker Berthelot Ausdruck gegeben in dem sog. „Prinzip der maximalen Wärmetönung“. Bei sorgfältigerer Prüfung hat sich jedoch ergeben, daß der Berthelotsche Satz nur eingeschränkte Gültigkeit besitzt. Es sei deshalb darauf nicht weiter eingegangen. (19. 20. 21)

**33. Spezifische Wärmen.** Unter spezifischer Wärme eines Stoffes versteht man die Wärmemenge, welche nötig ist, um ein Gramm desselben um  $1^\circ$  zu erwärmen. Diese Wärmemenge ist bei fast allen Stoffen

kleiner als 1 cal, (also kleiner als beim Wasser). Man pflegt sie mit dem Buchstaben  $c$  zu bezeichnen. Um  $m$  Gramm eines Stoffes, dessen spez. Wärme  $c$  ist, um  $t^{\circ}$  zu erwärmen, gebraucht man dann eine Wärmemenge  $Q = mct$  Kalorien. Bezeichnet man die Anfangstemperatur mit  $t_1$  ( $T_1$ ), die Endtemperatur mit  $t_2$  ( $T_2$ ), so ist  $Q = mc(t_2 - t_1)$  oder  $mc(T_2 - T_1)$

Bei Gasen sind zwei verschiedene Fälle zu unterscheiden. Sperrt man das Gas in ein festes Gefäß ein, sodaß es sich bei der Erwärmung nicht ausdehnen kann, also das Volumen konstant ist, so ist der zur Temperaturerhöhung um  $1^{\circ}$  bei einer Menge von 1 g notwendige Wärmebetrag die spezifische Wärme bei konstantem Volum  $c_v$ .

Denken wir dagegen das Gasquantum durch einen leicht beweglichen Stempel — praktisch etwa einen Flüssigkeitstropfen in einem seitlichen Ansatzrohr — abgeschlossen, so steht es unter dem äußeren (Atmosphären) Druck, der dann dem Innendruck gleich sein muß. Erwärmen wir es jetzt, so dehnt sich das Volumen aus, der Druck bleibt jedoch konstant. Die jetzt ermittelte spezifische Wärme bei konstantem Druck  $c_p$  ist größer als  $c_v$ . Denn bei der Ausdehnung leistet das Gas Arbeit gegen den Atmosphärendruck, und der Betrag dieser Arbeit muß durch die zugeführte Wärmemenge mit aufgebracht werden.

Wie groß diese Arbeit ist, läßt sich leicht berechnen, sie ist nämlich = Druck mal Volumänderung:  $p(v_2 - v_1)$ .

Beweis: Es sei  $q$  die Fläche des beweglichen Stempels (Fig. 17),  $s$  die Verschiebungsstrecke,  $p$  der Druck. Dann ist die Kraft auf die ganze Fläche  $pq$  (S. 29), also die Arbeits<sup>s</sup>  $pq \cdot s$  oder  $p \cdot qs$ . Das ist aber  $p(v_2 - v_1)$ , da  $qs$  der Inhalt des von der Stempelfläche durchstrichenen Zylinders ist, welcher die Differenz des End- und Anfangsvolumens darstellt.

Wir wollen nun die kinetische Wärmetheorie heranziehen und wollen voraussetzen, daß die gesamte dem Gase zugeführte Energie (Wärme) lediglich zur Arbeitsleistung  $p(v_2 - v_1)$  einerseits, zur Temperaturerhöhung, d. h. zur Erhöhung der kinetischen Energie der Moleküle andererseits verbraucht wird. Dagegen sei zunächst davon abgesehen, daß etwa ein Teil der zugeführten Energie auch im Innern der Moleküle verbraucht wird, („intramolekulare Arbeit“ leistet), der dann natürlich für die

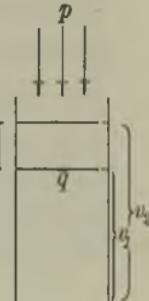


Fig. 17.  
Kompre-  
sionsarbeit.

Temperaturerhöhung nicht in Betracht kommt, da diese lediglich von der kinetischen Energie des Moleküls als Ganzen abhängt. Diese Voraussetzung ist, wie sogleich zu zeigen, tatsächlich nur bei gewissen Gasen erfüllt. Gilt sie, so ist der gesamte Energieinhalt der Gasmenge  $M$ , wie S. 34 gezeigt,

$$\frac{1}{2} Mu^2 = \frac{3}{2} RT.$$

Führen wir nun dem Gase zunächst bei konstantem Volum Wärme zu, so ist diese (§. o.)  $Q = M \cdot c_v (T_2 - T_1)$  cal oder, in absolute Energienheiten (Joule) umgerechnet,  $= JM \cdot c_v (T_2 - T_1)$ , wenn  $J$  das „mechanische Wärmeäquivalent“ bezeichnet. Anderseits ist die bei der Temperaturerhöhung  $T_2 - T_1$  erzielte Vermehrung des Energieinhalts  $= \frac{3}{2} R(T_2 - T_1)$ . Hieraus folgt:

$$JM c_v (T_2 - T_1) = \frac{3}{2} R(T_2 - T_1) \quad \text{oder} \quad M \cdot c_v = \frac{3R}{2J}.$$

Ist nun  $M$  das Molekulargewicht in Grammen, die Masse also gerade ein Mol, so nimmt diese nach Avogadro bei allen Gasen den gleichen Raum bei gleichem Druck und gleicher Temperatur ein. Dann bedeutet aber auch das  $R$  in der obigen Gleichung eine für alle Gase gleiche Konstante, (da in  $pV = RT$  die drei anderen Größen dann gleich sind), deren Wert leicht aus den früheren Daten (S. 17) zu berechnen ist. Das Molvolumen bei 0° d. h.  $T = 273$  und  $p = 1$  Atm. = 1 014 000 Dyn/qcm

Druck beträgt  $22,41 = 22\,400$  ccm. Daraus folgt  $R = \frac{10\,14\,000 \cdot 22\,400}{273}$   
und demnach  $M \cdot c_v = \frac{3R}{2J} = \text{ca. } 2,96$  (angenähert 3).

Das Produkt aus Molekulargewicht und spezifischer Wärme bei konstantem Volum sollte demnach für sämtliche Gase konstant (ca. 3) sein. Tatsächlich ist die Beziehung für einatomige Gase erfüllt. Nach neueren experimentellen Bestimmungen ist für

	$M$ (Atomgewicht)	$M \cdot c_v$
Quecksilberdampf	Hg	200
Argon	A	39
Helium	He	4

Noch überraschender ist die Bestätigung einer weiteren Folgerung der kinetischen Theorie. Betrachten wir jetzt eine Erwärmung bei konstantem Druck. Es ist dann ebenso wie oben die zugeführte Wärmeenergie  $Q = J \cdot Mc_p (T_2 - T_1)$ . Diese besteht, (intramolekulare Arbeiten vernachlässigt), aus den zwei Anteilen  $\frac{3}{2} R(T_2 - T_1)$ , welcher die Tem-

peraturerhöhung (Energieinhaltsvermehrung), und  $p(v_2 - v_1)$ , welcher die äußere Arbeitsleistung vorstellt. Da aber  $pV = RT$  ist, so ist letzterer auch  $= R(T_2 - T_1)$  zu setzen. Daher insgesamt

$$Q = JM c_p (T_2 - T_1) = \frac{5}{2} R(T_2 - T_1).$$

$$\text{Nun war oben } Q = JM c_v (T_2 - T_1) = \frac{3}{2} R(T_2 - T_1),$$

daraus folgt durch Division sofort  $c_p : c_v = 5 : 3$  oder  $\frac{c_p}{c_v} = 1,666 \dots$

Man pflegt die leicht und genau messbare Größe  $\frac{c_p}{c_v}$  mit  $\kappa$  zu bezeichnen.

Ihre Vorausberechnung aus der kinetischen Theorie wird wiederum an den einatomigen Gasen Hg, A, He experimentell glänzend bestätigt.

Dass dagegen die beiden Gleichungen  $M c_v = 2,96$  und  $\kappa = \frac{5}{3}$  bei mehratomigen Gasen nicht stimmen, beweist demnach, dass hier tatsächlich intramolekulare Arbeit einen Teil der zugeführten Energie verschlucht. Boltzmann hat auch für diesen Fall auf Grund mehr oder minder wahrscheinlicher Vorstellungen über die Energieverteilung  $\kappa$  zu berechnen versucht. Das Ergebnis stimmte leider für zweiatomige Gase ( $\kappa = \frac{7}{5} = 1,4$ ; experimentell z. B. H<sub>2</sub>: 1,412, O<sub>2</sub>: 1,404, N<sub>2</sub>: 1,410 u. a.), für drei- und mehratomige dagegen schlecht oder gar nicht.

**34. Das Gesetz von Dulong und Petit.** Längst vor Einführung der kinetischen Wärmetheorie, schon im Jahre 1819, haben zwei französische Forscher, Dulong und Petit, ein merkwürdiges Gesetz rein experimentell ermittelt, dessen innerer Grund erst viel später an der Hand jener Theorie durch Richarz aufgedeckt wurde. Das Gesetz lautet: Bei allen festen Elementen ist das Produkt aus Atomgewicht und spezifischer Wärme konstant und zwar, in den gebräuchlichen Einheiten (H = 1, cal pro g) gemessen, ungefähr = 6. Folgende Tabelle gibt eine kleine Auswahl.

Element	Ag	Al	Cu	Fe	J	Na	Pb	Pt
Atomgewicht $a$	108	27,4	63,4	56	127	23	207	197,4
Spezifische Wärme $c$	0,0570	0,2145	0,0949	0,1138	0,0541	0,2934	0,0314	0,0325
$a \cdot c$	6,16	5,87	6,02	6,37	6,87	6,75	6,50	6,42

Eine Ausnahme machen nur ein paar nichtmetallische Elemente mit kleinem Atomgewicht, bei denen das Produkt erheblich kleiner ist. Wir wollen hier davon absehen und fragen: 1. Was bedeutet das Gesetz? und 2. wie erklärt es sich?

1. Die eigentliche Bedeutung des Gesetzes ist die, daß auf jedes Atom zur Temperaturerhöhung um  $1^{\circ}$  stets die gleiche Wärmemenge verbraucht wird, unabhängig von der Art des Atoms. Haben wir nämlich von verschiedenen festen Elementen je ein Grammatom abgewogen (z. B. 207 g Blei, 56 g Eisen usw.), so sind das nach dem früher Gesagten (S. 17) jedesmal gleich viel Atome. Diese Mengen von  $a_1, a_2$  usw. Grammen gebrauchen aber zur Temperaturerhöhung um  $1^{\circ}$  die Wärmemengen  $a_1 c_1, a_2 c_2 \dots$  cal, und das ist nach Dulong-Petit gerade jedesmal der gleiche Betrag von ungefähr 6 cal. Also kommen auf gleichviel Atome jeder Art gleich große Wärmemengen, d. h. auf jedes Atom der gleiche Energiebetrag.

2. Die Erklärung auf Grund der kinetischen Theorie ist die folgende: In einem festen Körper führen die Atome pendelähnliche Schwingungen aus, sie besitzen daher neben kinetischer auch potentielle Energie. Da in jedem Augenblick alle möglichen Schwingungszustände vertreten sind, so kann man im Durchschnitt für beide Arten von Energie in jedem Moment den gleichen Gesamtbetrag annehmen. Zugeführte Energie muß sich daher auch stets je zur Hälfte auf beide Arten verteilen. Nun möge ein festes Element mit einem Gase im Wärmeaustausch stehen. Gleichgewicht d. h. Temperaturgleichheit besteht nur dann, wenn keine kinetische Energie von dem einen Körper zum anderen (im Gesamt-durchschnitt) übertragen wird. Führen wir nun beiden Wärme zu, so verbraucht offenbar der feste Körper, wenn er im Gleichgewicht mit dem Gas bleiben soll, gerade doppelt so viel Kalorien pro Grad Temperaturerhöhung als das Gas, weil nur die Hälfte der ihm zugeführten Energie für die letztere, d. h. die Erhöhung der kinetischen Energie, in Betracht kommt. Demnach muß die pro Grammatom (Grammolekül) verbrauchte Wärmemenge ( $ac$ ) gerade das Doppelte von der entsprechenden Größe  $M c_v$  bei den Gasen, also von 2,96 (s. o.), d. h. annähernd = 6 sein. Die Abweichungen erklären sich unschwer durch intramolekulare Einflüsse u. a.

Das Gesetz von Dulong und Petit bildet in zweifelhaften Fällen eins der wertvollsten Hilfsmittel zur Entscheidung über das zu wählende Atomgewicht.

## Siebtes Kapitel.

## Elektrochemie. (14.)

**35. Grundbegriffe der Elektrit.** Wenn auch gewisse Tatsachen der Elektrizitätslehre heut allgemein als bekannt vorausgesetzt werden können, so ist es doch zweckmäßig zum Verständnis der elektrochemischen Vorgänge, eine Reihe von Begriffen, vor allem quantitativer Natur, hier vorauszuschaffen, die sich auf den elektrischen Strom beziehen. Wir gelangen darum am einfachsten und anschaulichsten, wenn wir den elektrischen Strom mit einer Wasserströmung vergleichen.

Eine Wasserströmung kommt zu Stande, wenn an zwei verschiedenen Stellen das Wasser ungleich hoch steht, also eine Niveaudifferenz vorhanden ist, wie man gewöhnlich sagt, und wenn außerdem die Möglichkeit besteht, daß diese Differenz sich durch ein Fließbett, ein Röhrensystem oder dgl. ausgleichen kann. Der Ausgleich dauert alsdann so lange, wie noch eine Differenz vorhanden ist, er wird zu einem dauernden immer gleichen Strom, wenn auf irgend eine Weise, z. B. durch ein Pumpwerk, jene Niveaudifferenz immer wieder von neuem erzeugt wird. Dazu ist natürlich eine dauernde Arbeitsleistung erforderlich, deren Betrag einfach gleich dem Produkt aus der gegebenen Wassermenge und der Hubhöhe d. i. der Niveaudifferenz ist. Diese selbe Energie kann umgekehrt dann der Wasserstrom abwenden, etwa an Mühlenräder und Turbinen, die in einen Lauf eingeschaltet werden.

Ganz analoge Verhältnisse haben wir nun beim elektrischen Strom. Der „Niveauhöhle“, die wir bei einem Wasserspiegel von einem beliebigen „Nullniveau“ aus (z. B. dem Meeresspiegel aus) gemessen denken können, entspricht in der Elektrik eine Größe, die man elektrischen Zustandsgrad oder Potential (auch wohl direkt: elektrisches Niveau) nennt. Angezeigt wird sie durch ein Elektroskop, das somit dem „Wasserstandsmesser“ unserer Wasserbassins entspricht. Als Nullniveau oder „Nullpotential“ gilt dabei das der Erde: denn ein Körper erscheint uns unelektrisch, wenn er mit der Erde leitend verbunden ist. Erfahrungsgemäß können elektrisierte Körper nach zwei entgegengesetzten Richtungen von diesem Nullzustande abweichen, die wir als „positiv“ und „negativ“ in bekannter Weise bezeichnen. Verbinden wir zwei auf ungleichem, einerlei ob positivem oder negativem Potential be-

findliche Körper leitend miteinander, erfolgt ein Ausgleich der Potentialdifferenz oder Spannung, der flich viel rascher vor sich geht, als beim Wasser, aber doch immerhin Zeit gebraucht. Bleibt es bei einem einmaligen, uns fast moment erscheinenden Ausgleich, der sich meist als Funken kundgibt, so hat man das eine „Entladung“. Wird dagegen die Potentialdifferenz immer von neuem erzeugt, so erhalten wir einen dauernden „elektrischen Strom“. Auch hier ist ein entspre-

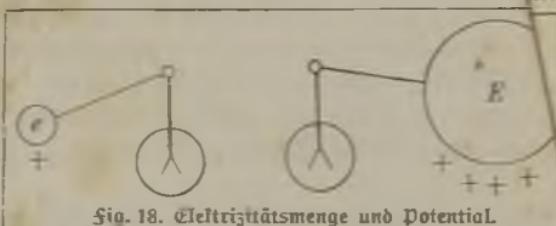


Fig. 18. Elektrizitätsmenge und Potential.

chender Arbeitsaufwand dazu erforderlich, die Potentialdifferenz immer wieder zu erzeugen (s. u.), und diese aufgewendete Energie kann auch hier aus dem erzeugten Strom wiedergewonnen werden. Analog wie beim Wasserstrom setzt sich ferner auch hier die Stromenergie aus zwei Faktoren zusammen 1) der Potentialdifferenz und 2) einer Größe, die der Wassermenge entspricht und die man deshalb Elektrizitätsmenge nennt. Ein Unterschied der beiden Begriffe Potential und Elektrizitätsmenge kann man sich an ruhenden elektrischen Ladungen leicht so klar machen: hat man zwei ungleich große isolierte Metallkugeln mit zwei eichen Elektroskopästen verbunden (Fig. 18), so muß man, um beide auf gleiches Potential, d. h. gleichen Ausschlag der Elektroskope, zu laden, der größeren Kugel eine größere Elektrizitätsmenge zuführen. Man vergleiche damit zwei ungleich große Wasserbehälter, die zu gleicher Höhe mit Wasser gefüllt werden sollen.

Die zur Erzeugung elektrischer Potentialdifferenzen dienenden Methoden und Apparate einzeln zu erörtern ist Sache der Experimentalphysik (10.30.). Für die praktische Anwendung in großem Maßstabe kommen insonderheit als Strom erzeugende Apparate nur die Dynamomaschine und die „galvanischen Elemente“ in Betracht. In ersterer wird auf eine hier nicht näher zu erörternde Weise direkt mechanische Arbeit in elektrische Energie (Stromenergie) umgesetzt, mit Leistungen von Hunderttausenden von PS. In letzteren liefern chemische Prozesse die zur Unterhaltung des Stromes notwendige Energie; diesen Vorgang näher zu erklären ist eben eine der Hauptaufgaben unseres gegenwärtigen Kapitels, der Elektrochemie.

**36. Die Messung elektrischer Größen** im einzelnen hier zu begründen, ist natürlich ebenfalls nicht möglich. Wir müssen uns auf das Notwendigste beschränken. Das gesamte in der Elektrotechnik, wie auch zum Teil in der Wissenschaft, allgemein gebräuchliche Maßsystem ruht zunächst auf der Messung der Stromstärke. Bei einer Wasserleitung versteht man darunter die Wassermenge, welche in einer Zeiteinheit (Sekunde) durch einen Querschnitt des Rohres hindurchläuft. (Diese Größe muß an jeder Stelle dieselbe sein, weil sonst Stauungen oder hohlräume auftreten müßten.) Beim elektrischen Strom definieren wir ebenso als elektrische Stromstärke die pro Sekunde einen Querschnitt der Leitung durchfließende Elektrizitätsmenge, messen jedoch nun zuerst die Stromstärke durch indirekte Wirkungen des Stromes und bestimmen erst durch sie umgekehrt das Maß für die Elektrizitätsmengen. Der Strom in einem Drahte übt nämlich nach außen bemerkbare Wirkungen aus: 1) Die Erwärmung des Drahtes und 2) die Ablenkung einer Magnetnadel, also magnetische Kräfte. (Hier versagt die Analogie mit der Wasserströmung.) Diese magnetischen Wirkung dient zur Stromstärkemessung. Die Stromstärkeinheit besitzt ein Strom, der eine magnetische Wirkung von ganz bestimmter Größe ausübt. Die so definierte Einheit der Stromstärke heißt ein Ampere, die dazu gehörige Elektrizitätsmengeneinheit ein Coulomb. Es ist also 1 Amp = 1 Coul pro sec. Fließen in  $t$  sec  $Q$  Coul durch den Querschnitt der Leitung, so ist die Stromstärke  $i = \frac{Q}{t}$  (Amp oder  $\frac{\text{Coul}}{\text{sec}}$ ). Umgekehrt: Fließt der Strom  $i$  Amp  $t$  sec lang, so ist die durchgeflossene Elektrizitätsmenge  $Q = it$  (Coul oder Amp-Sek). Apparate zur Stromstärkemessung heißen Galvanometer; wenn sie direkt nach Amp geeicht sind, Ampermeter.

Als Einheit für die Potentiale (Spannungen) dient das Volt. Elektroskopie, welche danach geeicht sind, heißen Elektrometer. Sie geben direkt die Spannung eines elektrischen Körpers gegen die Erde (Nullwert) an. Für die Technik kommt es jedoch nur auf die Potentialdifferenzen an, welche zwischen zwei Punkten einer Stromleitung herrschen, (wie bei einem Flußlauf nur auf den Niveauunterschied zwischen zwei beliebigen Stellen). Diese misst man mit sog. Voltmetern, Apparaten, die ebenfalls auf magnetischen Stromwirkungen beruhen.

Nach dem oben Gesagten ist die Stromenergie  $L$  das Produkt aus Spannung und Elektrizitätsmenge, in Zeichen  $L = E \cdot Q$  (die Spannung

wird auch als „elektromotorische Kraft“ und deshalb meist mit dem Buchstaben  $E$  bezeichnet). Die Benennung dieser Arbeit wäre „Voltcoulomb“. Das Volt ist nun so gewählt, daß diese Stromarbeitseinheit 1 Voltcoulomb gerade = 1 Joule ist, wir also, wie schon S. 65 erwähnt, auch die elektrische Energie direkt „in mechanischem Maße“ messen. Leistet ein Strom weiter keine Arbeit in einem Leitungsstück, so geht seine gesamte Energie innerhalb dieses Stücks in Wärme über. Der Betrag derselben muß dann ebenfalls  $= EQ$  Joule sein, oder, da 1 Joule = 0,24 cal ist, (S. 65) und da  $Q = it$  ist, so ist die Stromwärme  $W = 0,24 Eit$  cal, das ist das sog. Joulesche Gesetz.

Durch G. S. Ohms sorgfältige Messungen (1826) ist ferner festgestellt, daß für jedes bestimmte Drahtstück die darin erzeugte Stromstärke proportional der an seinen Enden vorhandenen Potentialdifferenz  $E$  ist, d. h. daß der Quotient  $\frac{E}{i}$  eine dem betr. Drahtstück eigentümliche Konstante ist. Diese heißt der Widerstand  $w$  des Drahtes. Ein Draht besitzt demnach die Widerstandseinheit (1 Ohm,  $\Omega$ ), wenn die Spannung 1 Volt darin die Stromstärke von 1 Amp. erzeugt. Allgemein ist also  $\frac{E}{i} = w$  oder  $E = iw$  oder  $i = \frac{E}{w}$ . Diese Formel heißt das Ohmsche Gesetz. Den reziproken Widerstand  $\frac{1}{w} = \lambda$  bezeichnet man auch als Leitfähigkeit.

Nunmehr können wir unserer eigentlichen Aufgabe, der Betrachtung elektrochemischer Vorgänge, d. h. der Umwandlungen elektrischer Energie in chemische und umgekehrt, uns zuwenden. Historisch haben Vorgänge der jetztgenannten Art, nämlich die oben schon erwähnte Stromerzeugung durch die galvanischen Elemente, die Grundlage für die gesamte Lehre vom elektrischen Strom gebildet (Galvani, Volta). Erst im Anschluß daran sind die umgekehrten Umwandlungen gefunden und untersucht worden (Ritter, Davy, Faraday). Es ist jedoch zweckmäßiger mit diesen zu beginnen, da auf ihrer Erklärung auch die Theorie der galvanischen Elemente beruht. Wir sehen daher einstweilen stillschweigend voraus, daß wir elektrischen Strom irgendwie, z. B. durch eine Dynamomaschine, erzeugen können, und wollen jetzt dessen chemische Wirkungen untersuchen.

**37. Elektrolyse.** Leitet man elektrischen Strom durch verdünnte Salzsäure (Fig. 19), indem man zwei Kohlenstifte als Stromzufüh-

rung und abführung benutzt, so beobachtet man an beiden „Elektroden“ Gasentwicklung und zwar an der, wo der Strom eintritt (+ Pol, Anode<sup>1)</sup>) Chlor, an der anderen (— Pol, Kathode<sup>1)</sup>) Wasserstoff. Die Salzsäure HCl erscheint also hier in ihre beiden Elemente zerlegt, die jedoch eigentümlicherweise räumlich voneinander getrennt nur an den Elektroden auftreten.

In derselben Weise zerfallen alle Säuren, Basen und Salze in wässriger Lösung, ebenso aber auch geschmolzene Salze, Oxide, Hydroxide in zwei Bestandteile, die sich an den Elektroden abscheiden. Alle diese Stoffe nennt man Elektrolyte, den Vorgang selbst Elektrolyse. — Außer den Elektrolyten leiten nur die Metalle (und Kohle) überhaupt den elektrischen Strom, diese jedoch ohne chemische Reaktionen, (da sie ja Elemente sind). Man nennt sie Leiter erster, die Elektrolyte Leiter zweiter Klasse. Alle übrigen Stoffe sind Nichtleiter und daher auch Nichtelektrolyte (z. B. Alkohol, Glycerin, Harnstoff, Schwefelkohlenstoff, Benzin u. a.).

Wir wollen uns im folgenden auf die Elektrolyse wässriger Lösungen beschränken. Sehr oft sind mit der Elektrolyse solcher Lösungen sekundäre chemische Reaktionen verbunden. Elektrolyse geschmolzenen Kochsalzes (Na Cl) liefert beide Elemente (Na an der Kathode, Cl an der Anode.) Elektrolyse wässriger Kochsalzlösung liefert jedoch nur an der Anode das Cl, an der Kathode entwickelt sich H, statt des zu erwartenden Na. Der Grund liegt darin, daß sich Natrium nicht mit Wasser verträgt, vielmehr sofort nach der Gleichung  $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}$  damit reagiert, sodaß man an der Kathodenseite einsteils Wasserstoff, andererseits Bildung von Alkali (Lauge) beobachtet. (Mittels Laëmus ist die Bildung der Lauge leicht nachzuweisen, der ganze Vorgang dient technisch in großem Maßstabe zur Gewinnung von Chlor und Natronlauge.)

Säuren werden stets in Wasserstoff und den „Säurerest“

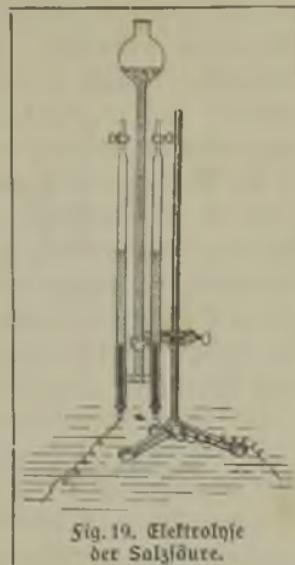


Fig. 19. Elektrolyse  
der Salzsäure.

1) aná = hinauf, katá = hinab, hodós = Weg (griech.).

zersetzt ( $H_2|SO_4$ ,  $H|NO_3$  usw.), wobei sich der erstere stets an der Kathode abscheidet. Findet der Säurerest an der Anode ein leicht angreifbares Metall vor, (Cu, Zn u. a.), so wird hier sogleich ein Salz gebildet (z. B.  $CuSO_4$ ). Besteht sie aus Platin, Kohle u. a. schwer angreifbaren Stoffen, so tritt der Rest als solcher nur auf, wenn er ein in freiem Zustande existenzfähiges Element, wie z. B. Cl aus  $HCl$ , ist. Andernfalls, und das ist die Regel, findet eine Einwirkung auf das Wasser statt, z. B.  $SO_4 + H_2O$  gibt  $H_2SO_4 + O$  d. h. es entwidelt sich Sauerstoff, und die Säure wird regeneriert, so daß die ganze Elektrolyse einfach als „Wasserzersetzung“ (Bildung von  $H_2$  und O) erscheint, wofür man sie früher auch gehalten hat. Der Sauerstoff kann auch weiter wieder Oxydationsreaktionen ausführen.

Basen liefern das Metall an der Kathode; statt des Hydroxids  $OH$  an der Anode tritt freier Sauerstoff auf ( $2OH = H_2O + O$ ), oder das Anodenmetall wird oxydiert.

Salze liefern das Metall an der Kathode, den Säurerest an der Anode. Sekundäre Reaktionen wie vorher.

### Schema der Elektrolyse:

Kathode	Anode		
H	Cl	Salzsäure	einwertige   Säuren
$H_2$	$SO_4$	Schwefelsäure	zweiwertige
Na	Cl	Kochsalz	einwertige   Salze
Cu	$SO_4$	Kupfersulfat	zweiwertige
Na	$OH$	Ägyptonatrium	einwertige   Basen
Ca	$(OH)_2$	Alkalifluorid	zweiwertige

**38. Faradays Gesetz.** Durch eine Reihe klassischer Untersuchungen stellte Faraday 1833 die quantitativen Gesetze der Elektrolyse fest und legte damit den Grundstein zu weiteren, erst heute zu ihrer vollen Bedeutung erhobenen Folgerungen. Er fand:

Die Menge eines durch Elektrolyse abgeschiedenen bestimmten Bestandteils ist nur der Zeit und der Stromstärke d. h. m. a. W. der durchgegangenen Elektrizitätsmenge ( $Q = it$ ) proportional, von allen übrigen Umständen jedoch völlig unabhängig.

Sie ist also insonderheit unabhängig von der Konzentration der Lösung, dem Widerstande derselben, der Temperatur, der Form der

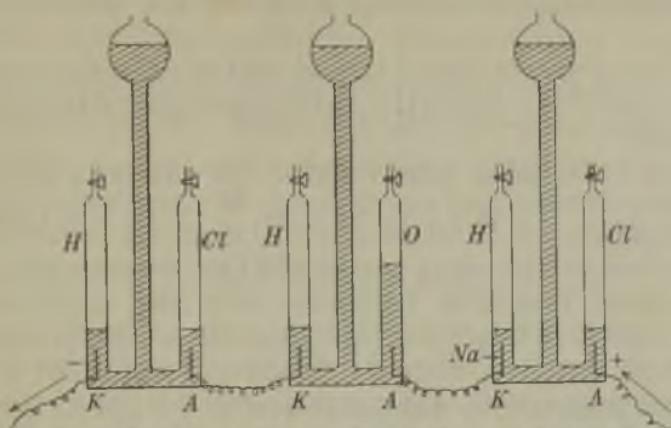


Fig. 20. Elektrolyse von Salzsäure, Schwefelsäure und Kochsalzlösung  
(zu Faradays Gesetz).

Elektroden u. a. Das Wichtigste aber ist, daß sie sogar auch unabhängig ist von der Natur des Elektrolyten, woraus der betr. Bestandteil stammt. Leiten wir z. B. eine bestimmte Zeit lang denselben Strom durch zwei hinter einander geschaltete Apparate mit Salzsäure und Schwefelsäure (Fig. 20 links und in der Mitte), so erhalten wir in beiden gleichviel H. Schalten wir noch einen dritten Apparat mit Kochsalzlösung ein (rechts), so liefert dieser an der Kathodenseite, wie oben dargelegt, wieder Wasserstoff statt des primär abgeschiedenen Natriums (wobei je ein H für ein Na auftritt), und dem Umstande, daß Apparat 1 und 3 gleiche Mengen Cl liefern, entspricht es, daß sie ebenfalls gleiche Mengen H liefern. Wir haben also in allen Apparaten gleichzeitig gleich viel einwertige Atome (H, Cl, Na), jedoch im Apparat 2 nur halb so viel zweiwertige Atomgruppen  $\text{SO}_4$  erhalten.

Oder schaltet man nacheinander drei Apparate mit H Cl, Na Cl und Cu Cl<sub>2</sub> ein, so entsteht in allen dreien an der Anode gleich viel Chlor. Da nun aber auf je ein Cl in Nr. 1 und Nr. 2 je 1 H und 1 Na, in Nr. 3 dagegen 1 Cu erst auf je 2 Cl kommt, so gilt hier wie im ersten Falle ersichtlich folgendes allgemeine Gesetz (2. Gesetz von Faraday):

Der gleiche Strom scheidet in gleicher Zeit aus verschiedenen Elektrolyten die gleiche Anzahl einwertiger, die halbe Anzahl

zweiwertiger Atome (oder Atomgruppen) usw. aus, oder auch anders gesagt:

Auf jedes einwertige Atom kommt die gleiche, auf jedes zweiwertige die doppelte durchgegangene Elektrizitätsmenge usw.

Nach den Versuchen kommt auf 1 „Grammäquivalent“ (=  $\frac{1 \text{ Grammatom}}{\text{Wertigkeit}}$ ) z. B. 1 g H, 23 g Na,  $\frac{63}{2}$  Cu usw. eine durchgegangene Elektrizitätsmenge von **96540 Coul** (= Amp-Set.). (Faradaysche Zahl.) Umgekehrt: Der Strom von 1 Amp. scheidet in 1 Set.  $\frac{1}{96540} = 0,000\,010\,36$  g H oder die „äquivalente“ Menge eines anderen Bestandteiles ab (z. B. 23 mal soviel Na,  $\frac{63}{2}$  mal so viel Cu usw.).

**39. Die Dissoziations- und Ionentheorie.** Die weitere Verfolgung der durch das Faradaysche Gesetz aufgegebenen Probleme hat zu dem bedeutsamsten aller neueren Fortschritte der Physik, der Begründung der sog. Ionentheorie, den Anstoß gegeben, einer Theorie, die sich späterhin als weit über die elektrolytischen Erscheinungen hinausgreifend, ja geradezu als eins der Fundamente der neueren Physik und Chemie herausgestellt hat. Um diese Theorie zu verstehen, müssen wir jetzt auf die in Kap. 3 besprochenen Erscheinungen des osmotischen Drucks der Lösungen zurückgreifen. Das dort erwähnte van't Hoff'sche Grundgesetz lautete: Der osmotische Druck einer Lösung (sowie die davon abhängigen Größen: Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung und Dampfdruckverminderung) ist einfach proportional der Anzahl der in der Raumeinheit gelösten Moleküle, unabhängig von deren Art. Lösungen gleichen osmotischen Drucks sind also äquimolekular. Dieses Gesetz erleidet nun eine scheinbar handgreifliche Ausnahme bei allen elektrolytischen Lösungen. Stets ist in diesen der osmotische Druck usw. weit größer, als es nach der molekularen Konzentration der Fall sein sollte. Bei hinreichender Verdünnung steigt er regelmäßig schließlich auf das Doppelte (oder auch Dreifache usw.) des normalen Wertes.

Die Erklärung dieses nur scheinbar abnormalen Verhaltens und damit zugleich eine Erklärung der elektrolytischen Vorgänge und Gesetze liefert die von Helmholtz, Clausius und vor allem Arrhenius begründete Theorie der elektrolytischen Dissoziation: Wir nehmen an, daß in einer elektrolytischen Lösung, z. B. einer Kochsalzlösung, die Moleküle (NaCl) von vornherein schon, (noch ehe Strom

durchgeschiickt wird), in ihre beiden Komponenten ( $\text{Na}$  und  $\text{Cl}$ ) zerfallen sind, jedoch nicht in die gewöhnlichen Atome, sondern in Atome mit entgegengesetzten elektrischen Ladungen ( $\text{Na}$  und  $\text{Cl}$ ). Ein solches Atom soll ein **Ion**<sup>1)</sup> heißen und zwar ein positiv geladenes ein **Kation** ( $\text{Na}^+$ ), ein negativ geladenes ein **Anion** ( $\text{Cl}^-$ ). Bringt man nämlich jetzt die stromzuführenden d. h. positiv und negativ geladenen Elektroden (die Kathode und Anode) in die Lösung, so wandern infolge der elektrischen Anziehung und Abstößung die  $\text{Na}^+$ -Ionen an den negativen Pol, die Kathode (mit dem Strom — kata (griech.) = hinab), die  $\text{Cl}^-$ -Ionen an die positive Anode (ana = hinauf). Hier werden sie entladen und damit zu gewöhnlichen Atomen, die  $\text{Cl}$ -Atome bilden dann z. B. die grünen  $\text{Cl}_2$ -Moleküle. Der „Strom“ innerhalb des Elektrolyten besteht überhaupt nur in diesem Transport der Ionen, er ist ein reiner „Konvektionsstrom“<sup>2)</sup>. Das Faradaysche Gesetz aber besagt nichts anderes, als daß allen einwertigen Ionen die gleiche Ladung kommt, allen zweiwertigen die doppelte usw. Diese (einwertige) Ladung heißt nach Helmholtz das „elektrische Elementarquantum“ und wird mit dem Buchstaben  $e$  bezeichnet. Die Elektrizität erscheint somit selbst atomistisch geteilt. Der übernormale osmotische Druck usw. der Lösung erklärt sich durch die Vergrößerung der Molekülezahl infolge der Spaltung in zwei oder mehr Ionen (z. B.  $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}^+ + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ ). Diese Spaltung selbst erscheint zwar zunächst als eine etwas befremdliche Annahme; da jedoch sämtliche Folgerungen der Theorie sich auch quantitativ bestätigen, ist an ihrer Richtigkeit kaum noch zu zweifeln.

Die erste und wichtigste Bestätigung findet sie durch die Untersuchungen der elektrolytischen Leitfähigkeit (Kohlrausch, Arrhenius, Ostwald). Es ist klar, daß nach der Theorie zwischen dieser und den Abweichungen vom osmotischen Druck ein bestimmter, mathematisch formulierbarer Zusammenhang bestehen muß, da beide von dem Grade der Dissoziation abhängen, d. h. dem Bruchteil der zerfallenen Moleküle. Dieser Zusammenhang, dessen nähere Formulierung hier übergangen werden mag, ist durch sämtliche Messungen aufs beste bestätigt. Es ergibt sich dabei stets, daß der Dissoziationsgrad mit der

1) ion = Das Wandernde, griech.      2) convehi = mitfahren, lat.

Verdünnung wächst. In sehr stark verdünnten Lösungen tritt schließlich stets fast völlige Dissoziation ein.

Die Theorie wird ferner der Tatsache gerecht, daß die elektrolytische Stromleitung noch bis zu den geringsten angelegten Spannungen hinunter dem Ohmschen und Faradayschen Gesetz genügt. Müßte der Strom erst die Zersetzung des Moleküls bewirken, so sollte man erwarten, daß hierzu eine gewisse Minimalspannung nötig wäre, unterhalb deren entweder, (wie bei Gasen), überhaupt kein Strom durchginge oder zum mindesten nichts zersetzt würde, (wie bei metallischer Leitung). Sind jedoch die Ionen schon vorhanden, so genügt natürlich auch die geringste Spannung zu ihrer Verschiebung d. h. zum Stromdurchgang und der Abscheidung an den Elektroden.

**40. Chemische Folgerungen der Ionentheorie.** So befremdlich vom Standpunkt der früheren Chemie aus die Annahmen der Ionentheorie klingen müßten, so sehr hat sich diese doch gerade auch auf dem rein chemischen Gebiet bewährt. Ihre Grundlagen sind ja an sich von der etwa eintretenden Elektrolyse ganz unabhängig, stellen vielmehr eine ganz allgemeine Aussage über den Zustand in verdünnten Lösungen der Säuren, Basen und Salze dar. Einige Beispiele mögen genügen, zu zeigen, wie die rein chemische Auffassung dieser Stoffe und ihrer Reaktionen demnach abzuändern ist, und welche Vorteile die neue Auffassungsweise vor der alten bietet.

Zunächst erklärt die Theorie sehr einleuchtend die übereinstimmende Farbe zahlreicher Metallsalzlösungen mit gleichem Anion oder Kation. So sind z. B. alle Kupfersalzlösungen blau, während Kupfer selbst bekanntlich hellrot ist. Die blaue Farbe ist die des zweiwertigen Kupfersions Cu (z. B. in  $\text{CuSO}_4 = \overset{+}{\text{Cu}} + \overset{-}{\text{SO}_4}$ ). Besonders hübsch erkennt man dies beim Kupferchlorid  $\text{CuCl}_2$ . Dieses Salz selbst ist grün, ebenso auch seine konzentrierte Lösung, die wenig dissoziiert ist. Verdünnt man sie aber, so schlägt die Farbe in blau um. Sie enthält dann eben wenig unzersetzte grüne Moleküle  $\text{CuCl}_2$  mehr, aber viele Cu und (farblose) Cl-Ionen.

Eine große Anzahl chemischer Reaktionen erscheint durch die Ionentheorie in einem neuen Lichte, so z. B. die Entwicklung von Wasserstoff aus verdünnten Säuren (oder ev. auch Wasser) durch Metalle, wie K, Na, Mg, Zn, Fe. Wirft man z. B. Natrium in Salzsäure, so entweicht stürmisch Wasserstoff, und man erhält eine Lösung, aus der

beim Abdampfen Kochsalz kristallisiert. Früher schrieb man die Reaktionsgleichung:  $\text{Na} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}$ . Tatsächlich aber handelt es sich um die Reaktion  $\text{Na} + \text{H} \rightarrow \overset{+}{\text{Na}} + \overset{+}{\text{H}}$ . Die Salzsäure ist nämlich bei einiger Verdünnung so gut wie völlig dissoziiert in  $\text{H} + \text{Cl}$ , Kochsalzlösung ist es ebenfalls. Die  $\text{Cl}^-$ -Ionen nehmen also an der Reaktion gar nicht teil; es findet vielmehr nur ein Übergang der positiven Ladung von den  $\text{H}^+$ -Ionen auf die bis dahin elektrisch neutralen  $\text{Na}^+$ -Atome statt, die nun als  $\text{Na}^+$ -Ionen in Lösung gehen, während die  $\text{H}^+$ -Atome, nunmehr zu Molekülen  $\text{H}_2$  vereinigt, entweichen. Erst beim Abdampfen der Lösung entstehen  $\text{NaCl}$ -Moleküle. Ebenso sind die Ausfällungen von Metallen durch andere Metalle, z. B. von Silber durch Kupfer, von Kupfer durch Eisen usw., aufzufassen, und auch die analogen Reaktionen bei Anionen, wie z. B. die Ausfällung von Jod durch Brom oder Chlor, von Brom durch Chlor u. a. m. Derartige Reaktionen sind vor allem auch hinsichtlich ihres thermodynamischen Verhaltens genau untersucht und die Ergebnisse stets einwandfrei durch die Theorie gedeutet worden. Das auffälligste und einfachste Beispiel derart liefern die Untersuchungen über die sog. Neutralisationswärme, d. i. die Wärme, die bei der Vermischung der Lösungen von Säuren und Basen entsteht. Diese Wärmemenge ist, auf je ein Mol einwertiger, bzw. ein halbes Mol zweiwertiger usw. Substanz, bezogen, bei allen starken Säuren und Basen gleich groß. (Vgl. die Tabelle auf S. 71.) Diese schon längst vor Einführung der Ionentheorie bekannte, auffällige Tatsache erklärt sich folgendermaßen: In den hinreichend verdünnten Lösungen z. B. von  $\text{NaOH}$  und  $\text{HCl}$  sind tatsächlich nur die Ionen  $\overset{+}{\text{Na}} + \overset{-}{\text{OH}}$  und  $\overset{+}{\text{H}} + \overset{-}{\text{Cl}}$  enthalten. Beim Vermischen tritt nun zwar die Vereinigung der  $\text{H} + \text{OH}$  zu Wasser  $\text{H}_2\text{O}$  so gut wie vollständig ein, die  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$ -Ionen bleiben jedoch völlig dissoziiert. Die beobachtete Wärmetönung ist somit lediglich die Bildungswärme des Wassers (aus  $\text{H} + \text{OH}$ ), und es ist klar, daß es dafür ganz einerlei ist, ob wir  $\text{KOH}$  oder  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$  oder  $\text{HNO}_3$  oder sonst starke Basen und Säuren hatten, nur unter der einen Voraussetzung, daß beide so gut wie völlig dissoziiert waren. Eine gleiche Bildungswärme dagegen für alle möglichen Salze ist gänzlich unwahrscheinlich.

Es sei ferner bemerkt, daß die elektrolytische Dissoziation zugleich ein höchst einfaches Beispiel umkehrbarer Reaktionen vorstellt, da ja die Reaktion z. B.  $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na} + \text{Cl}$  durch bloße stärkere Verdünnung oder Konzentration der Lösung nach rechts oder links getrieben wird. So bietet das Verhalten der Ionenlösungen eine Unzahl von Möglichkeiten für das Walten der chemischen Dynamik, insbesondere des Massenwirkungsgesetzes. Auch nach dieser Seite hin haben sich die Konsequenzen der Theorie in jeder denkbaren Weise bestätigt. — Das Studium der katalytischen Erscheinungen hat ebenfalls der Ionentheorie eine Fülle neuer Erfolge zu verdanken. So hat sich beispielsweise die „hydrolytische Wirkung“ der Säuren (§. S. 59) auf organische Verbindungen (Ester) als typische katalytische Wirkung der H-Ionen und als proportional einfach deren Konzentration erwiesen. Eine andere wichtige Feststellung ist die, daß gewisse biochemische Reaktionen als katalytische Wirkungen bestimmter Ionenarten aufzufassen sind. Berühmt geworden ist J. Löbs Ergebnis, daß Mg<sup>++</sup> in bestimmten Konzentrationen tierische Eier an Stelle eines Spermatozoons zur Entwicklung anregt (Künstliche Parthenogenese).

Weitere Beispiele müssen der speziellen Chemie vorbehalten bleiben.

**41. Physische Folgerungen der Ionentheorie.** Die „Faradaysche Zahl“ 96540 Coul/g gibt die „Äquivalentladung“ an, d. i. die elektrische Ladung, welche auf ein Grammäquivalent ( $\frac{\text{Grammatom}}{\text{Wertigkeit}}$ ) eines elektrolytischen Bestandteils, z. B. 1 g H,  $\frac{63}{2}$  g Cu kommt. Sie hat daneben die Bedeutung des Verhältnisses von Ladung zu Masse eines H-Atoms ( $\frac{\epsilon}{\mu_H}$ ).

Denn wenn auf die Masse  $\mu_H$  des Atoms die Ladung  $\epsilon$  kommt, so kommt auf die Masse 1 (ein Gramm) die Ladung  $\frac{\epsilon}{\mu_H}$ , und das ist nach dem obigen 96540 Coul. Dann  $\mu_H = \frac{0.000\,0896}{2N}$  g

beträgt, (wenn  $N$  die Loschmidt'sche Zahl bezeichnet), so ist  $\frac{\epsilon}{\mu_H} = \frac{2\epsilon \cdot N}{0.000\,0896}$

$= 96540$  Coul. Hieraus folgt  $N\epsilon = 4,325$  Coul, welche Gleichung den Zusammenhang zweier fundamental wichtiger Konstanten ausspricht. Aus  $N = 27,6 \cdot 10^{18}$  ergibt sich  $\epsilon = 0,158 \cdot 10^{-18}$  (Trillionstel) Coul. Umgekehrt führt jede experimentelle Bestimmung von  $\epsilon$  natürlich zu einem Werte für  $N$ . Auf diesem Wege sind neuerdings

eine große Anzahl verschiedener neuer Werte für  $N$  erhalten worden, welche mit den früher erwähnten (s. S. 36 u. 52) und untereinander vortrefflich übereinstimmen.  $e$  läßt sich nämlich aus mancherlei Versuchsserien, vor allem auf Grund der Radioaktivität, ziemlich sicher bestimmen. (Thomson, Ehrenhaft-Millikan, Rutherford, Regener u. a.)

Der wesentlichste Fortschritt der modernen Physik ist die Ausdehnung der Ionentheorie auf ein viel umfassenderes Gebiet, als nur die Elektrolyse, vor allem auf die Erscheinungen der elektrischen Entladungen in Gasen (Kathodenstrahlen, Kanalstrahlen, Röntgenstrahlen u. a. m.). Zur Erklärung aller dieser, wie vor allem auch der radioaktiven Erscheinungen hat sich die Hypothese als notwendig und nützlich erwiesen, daß das negative elektrische Elementarquantum —  $e$  auch frei für sich, ohne an ein materielles Atom gebunden zu sein, existieren kann. Ein solches —  $e$  heißt ein Elektron. Von hier aus führen weitere Gedankengänge zu schon ziemlich spezialisierten Vorstellungen über das Innere der Atome, auf die wir im Schluskapitel zurückkommen.

Auf Grund der Ionentheorie läßt sich ferner nun auch die Stromerzeugung durch die galvanischen Elemente, d. i. die Umsetzung chemischer Energie in elektrische, verständlich machen und teilweise sogar quantitativ genau berechnen. (Nernst u. a.) Am einfachsten liegen die Verhältnisse nicht bei den gewöhnlichen, aus Metallen und Flüssigkeiten zusammengestellten „galvanischen Ketten“, sondern bei den bloß aus verschiedenen Elektrolyten bestehenden, vor allem den sog. „Konzentrationsketten“. Es treten nämlich schon stromerzeugende Potentialdifferenzen auf, wenn ungleich konzentrierte Lösungen eines und desselben Elektrolyten aneinander stoßen. Diese lassen sich einfach auf Grund der Gesetze der Diffusion (der Ionen) und des osmotischen Drucks erklären und im voraus berechnen, so daß wir hier tatsächlich einen Einblick in den Mechanismus der Stromerzeugung gewinnen können. Analoge Verhältnisse hat man dann auch bei der Berührung der Metalle mit Elektrolyten anzunehmen. Doch sei hier auf diese Fragen nicht näher eingegangen (14, 30). Wir werfen vielmehr noch einen kurzen Blick auf die

**42. Anwendungen der Elektrochemie.** Eine sehr wichtige technische Errungenschaft auf dem elektrochemischen Gebiete war die Erfindung eines Apparates, der die Verwandlung elektrischer Energie in chemische

und umgekehrt beliebig oft und mit sehr geringen Energieverlusten auszuführen gestaltet. Weil er demnach sozusagen elektrische Stromenergie in Gestalt chemischer Energie aufspeichert, heißt er Akkumulator (*accumulare* = anhäufen). Die noch heute meist gebräuchliche Form besteht aus einer reinen und einer mit Bleisuperoxyd ( $PbO_2$ ) bedeckten

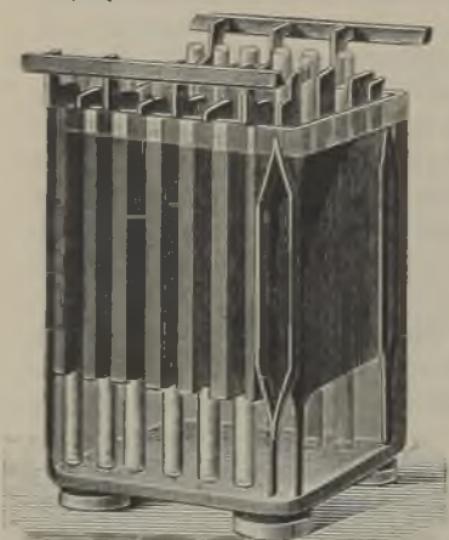


Fig. 21. Akkumulator.

Bleiplatte, die in verdünnter Schwefelsäure stehen (Fig. 21). Diese Zusammenstellung bildet ein galvanisches Element von ca. 2 V Spannung. Der stromliefernde chemische Prozeß (der natürlich mit einer Elektrolyse der Schwefelsäure verknüpft ist) läuft im Gesamteffekt darauf hinaus, daß beiderseits das Blei auf die gleiche Oxydationsstufe  $PbO$  (Bleiogen, bzw. das dazu gehörige Bleisulfat  $PbSO_4$ ) gebracht wird, worauf mit der chemischen Differenz auch die elektrische Potentialdifferenz aufhört. Führt man umgekehrt jetzt wieder Strom zu, so bildet sich auf der einen Seite wieder das Bleisuperoxyd, auf der anderen Seite tritt Reduktion zu metallischem Blei ein, sodaß der Anfangszustand sich wiederherstellt. Dieser Prozeß der Entladung und Wiederaufladung des Akkumulators kann theoretisch beliebig oft wiederholt werden.

Die Elektrolyse dient im großen Maße zur Herstellung zahlreicher chemischer Produkte (Chlor, Laugen u. a.), insbesondere zur Reindarstellung vieler Metalle (Aluminium, Kupfer, Nickel, Silber, Gold u. a.), ferner zur Herstellung metallischer Überzüge (Vernickeln, Verzilvern usw.), zur Herstellung getreuer Abdrücke von Kunstwerken u. dgl. (Galvanoplastik), insonderheit auch zur Anfertigung der sog. Klischees d. i. der Platten für die Illustrationen beim Buchdruck u. a. m.

Nicht eigentlich zur Elektrochemie gehören dagegen die meisten der zahlreichen Anwendungen des elektrischen Ofens in der chemischen Technik. Denn hier wird meist nur die hohe Temperatur des elektrischen Lichtbogens zu chemischen Reaktionen ausgenutzt.

## Achtes Kapitel. Photochemie. (15.)

**45. Grundfragen der Photochemie. Natur der Lichtstrahlung.** Die Wechselbeziehungen zwischen Licht und chemischen Vorgängen, welche den Inhalt der Photochemie ausmachen, können in zwei besondere Kapitel gegliedert werden. Es handelt sich dabei 1. um den Zusammenhang des von Körpern ausgesandten oder absorbierten Lichtes mit der chemischen Natur der Körper, also um die chemischen Bedingungen der Lichtemission und -Absorption, 2. um die Umsetzungen von Licht- und chemischer Energie ineinander und um die damit eng zusammenhängende auslösende (katalytische) Wirkung des Lichtes in Bezug auf gewisse chemische Reaktionen. Wir wollen auf beide Probleme einen kurzen Blick werfen, es ist jedoch notwendig zuvor festzustellen, was „Licht“ vom Standpunkt der Physik (nicht der Physiologie oder Psychologie) aus bedeutet. (7. 16. 17. 30. 52.)

Lichtstrahlen besitzen die Fähigkeit der Reflektierbarkeit und Brechbarkeit, wie jedermann aus der elementaren Optik weiß. Sie können ferner auch die Erscheinungen der sog. Beugung, Interferenz und Polarisation zeigen, die beweisen, daß wir es im Lichte mit einem wellenartigen Vorgange zu tun haben (Huygens, Young, Fresnel). Welcher Art diese Wellen sind, haben Maxwell und Herz (1860—1880) ermittelt, es sind elektrische, genauer elektromagnetische Wellen, wie sie auf elektrischem Wege zuerst der jetztgenannte große Physiker herstellen lehrte, und wie sie heute in der drahtlosen Telegraphie ein so große Rolle spielen. Nur unterscheiden sich die sichtbaren Lichtwellen von diesen gemeinhin als elektrische Wellen bezeichneten Vorgängen durch ihre viel kleinere Wellenlänge, die nur etwa  $\lambda = 0,0008$  bis  $0,0004$  mm beträgt.

Weißes Licht wird durch ein Prisma bekanntlich in ein Spektrum (Rot bis Violett) zerlegt. Die verschiedenen Farben des Spektrums, unterscheiden sich physikalisch lediglich durch ihre Wellenlänge. Wie es zugeht, daß dieser bloß quantitative Unterschied durch Auge und Gehirn in einen qualitativen Empfindungsunterschied verwandelt wird, ist eins der schwierigsten Probleme der Psychophysiologie. Dem roten Ende des Spektrums kommt die größte, dem violetten die kleinste Wellenlänge zu. Man überzeugt sich jedoch durch verschiedene Mittel leicht, daß das Spektrum beiderseits sich in einer unsichtbaren Strah-

lung, dem ultraroten und ultravioletten Licht fortsetzt, die nur sozusagen zufällig nicht auf das Auge, wohl aber auf andere geeignete Empfangsapparate, wie z. B. die photographische Platte u. a. wirkt, und die also physikalisch durchaus von der gleichen Art ist, wie die sichtbare Strahlung. Bei der Verfolgung des ultraroten Spektrums, d. h. der Strahlen immer größerer Wellenlänge, die am leichtesten durch empfindliche Thermometeranordnungen nachweisbar sind, ist man schon heute bis auf eine ganz kleine noch unausgefüllte Lücke an die türzesten elektrischen Wellen herangekommen, die auf rein elektrischem Wege herstellbar sind. An der Kontinuität besteht hier keinerlei Zweifel mehr. Das ultraviolette Licht hat man bis etwa 0,0001 mm Wellenlänge verfolgt. Dann klafft eine ziemlich große Lücke, bis um etwa 0,000001 mm Wellenlänge herum, die schon den absoluten Molekulargrößen etwa gleichkommt, eine bekannte und viel untersuchte Lichtart den Abschluß macht, die Röntgenstrahlen.

Nicht in diese Wellenlängenskala der „strahlenden Energie“ gehörig sind gewisse „Strahlen“, welche bei elektrischen Entladungen in Gasen und bei radioaktiven Vorgängen (s. u.) neben den Röntgenstrahlen auftreten, nämlich die Kathodenstrahlen und die  $\beta$ -Strahlen des Radiums einerseits, die Kanalstrahlen (und Anodenstrahlen), sowie die  $\alpha$ -Strahlen des Radiums anderseits. Wir kommen auf sie unten im Schlußkapitel zurück und lassen sie hier, obwohl ihre chemischen Wirkungen in vieler Hinsicht ähnlich denen der Lichtstrahlen und Röntgenstrahlen sind, ganz außer Betracht. (17.)

Letzten Endes ist nach dem Gesagten die Photochemie ein Untergebiet der Elektrochemie, wie die Optik heute ein Sonderkapitel der Elektrizitätslehre vorstellt. (Das analoge Verhältnis besteht zwischen Akustik und Mechanik.)

**44. Lichtemission und -absorption. Spektralanalyse.** (16.) Das kontinuierliche Spektrum eines weißglühenden festen oder flüssigen Körpers (Bogenlampe, Auerstrumpf) enthält Licht aller möglichen Wellenlängen (innerhalb bestimmter Grenzen). Zerlegt man hingegen das von einem glühendem Gase, etwa Wasserstoff in einer Geißlerschen Röhre oder Natriumdampf in einer Bunsenflamme, ausgehende Licht mittels des Prismas in seine einzelnen Farben, so erhält man kein kontinuierliches Farbenband, sondern nur einzelne farbige Linien, ein sog. Linienspektrum. Das bedeutet, daß das von dem glühenden Gase ausgesandte Licht nur Strahlen einzelner be-

stimmter, nicht aller Wellenlängen enthält. — Läßt man umgekehrt Licht aller Farben, z. B. weißes Bogenlicht, durch Gase oder auch durchlässige flüssige und feste Körper hindurchgehen, so findet man bei der nachherigen Zerlegung durch das Prisma, daß in dem Spektrum einzelne Farben oder auch ganze Partien mehr oder weniger fehlen (schwarz erscheinen), während andere Wellen fast ungeschwächt durchgehen. Alle durchsichtigen Körper zeigen also eine auswählende Absorption, die Gase auch eine auswählende Emission des Lichtes. (Der erstere Satz gilt auch für solche scheinbar völlig durchsichtigen Stoffe, wie Glas, Wasser usw., nur liegen hier die Absorptionsgebiete im unsichtbaren Teile des Spektrums; Glas z. B. absorbiert das ganze Ultraviolett fast vollständig, Wasser große Teile des Ultrarot).

Diese Auswahl bei der Lichtemission und -absorption ist nun eine der chemischen Natur des betr. Stoffes und zwar in der Hauptsache den in ihm steckenden Elementen eigentümliche, also für diese im höchsten Maße charakteristische Eigenschaft, an der der betr. Stoff (das betr. Element) mit unfehlbarer Sicherheit und zwar noch in sehr minimalen Mengen erkannt werden kann. Glühender Na-Dampf z. B. sendet nur Licht einer einzigen gelben Farbe (genauer: zweier ganz nahe beieinanderliegender Wellenlängen im Gelb) aus. Noch  $\frac{1}{300000}$  mg Na verrät sich durch das Auftreten dieser charakteristischen gelben Spektrallinie. Jedem Element kommt so im Zustand glühenden Dampfes ein charakteristisches Linienspektrum zu. — Doch liefern auch chemische Verbindungen in bestimmten Fällen bestimmte von denen der Elemente verschiedene Emissionspektren. — Daneben sind auch die Absorptionspektren der Elemente wie der Verbindungen ebenso charakteristische Eigenschaften derselben, die zu ihrem Nachweis in zahlreichen Fällen mit ganz außerordentlicher Genauigkeit dienen können. Das gesamte Gebiet bezeichnet man als Spektralanalyse. Begründet ist dieselbe in erster Linie durch Kirchhoff und Bunsen (1860). Ihre Erfolge sind auch dem großen Publikum wenigstens zum Teil bekannt. Die Entdeckung zahlreicher neuer Elemente auf diesem Wege (Cäsium, Rubidium, Indium u. a. Metalle, Helium, Argon usw.), die Ermittlung der chemischen Beschaffenheit der Fixsterne u. a. m. sind Triumphe der menschlichen Forschertätigkeit, die mit Recht allgemein bewundert werden.

Für die weitere theoretische Untersuchung von hervorragender Bedeutung sind die Gesetzmäßigkeiten in den Spektren der verschiedenen Ele-

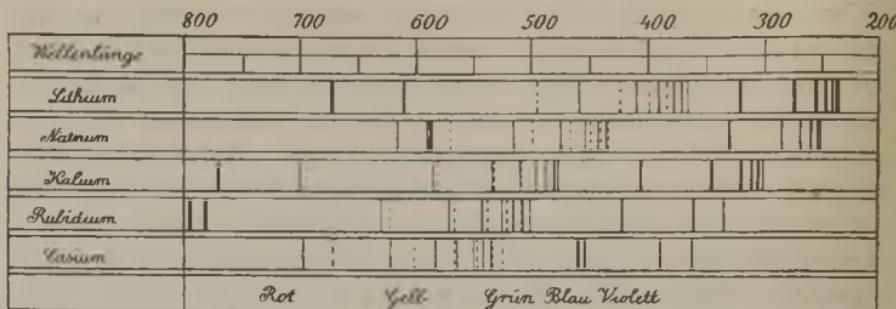


Fig. 22. Spektren der Alkalimetalle (nach Riede).

mente, welche in neuerer Zeit in erster Linie durch Käpfer, Runge und Rydberg festgestellt sind. Das Hauptergebnis ist, daß chemisch ähnlichen Elementen auch ähnliche Spektren eigen sind. Fig. 22 zeigt schematisch die Linienspektren der Alkalimetalle (1 Kolonne des period. Systems). Der Zusammenhang ist offensichtlich.

Die Erklärung dieser und zahlreicher anderer Spektralerscheinungen ist heute wenigstens zum Teil vom Boden der S. 89 schon erwähnten Elektronenhypothese aus möglich geworden. (s. u.)

**45. Photochemische Energieumwandlungen.** Darunter sind zu verstehen Verwandlungen von Licht= in chemische Energie und umgekehrt. Ein bekanntes Beispiel für einen Prozeß der ersten Art bildet die Assimilation der Pflanzen. Der chemische Vorgang ist im Ergebnis die Reduktion des aus der Luft aufgenommenen Kohlendioxids<sup>1)</sup> ( $\text{CO}_2 = \text{C} + \text{O}_2$ ). Dieser Vorgang ist ein endothermer, da umgekehrt die Oxydation des Kohlenstoffes bekanntlich Wärme abgibt. Die dazu nötige Energie liefert das Sonnenlicht und zwar, wie sich herausgestellt hat, vornehmlich der rote und ultrarote Teil der Sonnenstrahlung (s. auch den folgenden §). Jedes grüne Blatt ist so ein „Lichtakkumulator“. Wenn es möglich wäre, einen anderen chemischen Prozeß an Stelle des Assimilationsprozesses in großem Maßstabe in derselben Weise zu benutzen, so würde eine bedeutsame neue, geradezu unerschöpfliche Energiequelle für die Technik erschlossen sein. Bisher sind nur einige technisch einstweilen nicht verwertbare elektrochemische Prozesse dieser Art bekannt geworden.

1) Genauer wird aus  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  ein Kohlenhydrat: Stärke ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ )<sub>n</sub> und freier Sauerstoff auf sehr verwickeltem, noch nicht völlig aufgehelltem Wege (2).

Die umgekehrte direkte Verwandlung chemischer Energie in Licht findet statt in den sog. Phosphoreszenz- oder besser: Chemilumineszenzercheinungen. Beispiele dafür sind das Leuchten des an der Luft sich langsam oxydierenden Phosphors, faulenden Holzes (d. h. gewisser darin lebender Mikroorganismen), ebenso das „kalte Licht“ vieler Tiere, wie Glühwürmchen, Leuchtäfer u. dgl. Auch die Leuchtsteine (Balmainsche Leuchtsfarbe) gehören in dies Kapitel. Hier wird bei Beleuchtung Licht zu einem chemischen Vorgang verbraucht, der im Dunkeln zurückgehend wieder Licht abgibt. Nicht eigentlich hierher gehören dagegen die bei so vielen chemischen Reaktionen (Verbrennungen u. a.) auftretenden Glühscheinungen. Dies sind Verwandlungen chemischer Energie zunächst in Wärme, dann erst von Wärme in Licht, also indirekte Wirkungen, die zur Hälfte in die Thermochemie, zur anderen Hälfte in die reine Physik gehören.

**46. Lichtkatalysen.** Unter diesem Wort sei hier ganz allgemein jeder chemische Vorgang verstanden, auf dessen Verlauf das Licht einen regulierenden Einfluß ausübt, dessen Energie jedoch weder ausschließlich vom Licht geliefert wird, noch sich völlig in Licht umsetzt, bei dem also der Lichtenergie hauptsächlich die auslösende Rolle zufällt. Viele Vorgänge dieser Art sind freilich von endothermen photochemischen Prozessen der eben genannten Art kaum zu trennen. So spielt auch bei der Assimilation das Licht gleichzeitig die Rolle der Energiequelle und des Katalysators. Lichtkatalysen sind z. B. die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds im Lichte in  $H_2O + O$  und umgekehrt die Bildung desselben aus Wasser und Luftsauerstoff, worauf wahrscheinlich die Bleichwirkung der Sonnenstrahlen auf feuchte Wäsche beruht; ferner die Zersetzung zahlreicher Farbstoffe, manche Phasenänderungen (roter — gelber Phosphor) u. a. m. Es ist jedoch von vornherein gar nicht immer zu sagen, ob nicht auch Lichtenergie dabei verbraucht wird, wir wollen im folgenden diese Frage beiseite lassen.

Der praktisch wichtigste aller photochemischen Vorgänge überhaupt ist der photographische Prozeß. Derselbe beruht auf der Einwirkung des Lichts auf Silbersalze, vornehmlich die Silberhalogenverbindungen  $AgBr$ ,  $AgCl$ ,  $AgJ$ .

Durch Licht werden sämtliche Silbersalze, besonders leicht aber die genannten, geschränkt, indem sich freies metallisches Silber in Form eines feinen schwarzen Pulvers abscheidet. Entwirft man nun mittels einer Linse (in der Kamera) ein Bild auf einer mit Bromsilber be-

legten Gelatine- oder Zelluloidschicht (Platte, Film), so wird diese bei hinreichend langer Dauer der Einwirkung an den stark belichteten Stellen kräftig, an den weniger belichteten Stellen schwächer geschwärtzt, es entsteht so ein negatives Bild auf der Platte.

Um dasselbe zu erhalten, ist es jedoch nun nicht einmal nötig, das Licht den ganzen Vorgang besorgen zu lassen. Es genügt vielmehr eine ganz kurz dauernde Belichtung, die noch gar keine sichtbaren Spuren auf der Platte hinterlassen hat, um das Bromsilber an den belichteten Stellen der Einwirkung anderer reduzierender Substanzen zugänglich zu machen, welche ebenfalls metallisches Silber daraus abscheiden. Das Licht wirkt hier also nur sozusagen als „Katalysator im voraus“. Die eigentliche Reduktion erfolgt durch die „Entwicklung“ des vorläufig latenten Bildes. Als „Entwickler“ sind eine ganze Reihe verschiedener organischer Reduktionsmittel (Hydrochinon, Pyrogallol u. a.) im Gebrauch. — Natürlich bewirkt das Licht tatsächlich trotz der kurzen Dauer der Einwirkung irgend eine kleine Veränderung, (wahrscheinlich die Bildung minimaler Mengen von Silber in kolloidalem Zustande). — Ist die Platte „entwickelt“, so muß sie zunächst „fixiert“ werden, d. h. das noch unzersetzte Bromsilber muß fortgeschafft werden, da sonst am Tageslichte alles schwarz werden würde. Das geschieht durch Auswaschen mit einer Lösung von Natriumthiosulfat (Fixiersalz)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , worin sich  $\text{AgBr}$  löst. Erst jetzt darf das fertige Negativ aus der „Dunkelkammer“ herausgebracht werden. — Das negative Bild wird dann weiter „kopiert“, d. h. in ein positives Bild übersezt, indem man durch das Negativ hindurch ein neues lichtempfindliches Papier belichtet (ev. auch wieder eine Glasplatte — Dia-positive!), diesmal aber ohne Entwicklung das Licht allein die Schwärzung an den hellen Stellen des Negativs besorgen läßt. Dies Bild muß natürlich abermals fixiert und außerdem noch „getönt“ werden, was durch weitere Abscheidung von Gold oder Platin an den geschwärtzten Stellen geschieht und mit dem Fixieren zusammen in dem sog. Tonfixierbad erfolgt. — Photographisch am stärksten wirksam sind die blauen, violetten und ultravioletten Strahlen, fast garnicht dagegen die des roten Endes im Spektrum. Dies hat die unangenehme Folge, daß helle rote Farben auf einer Photographie viel zu dunkel im Vergleich zu grünen und blauen Tönen erscheinen, kann aber ausgeglichen werden, wenn man der Platte bestimmte Substanzen zusetzt, welche dieselbe auch für langwelliges Licht empfindlich machen oder „sensi-

bilisieren". Eine solche Substanz ist z. B. das Blattgrün (Chlorophyll), das jedenfalls auch beim Assimilationsprozeß dieselbe Rolle spielt. Diese ist so zu deuten, daß ein derartiger Stoff imstande ist, Lichtenergie bestimmter Wellenlängen (hier der größeren) aufzunehmen und an die Umgebung, hier das Bromsilber, bzw. die in den Zellen der Blätter enthaltenen Stoffe, wieder in anderer Form abzugeben. Auf die nähere Erklärung kann hier nicht eingegangen werden. —

Man erkennt jedenfalls schon aus diesen wenigen Andeutungen, wie überaus verwirkt selbst diese so einfach erscheinenden photochemischen Wirkungen sind. Dasselbe gilt aber allem Anschein nach überall. Am vielseitigsten erforscht ist die katalytische Wirkung des Lichts auf die Reaktion  $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ , d. h. die Bildung von Salzsäuregas aus Wasserstoff und Chlor (Chlorknallgas). Stärkeres blaues, violettes oder ultraviolettes Licht (Sonnenlicht, Magnesiumlicht) beschleunigt diese Reaktion, die sich im Dunkeln mit kaum merklicher Geschwindigkeit vollzieht, so stark, daß es zu einer sofortigen heftigen Explosion des Gemenges kommt. Die verschiedenen Lichtsorten wirken verschieden stark, je nach dem Grade ihrer Absorbierbarkeit durch das Gemenge. Auf die übrigen z. T. sehr überraschenden neuen Ergebnisse dieser Untersuchungen sei hier verzichtet. Auch hier erweist sich die scheinbar einfache Wirkung als ein sehr verwickelter Komplex von Tatsachen. (15.)

Weitere bekannte Beispiele für Lichtkatalysen sind die Bräunung der Haut und der Gletscherbrand im Hochgebirge, wo die wirksamen ultravioletten Strahlen der Sonne längst nicht so stark wie im Tieflande durch die Atmosphäre absorbiert sind, das „Verschießen“ unserer Farbstoffe, die Tötung von Mikroorganismen durch intensive Sonnenbestrahlung, die Bildung von Ozon ( $O_3$ ) aus Sauerstoff ( $O_2$ ) durch ultraviolettes Licht u. a. m. Ausdrücklich sei noch einmal hervorgehoben, daß auch in diesen Fällen das Licht ev. die Energiekosten der betr. chemischen Prozesse ganz oder teilweise mit bestreiten kann.

### Neuntes Kapitel.

#### Der Bau der Atome.

Die photochemischen Erscheinungen führen schon auf Schritt und Tritt an Probleme heran, welche über den bisher berücksichtigten Stand der Chemie und Physik hinausgreifen und erst durch die neueste Entwick-

lung dieser Disziplinen ihrer Lösung nähergebracht sind. — Wir haben uns bisher die chemischen Reaktionen als bloße Umlagerungen der Atome vorgestellt, wobei dann infolge irgend welcher zwischen diesen herrschenden Kräfte Energien umgesetzt werden. In der Spektralanalyse jedoch, wie in den anderen photochemischen Erscheinungen, ebenso aber auch in der elektrolytischen Dissoziation treten uns Wirkungen entgegen, deren innere Gründe offenbar innerhalb der Atome selbst zu suchen sind. Warum trennen sich Na und Cl so, daß das Na die positive elektrische Ladung  $+e$ , Cl die Ladung  $-e$  mit bekommt? Was für ein merkwürdiges Etwas ist überhaupt dies  $e$ ? Ferner: Warum sendet Na-Dampf gerade jenes gelbe Licht aus? Warum absorbiert Chlorophyll gerade diese und jene ganz bestimmten, langwelligen Strahlen usw.? — Die ev. Lösung aller dieser Fragen führt uns einen großen Schritt weiter zu den letzten Gründen der physikalisch-chemischen Erscheinungen. Es muß ja doch schließlich auch das periodische System der Elemente irgend einen inneren Grund und Zusammenhang haben, es muß ferner einen Grund haben, warum dieses Element so, jenes so beschaffen ist, warum gerade H und O sich leicht, Fl und O sich gar nicht verbinden usw. usw. Alles dies, was die spezielle Chemie ja zunächst bloß als Tatsachen registriert, und worin sie ein gewisses System, gewisse allgemeine Gesetze entdeckt, ohne doch deren Grund angeben zu können, gibt dem unersättlich forschenden Menschengeist die Frage nach dem Warum auf. —

Wir dürfen heute sagen, daß die Lösung auch dieser Fragen in erreichbare Nähe gerückt erscheint, wenn sie auch noch keineswegs erreicht ist. Auf unsere gesamte bisherige Physik und Chemie ist in unseren Tagen ein neues Stockwerk aufgesetzt worden, in dem vielleicht schon das ganze Gebäude seinen krönenden Abschluß zu finden verspricht. (32.) Hier läuft nun freilich beides — Physik und Chemie — un trennbar zusammen, und man kann das Neue nicht völlig verstehen, ohne das Alte aus beiden Gebieten vorauszusetzen. Nichts destoweniger wollen wir versuchen, uns hier möglichst an die chemische Seite der Sache zu halten.

**47. Radioaktivität.** (17. 18.) Die Geschichte der Entdeckung der „radioaktiven“ Substanzen durch Becquerel und die Curies mag hier als in groben Umrissen bekannt vorausgesetzt werden. Radioaktiv heißt eine jede Substanz, welche folgende Eigenschaften besitzt: Sie entsendet dauernd ohne äußere Energiequelle Strahlung, welche auf die photographische

Platte wirkt, die Luft elektrisch leitend macht, also ein Elektroskop zur Entladung bringt, und gewisse andere Substanzen zur Fluoreszenz (Lichtaussendung) erregt. Die radioaktive Substanz selbst verwandelt sich dabei rascher oder langsamer in andere Stoffe, die im allgemeinen abermals radioaktiv sind usw., bis ein stabiles, nicht mehr radioaktives Endprodukt erreicht ist. Diese Verwandlung bildet die Energiequelle der radioaktiven Strahlung, also auch die Ursache dafür, daß die radioaktive Substanz dauernd wärmer ist als ihre Umgebung.

Die Radioaktivität ist eine Eigenschaft gewisser Elemente, welche diesen völlig unbeeinflußbar von uns zu kommt und ihnen auch in ihren chemischen Verbindungen ungeschwächt erhalten bleibt. Das wichtigste derselben ist das von S. Curie entdeckte Radium ( $Ra = 222,5$ ), ein dem Barium chemisch überaus ähnliches und dementsprechend in der zweiten Kolonne des periodischen Systems unter die „Erdalkalimetalle“ einzureihendes Element. Vor kurzem wurde es von Debierne auch in freiem Zustande hergestellt, benutzt wird jedoch meist das Bromid  $RaBr_2$ . Die bei dem radioaktiven Prozeß abgegebenen Energiebeträge sind ganz enorm, sie lassen die Wärmetonungen aller chemischen Reaktionen weit hinter sich. Während die Vereinigung von 1 g H mit 8 g O zu Wasser 29000 cal liefert, ist 1 g Ra imstande, im ganzen etwa 3 Milliarden cal (!) zu entwickeln.

Die Strahlung radioaktiver Elemente kann von dreierlei Art sein. Man unterscheidet  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen, welche sich durch ihr Verhalten gegen ein Magnetfeld leicht voneinander unterscheiden und trennen lassen. Dieses lenkt nämlich die  $\alpha$ -Strahlen schwach nach einer Seite, die  $\beta$ -Strahlen stark nach der anderen Seite und die  $\gamma$ -Strahlen gar nicht ab. (Fig. 23, die magnetischen Kraftlinien sind dabei von vorn nach hinten senkrecht zur Zeichnung gerichtet zu denken). — Die physikalische Untersuchung hat ergeben, daß die  $\gamma$ -Strahlen mit den Röntgenstrahlen wesensgleich, wie diese also Lichtwellen sehr kleiner Wellenlänge sind. — Hingegen sind die  $\alpha$ -Strahlen und die  $\beta$ -Strahlen mit großen Geschwindigkeiten ausgekleiderte, elektrisch geladene „Korpuskeln“ und zwar die  $\alpha$ -Strahlen, (ebenso wie die „Kanal-“ und „Anodenstrahlen“ der Geißlerschen Röhren), mit positiver Ladung, die  $\beta$ -Strahlen, (wie die Kathodenstrahlen der Entladungsrohren), mit

Fig. 23.  
Einwirkung  
eines Mag-  
netfeldes auf  
die Radium-  
strahlung.



negativer Ladung. — Durch die klassischen Untersuchungen von Ramsay, Rutherford und Soddy einerseits, Kaufmann, Abraham, Thomson u. a. andererseits wurde erwiesen, daß die  $\alpha$ -Teilchen positive, zweiwertige Heliumionen ( $He^{++}$ ) sind, während die  $\beta$ -Teilchen, wie die analogen Kathodenstrahlteilchen, freie negative Elektronen ( $-e$ ) sind. —

Auf Grund dieser Entdeckungen läßt sich die Folgerung nicht umgehen, daß wenigstens die radioaktiven „Elemente“ diese Bezeichnung nicht mehr in dem Sinne eines absolut unwandelbaren Urstoffes verdienen; das Wort „Element“ muß vielmehr fortan so gebraucht werden, daß es diejenigen letzten Bestandteile bezeichnet, auf die man durch die gewöhnlichen analytisch-chemischen Trennungsverfahren kommt, und die in ihrer Gesamtheit das periodische System bilden. Analoges gilt dann für das Wort „Atom“. Nach der zuerst von Rutherford ausgesprochenen, heute allgemein anerkannten Atomzerfallstheorie besteht der radioaktive Prozeß darin, daß das radioaktive Atom in gewisse Unterteile freiwillig zerfällt, wobei dann  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Teilchen ausgeschleudert und ev. auch Lichtwellen ( $\gamma$ -Strahlen) emittiert werden. Es hinterbleibt dann stets ein größerer Rest. Das ist beim Ra-Atom das Atom der sog. Radiumemanation, eines Gases, das nun selbst wiederum radioaktiv ist, dessen Atome also abermals zerfallen usw. Es gehört nach seinem Atomgewicht ( $Ra - He = 226,5 - 4 = 222,5$ ) in die Kolonne der Edelgase und teilt auch tatsächlich deren Eigenschaften. Neuerdings ist es auch verflüssigt worden. Im weiteren Verfolg dieser Untersuchungen ergab sich, daß alle radioaktiven Elemente sich in drei große

**48. Umwandlungsreihen** einordnen lassen. Das Radium selbst ist auch nur eine Durchgangsstufe. Der Ausgangspunkt dieser ganzen Reihe ist das altebekannte Element Uran. Neben der Uran-Radiumreihe, die sich übrigens wahrscheinlich beim „Radium C“ gabelt, ist die Thoriumreihe und die (Uran-) Aktiniumreihe bekannt. Alle drei unterliegen jedoch noch fortdauernden Verbesserungen, da man noch immer wieder Zwischenglieder entdeckt und so eine bisher für direkt gehaltene Umwandlung als eine indirekte erkennt. Charakterisiert sind sämtliche Radioelemente vor allem durch die Geschwindigkeit, mit der sie sich in das nächstfolgende Glied der Reihe umwandeln. Für sämtliche Umwandlungen gilt das Gesetz, daß die pro Zeiteinheit umgewandelte Menge, (die Umwandlungsgeschwindigkeit), ein ganz bestimmter Bruchteil der

gerade noch vorhandenen Menge ist. Dieser Bruchteil ist jedoch bei den einzelnen Elementen sehr verschieden groß. Um eine anschauliche Angabe darüber zu machen, wird meist die sog. Halbwertkonstante, angeführt, d. h. die Zeit in der gerade die Hälfte der vorhandenen Menge zerfällt. Diese Zeit beträgt z. B. bei Ra 1750 Jahre, bei Ra Em 3,85 Tage, in anderen Fällen aber auch Millionen von Jahren oder Millionstel Sekunden (s. d. Tabelle). — Es hat sich ferner herausgestellt, daß höchstwahrscheinlich bei jeder Umwandlung eines radioaktiven Atoms entweder nur ein  $\alpha$ -Teilchen oder nur ein  $\beta$ -Teilchen, (daneben ev.  $\gamma$ -Strahlen) ausgesandt wird. Daß das Ra selbst scheinbar gleichzeitig alle drei Strahlen aussendet, erklärt sich durch die unvermeidliche Anwesenheit seiner Umwandlungsprodukte. Wie man trotz dieser (natürlich in allen Fällen bestehenden) Schwierigkeiten den wirklichen Sachverhalt ermittelt hat, kann hier nicht dargelegt werden. Es muß genügen zu bemerken, daß man mittels äußerst empfindlicher Elektroskope die durch die radioaktive Substanz hervorgerufene Leitfähigkeit der Luft quantitativ mit ganz hervorragender Genauigkeit messen kann. Diese kommt dadurch zustande, daß die  $\alpha$ -Teilchen oder  $\beta$ -Teilchen (und die  $\gamma$ -Strahlen) auf ihrem Wege die Luftpoleküle „ionisieren“ (s. S. 84 u. S. 89). Auf Grund derartiger Messungen gelingt die Unterscheidung und Trennung selbst solcher winziger Mengen radioaktiver Substanzen, welche für alle gewöhnlichen chemisch-physischen Methoden, selbst die Spektralanalyse, völlig unsaßbar sind. Die Empfindlichkeit dieser Methode übertrifft die spektralanalytische noch um das Tausendfache. Die folgende Tabelle gibt die Umwandlungsreihe des Urans (die Seitenlinie von Ra C<sub>1</sub> an ist fortgelassen).

Element:	Uran <sub>1</sub>	Ur X <sub>1</sub>	Ur X <sub>2</sub>	Ur <sub>2</sub>	Ionium	Ra	Ra Em
Strahlung:	$\alpha$	$\beta$	$\beta$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$
Atomgewicht							
abgerundet:	238	(234)	(234)	(234)	(230)	226	222
Halbwert-							
zeit:	$5 \cdot 10^9$ J.	24,6 Tg.	1,17 Min.	$2 \cdot 10^6$ J.	$2 \cdot 10^6$ J.	1750 J.	3,85 Tg.
Element:	Ra A	Ra B	Ra C <sub>1</sub> $\xrightarrow{\nearrow}$ Ra C'	Ra D	Ra E	Ra F	Ra G
Strahlung:	$\alpha$	$\beta$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\beta$	$\alpha$
Atomgewicht							
abgerundet:	(218)	(214)	(214)	(214)	(210)	(210)	(206)
Halbwert-							
zeit:	3 Min.	26,8 Min.	19,5 Min.	$10^{-6}$ Sek.	16 J.	5 Tg.	136 Tg.

Wohin aber nun mit allen diesen neuen (im ganzen schon an 40) Elementen im periodischen System? Und was bedeutet es, daß die nach  $\beta$ -Umwandlungen entstehenden, doch offenbar von den früheren verschiedenen Elemente doch noch das gleiche Atomgewicht haben, (da ja ein  $\beta$ -Teilchen ein massenloses „Elektron“ ist)? Diese Fragen finden eine überraschende Lösung durch die Einführung des von Soddy und Fajans geschaffenen Begriffs der

**49. Isotope Elemente.** Den Ausgangspunkt dieser Gedankentreihe bildet die von Boltwood (1907) nachgewiesene Tatsache, daß alle Uranmineralien Blei enthalten in einem Prozentgehalt, der bei gleichem geologischen Alter dem Urangehalt proportional ist, jedoch mit wachsendem geologischen Alter steigt. Da nun das nach 5  $\alpha$ - und 4  $\beta$ -Umwandlungen aus Radiumföhlich entstehende, nicht mehr radioaktive RaG ein Atomgewicht von  $226,5 - 5 \cdot 4 = 206,5$  hat, welches nahe dem des Bleis (207,2) liegt, so lag die Vermutung nahe, daß RaG mit Blei identisch sein könnte, wodurch dann natürlich der Bleigehalt der Uranmineralien erklärt wäre. (Ist die Hypothese richtig, so kann man auch aus dem Gehalt an Blei und der bekannten Umwandlungsgeschwindigkeit des Urans u. s. w. einen Schluß auf das absolute geologische Alter ziehen.) Die Schwierigkeit bei dieser Auffassungsweise liegt darin, daß die Differenz zwischen dem aus der Umwandlungsreihe berechneten und dem beobachteten Atomgewicht für RaG bzw. Pb doch größer als die Versuchfehler ist. Die Auflärung ergab sich durch die weitere Beobachtung, daß nach einer ganzen Reihe anderer Radioelemente, so z. B. RaB, RaD, Thorium B, Alt B u. a. dem Blei in ihrem chemischen Verhalten völlig gleichen, ja daß es sogar spektroskopisch nicht möglich ist, diese Elemente voneinander und vom Blei zu unterscheiden. Sie unterscheiden sich eben nur durch ihr radioaktives Verhalten. Dabei sind jedoch ihre aus den Umwandlungen berechneten Atomgewichte ziemlich stark verschieden (zwischen 206,5 und 214). Soddy und Fajans stellten nun diese ganze Gruppe von Elementen an dieselbe Stelle des periodischen Systems — daher der Name „isotope“ Elemente, von *topos* = Ort — und ebenso in den entsprechenden Fällen anderer derartiger „Plejaden“ von Elementen, wie man auch *wohl* sagt. Führt man dies für alle Radioelemente durch, so gelingt es tatsächlich nicht nur, sämtliche Elemente im periodischen System auf diese Weise unterzubringen, sondern es zeigt sich dann auch die Gültigkeit folgender allgemeinen Regel:

Jede  $\alpha$ -Umwandlung setzt das Element um 2 Kolonnen im System niedriger, jede  $\beta$ -Umwandlung um eine Kolonne heraus (Soddy-Hajans Verschiebungsgesetz). Eine experimentelle Bestätigung des Ganzen wurde schließlich durch die Arbeiten von Königsmüller und Horowitz (1914) erbracht, welche zeigten, daß das aus besonders reinen Uranmineralien gewonnene Blei tatsächlich ein mit dem theoretischen Atomgewicht für RaG (206,5) übereinstimmendes, bedeutend niedrigeres Atomgewicht hat, als das gewöhnliche Blei, also wirklich mit diesem nicht identisch, sondern isotop ist. Man kann deshalb vermuten, daß das gewöhnliche Blei vielleicht ein (chemisch untrennbares) Gemisch von RaG mit anderen inaktiven Endprodukten höheren Atomgewichts (Thorium D<sub>2</sub>?) ist. Wie es also nur durch  $\beta$ -Umwandlung getrennte, völlig voneinander verschiedene Elemente gleichen Atomgewichts (z. B. RaD, E und F) gibt, so gibt es auch chemisch und spektroskopisch völlig gleiche Elemente verschiedenen Atomgewichts (§. d. Tab. auf S. 21).

**50. Der Bau des Atoms.** Die hier kurz angedeuteten und dazu eine Reihe anderer Tatsachengruppen, vor allem das Verhalten der Stoffe hinsichtlich der Absorption und Emission der Röntgenstrahlen u. a. m., haben neuerdings zur Konstruktion von z. T. schon ziemlich eingehenden Bildern über das Atominnere geführt, welche nicht nur diese Tatsachen, sondern auch eine große Menge anderer physikalisch-chemischer Erscheinungen einleuchtend, z. T. auch quantitativ genau, erklären. Man nennt diese Vorstellungen, welche u. a. von J. J. Thomson, Nagaoka, Rutherford und vor allem Bohr entwickelt sind, meist Atommodelle, doch ist für manches davon, vor allem das Bohrsche Modell, wohl schon eher der Name Hypothese gerechtfertigt. Wir hätten uns danach das Atom vorzustellen als eine Art von Planetensystem mit einer positiven Kernladung und einer mehr oder minder großen Zahl von „Elektronenringen“, von denen jeder einzelne wieder eine wechselnde Zahl von Elektronen enthält, so jedoch daß alle zusammen eine negative Ladung repräsentieren, welche der positiven Kernladung gleich ist. Die Elektronen sind um so leichter abtrennbar, je weiter nach außen sie liegen, die des äußersten Ringes sind die sog. Valenzelektronen, welche in erster Linie die Wertigkeit, wie das chemische Verhalten des betr. Atoms überhaupt, bedingen. Sie sind gleichzeitig die Aussender der gewöhnlichen Spektrallinien des betr. Elements. Es ist Bohr sogar gelungen, den Bau des Wasserstoffspektrums, (die sog. Balmer'sche Serie)



Fig. 24. Bahnen der  $\alpha$ -Teilchen eines Radiumpräparats (nach Wilson).

(7) quantitativ genau auf diese Weise zu erklären. Vor allem aber ergibt sich bei Untersuchung der nach dieser Auffassung möglichen Anordnung ganz deutlich das periodische System wenigstens in den ersten Zeilen. (Die komplizierteren Modelle der höheren Elemente bieten noch zu viele rechnerische Schwierigkeiten.)

Wie dem aber nun auch sein möge, ob dieses oder ein anderes der heutigen Modelle allmählich zum Range einer vollgültigen wissenschaftlichen Lehre emporsteigen wird, oder ob noch ganz neue Auffassungen an ihre Stelle gesetzt werden müssen, ehe wir sagen dürfen, daß uns die fraglichen Vorgänge der Lichtemission, des chemischen Verhaltens, der Radioaktivität usw. völlig aus einem einheitlichen Tatbestand erklärt erscheinen, das steht jedenfalls schon heute fest, daß wenigstens an der Existenz der Atome und Elektronen selber nicht mehr zu zweifeln möglich ist. Dafür liefern gerade die Tatsachen der Radioaktivität so schlagende und zugleich anschauliche Beweisgründe, wie man sie früher kaum für möglich gehalten hätte. Nachdem es schon Regener und Rutherford-Geiger gelungen war, Wirkungen eines einzelnen  $\alpha$ -Teilchens gesondert zu beobachten und so die Zahl der ausgesandten  $\alpha$ -Teilchen direkter Zählung zugänglich zu machen, (wodurch natürlich  $e$  und  $N$  bestimmbar werden), gelang es C. T. R. Wilson sogar, die Bahnen dieser Teilchen, wie auch der  $\beta$ -Teilchen (Elektronen), photographisch zu fixieren (Fig. 24). Die Methode besteht darin, daß längs

der Bahn eines solchen Teilchens die Luft ionisiert wird, und daß diese Ionen ihrerseits als Kondensationskerne für Wasserdampf dienen. Was man photographiert, sind natürlich nur die so entstandenen Wassertröpfchen. Überblicken wir den Weg von Dalton bis hierhin, so dürfen wir mit Fug und Recht sagen, die physische und chemische Wissenschaft haben in etwa 100 Jahren das Problem wirklich gelöst, das fast 2000 Jahre lang alle spekulativen Köpfe von Empedokles und Demokrit an beschäftigt hat. — hinter diesem gelösten Problem aber steht so gleich das neue. Die Atome existieren — ohne Zweifel. Allein was ist ein Atom? Jedenfalls ein sehr verwickeltes Ding. Nach Bohr enthält beispielsweise ein Cl-Atom einen positiven Kern von der Ladung 17 (die des H-Kernes = 1 gesetzt), dazu 4 Elektronenringe mit bzw. 8, 4, 4, 1 Elektronen (das eine äußerste ist das „Valenzelektron“). Alle diese Elektronen bewegen sich mit ungeheuren Geschwindigkeiten, ähnlich wie ein ganzes Sonnensystem im kleinen. Wie weit läßt dieses Bild die Vorstellungen früherer Jahrzehnte hinter sich, als man in den (damals noch hypothetischen) Atomen schon die letzten „unteilbaren“ Bausteine der Materie im Geiste erfaßt zu haben glaubte! Auch der alte Traum der Alchymisten, die Umwandlung eines Elementes in ein anderes, erscheint so schließlich nicht mehr ganz undenkbar. Vorläufig freilich ist davon noch gar keine Rede. Denn diese Umwandlung setzt eine Veränderung der Kernladung voraus, wie wir sie bisher nur bei den radioaktiven Prozessen kennen, diese aber sind unserer Willkür bislang völlig entzogen gewesen. Es bleibt also der Zukunft noch genug zu forschen und entdecken übrig. Der glänzende Erfolg der bisherigen Forschungen aber gibt uns die Gewähr, daß wir auch die neuen Probleme einmal bewältigen werden, ob um den Preis, daß dahinter abermals neue auftauchen usw. in infinitum, oder ob wir so schließlich einmal ans Ende des Forschens kommen, das bleibe hier dahingestellt. (32.) Was die Chemie an allgemeinem Material bisher dazu beigesteuert hat, haben wir hier versucht in großen Zügen uns zu vergegenwärtigen.



## Namen- und Sachregister.

- |   |                                    |   |
|---|------------------------------------|---|
| <b>A</b> braham 100                       | Bewegungsenergie 29, 62            | Dyn 28  |
| Absol. Temperatur 31                      | Bildungswärme 70, 87               | Dynamit, chem. 52                             |
| Äquimolekular 17, 49                      | Blattgrün 97                       | Edelgase 6, 17, 35, 74, 100                   |
| Affinität 53                              | Blei 102                           | Ehrenhaft 89                                  |
| Akkumulator 90                            | Bohr 103                           | Einatomige Gase 17, 35, 74, 75                |
| Altinumreihe 100                          | Boltwood 102                       | Einstein 52                                   |
| Alaune 44                                 | Boltzmann 75                       | Elektrischer Strom 77                         |
| Alkalien 23                               | Boyles Gesetz 30                   | Elektrochemie, Elektrolyse 77, 80             |
| Alkalimetalle 20, 94                      | Braais 41                          | Elektronen 89, 94, 100                        |
| Ammoniak, Ammonium 9, 25, 57, 60          | Brown'sche Bewegung 26, 52         | Elementarquantum 85                           |
| Ampere 79                                 | $\beta$ -Strahlen 99               | Elemente 5, 6, 18, 20, 93, 100 Tabelle 14, 21 |
| Amontons 30                               | Bunsen 93                          | — galvanische 78, 89                          |
| Andrews 38                                | Tailletet 39                       | Emission des Lichts 92                        |
| Anisotrop 41                              | Carnot 68                          | Empedokles 11                                 |
| Anion, Anode 81, 85, 92, 99               | Le Chatelier 56                    | Emulsion 46, 51                               |
| Arbeit 29, 62, 73                         | Chemilumineszenz 95                | Endotherm 70                                  |
| Arrhenius 84, 85                          | Clausius 25, 68, 84                | Energie, — gesetz 29, 62, 79, 99              |
| Affimation 94                             | $\gamma$ -Strahlen 99              | Entropie 67                                   |
| $\alpha$ -Strahlen 99                     | Curie 98                           | Enzyme 60                                     |
| Atome 11, 36, 97, 100, 103, 104           | Dalton 8, 10, 11, 105              | Erg 64  |
| — gewicht 12, Tabelle 14, 21              | Dampf, Dampfdruck 37, 50, 68       | Erhaltungsgesetze 4, 63                       |
| — wärme 75                                | Davy 80                            | Erotherm 70                                   |
| Avogadro, — s̄he Regel, 8, 13, 16, 35, 49 | Debierne 99                        | Explosion 71                                  |
| — s̄he Konstante f. Loschmidt             | Demofrit 11                        |   |
| Balmersche Serie 103                      | Destillation 37                    | <b>F</b> ajans 102                            |
| Basen 23, 81                              | Detonation 72                      | Faraday 38, 80, 82, 83, 88                    |
| Beckhold 51                               | Dichtigkeit 28                     | Fermente 60                                   |
| Becquerel 98                              | Diffusion 26                       | Feste Körper 40                               |
| Bernouilli 25                             | Dispersitätsgrad 47                | Fixieren 96                                   |
| Berthelot 72                              | Dissociation, elektrolytische 84   | Flüssigkeiten 36                              |
| Berzelius 20                              | Döbereiner 20, 59                  | Galvanischer Strom 78, 79                     |
| Beschleunigung 27                         | Druck 29, 37, — osmotischer 48, 68 |   |
|   | Dulong-Petit 75                    |   |

- Gasdruck 27, 29, 30  
 Gasgesetz 30  
 Gastheorie, kinetische 27,  
 32, 73  
 Gasvolumina 8  
 Gay Lussac 8, 9, 30, 31  
 Geiger 104  
 Gefrierpunkt 40, 50  
 Geschwindigkeit 27  
 — der Molekül 35  
 — der Reaktionen 54  
 Gewichtsverhältnisse 5, 9  
 Gibbs 44, 46  
 Gleichgewicht, chemisches  
 55  
 Grammäquivalent,  
 —atom, —molekül 13, 84  
 Guldberg 55  
 Haber 60  
 Halogene 18  
 Hauptfänge 64, 67  
 Hauß 41  
 Helium 6, 17, 32, 36, 39,  
 74, 75  
 Helmholz 64, 84, 85  
 Herz 91  
 Heß 67  
 van't Hoff 46, 49, 53,  
 68, 84  
 Hönggischmidt 103  
 Horovitz 103  
 Hungens 30, 91  
 Hydrolyse 60, 68  
 Hydroxygruppe 23, 82  
 Ideale Gase 32, 36  
 Impulsfaß 29  
 Ionen, Ionentheorie 84,  
 89, 101, 105  
 Joule 64, 65, 80  
 Isomorph 43  
 Isotonisch 49  
 Isotope Elemente 102  
 Isotrop 41  
 Kalorie 65  
 Kalorimeter 69  
 Kamerlingh Onnes 39
- Kanalstrahlen 92, 99  
 Katalyse 58, 88, 95  
 Kathode, Kation 81, 85  
 Kathodenstrahlen 92, 99  
 Kéfule 19  
 Kinetische Energie 29, 63  
 — Theorie 25, 52, 73  
 Kirchhoff 93  
 Kohlrausch 85  
 Kolloide 47, 51  
 Konstitutionsformeln 19  
 Konzentration 47  
 Kraft 28  
 Kristalle 40, 44  
 Kritische Temperatur usw.  
 38  
 Krönig 25
- Laue 42  
 Laugen 23, 81  
 Leistung 64  
 Leitfähigkeit 80, 85  
 Licht 91 ff.  
 Linde 39  
 Lösungsmittelse Zahl 35,  
 52, 88, 104  
 Löslichkeit, Lösungen 46  
 Lösungswärme 70
- Masse 28  
 Massenwirkung 54  
 Mayer 63, 65  
 Maxwell 35, 91  
 Mechanisches Wärme-  
 äquivalent 65  
 Mendelejeff 20  
 Mengenverhältnisse 7  
 Metalle 6  
 Metastabil 45  
 Meterkilogramm 64  
 Meier, Lothar 20  
 Millikan 89  
 Mol, Molvolumen 13, 17,  
 36, 49  
 Moleküle 11, 12, 16, 17,  
 25, 32, 36, 49 ff., 73 ff.,  
 104
- Nagaoka 103  
 Nahrungsmittel 71  
 Natterer 38  
 Nernst 69, 89, L. V.  
 Neutralisation 24, 71, 87  
 Nichtmetalle 6
- Ohmsches Gesetz 80, 86  
 Olszewski 39  
 Organische Chemie 19  
 Osmotischer Druck 48, 68  
 Ostwald, Wilhelm 45,  
 69, 85, L. V.  
 Ostwald, Wolfgang  
 52, L. V.
- Pendel 62  
 Periodisches System 20  
 Perpetuum mobile 67  
 Perrin 52 L. V.  
 Petit 70  
 Pfeffer 49  
 Phasenänderungen 44,  
 66, 95  
 Phosphor 44, 95  
 Photochemie 91  
 Photographie 95  
 Pictet 39  
 Platin 58  
 Potentielle Energie 62  
 Potential 77  
 Proportionen, Konstante 7  
 — multiple 10  
 Punktgitter 41
- Radium, Radioaktivität  
 98  
 Ramsay 20  
 Reaktionen 1, 52  
 Reaktionsdiagramm 56  
 —geschwindigkeit 54  
 —wärme 5, 66, 69, 71, 87  
 Regener 89, 104  
 Richard 75  
 Richter 8  
 Ritter 80  
 Röntgenstrahlen 42, 92,  
 99, 103

- |  |  |   |
|--|--|---|
| Rutherford 89, 100,<br>103, 104        | Suspensionen 46, 51<br>Svedberg 51, 52 £. V.<br>Symmetrie 42                 | Verflüssigung der Gase 11<br>Voigt 42<br>Volt 79<br>Volta 80<br>Volumenverhältnisse 8 |
| Salze, Salzbildung 24,<br>71, 81, 87   | Temperatur 31, 65<br>Thermodynamik 69<br>Thomson, J. 89, 100,<br>103         | Waage 55<br>van der Waals 35,   |
| Salzsäure 8, 18, 23, 97                | Thoriumreihe 100<br>Torricelli 29<br>Trägheitsgesetz 28                      | Wärmeäquivalent 65<br>Wärmemenge 65<br>—tönung 4, 69, 72, 99                          |
| Säuren 23, 81                          | Ultrafiltration 51<br>Ultramikroskop 51                                      | Wasser, Wasserdampf 8,<br>24, 37, 44, 47, 56, 59, 82                                  |
| Schmelzpunkt 40                        | Ultrarot, Ultraviolett 92<br>Umkehrbarkeit der Reak-<br>tionen 4, 53, 57, 88 | Wasserstoff 10, 12, 17, 18,<br>23, 39, 53, 103  |
| Schönsließ 41, £. V.                   | Unterkühlung 45<br>Uran, Uranreihe 60, 100                                   | Watt 64   |
| Schwefeleisen 4                        | Valenz 18, 22, 103, 105<br>Verbindung chemische 4                            | Wellenlänge 91  |
| Seddig 26, 52                          | —sgewicht 10<br>Verbrennungswärme 71   | Wenzel 8  |
| Sieden, Siedepunkt 36,<br>45, 50       | Verdampfen, Verdunsten<br>36   | Werner 20 £. V.   |
| Smoluchowski 52                        |  | Widerstand 80   |
| Sod 100, 102                           |  | Wilson 104  |
| Sohndé 41                              |  | Young 91  |
| Spannung, elektr. 78                   |  | Zerlegung 4   |
| Spektrum, Spektralan-<br>alyse 91      |  | Zinnpest 45   |
| Spezifisches Gewicht der<br>Gase 9, 15 |  |   |
| Spezif. Wärme 72                       |  |   |
| Sprengstoffe 71                        |  |   |
| Stoffwechsel 60                        |  |   |
| Stoßgesetze 30                         |  |   |
| Strom, Stromstärke usw. 79             |  |   |



# Aus Natur und Geisteswelt

Sammlung wissenschaftlich-gemeinverständlicher  
Darstellungen aus allen Gebieten des Wissens

Jeder Band ist  
einzelne käuflich

Gehestet M. 1.20,  
gebunden M. 1.50

Verlag B. G. Teubner

in Leipzig und Berlin

Verzeichnis der bisher erschienenen Bände innerhalb der Wissenschaften alphabetisch geordnet  
Werke, die mehrere Bände umfassen, auch in einem Band gebunden erhältlich

## I. Religion und Philosophie.

Atheismus. Von Prof. Dr. R. Hamann. (Bd. 345.)

Aufgaben u. Ziele d. Menschenlebens. Von Prof. Dr. F. U n o l d . 4. Aufl. (Bd. 12.)

Bergson, Henri, der Philosoph moderner

Nelio. Von Pfarrer Dr. C. Ott. (Bd. 480.)

Berkeley siehe Locke, Berkeley, Hume.

Buddhas Leben und Lehre. Von weil.

Prof. Dr. R. B i s c h e l . 3. Aufl. von Prof.

Dr. H. B ü d e r s . Mit 1 Taf. (Bd. 109.)

Calvin, Johann. Von Pfarrer Dr. G. S o -

d e u t . Mit 1 Bildnis. (Bd. 247.)

Christentum. Aus der Werdezeit des Chr.

V. Prof. Dr. J. G e f f d e n . 2. A. (Bd. 34.)

— Christentum und Weltgeschichte seit der

Reformation. Von Prof. Dr. Dr. K.

Sell. 2 Bde. (Bd. 297. 298.)

— siehe Jesus, Moskif im Christentum.

Ethik. Grundzüge der E. Von E. Went-

scher. (Bd. 397.)

— s. a. Ausg. u. Ziele, Sexualethik, littl.

Lebensanschauungen, Willensfreiheit.

Freimaurerei. Die. Anschauungswelt u.

Geschichte. Von weil. Geh. Rat Dr. L.

Keller. (Bd. 463.)

Griechische Religion siehe Religion.

Handschriftenbeurteilung. Die. Eine Ein-

führung in die Phiol. d. Handschrift.

Von Prof. Dr. G. Schneide m ü h l .

Mit 51 Handschriftennachbild. (Bd. 514.)

Heidentum siehe Moskif.

Hellenistische Religion siehe Religion.

Hume siehe Locke, Berkeley, Hume.

Hypnotismus und Suggestion. Von Dr.

E. Trönnner. 2. Aufl. (Bd. 199.)

Iesuiten. Die. Eine histor. Skizze. Von

Prof. Dr. H. B o e h m e r . 3. Aufl. (Bd. 49.)

Jesus. Wahrheit und Dichtung im Leben

Jesus. V. Pfarrer Dr. Dr. B. Mehlhorn.

2. Aufl. (Bd. 137.)

— Die Gleichnisse Jesu. Von Prof. Dr.

Lic. D. h. Weinel. 3. Aufl. (Bd. 46.)

Islam siehe Religion.

Judaistische Religion siehe Religion.

Kant, Immanuel. Darstellung und Wür-

digung. V. weil. Prof. Dr. O. Külp e.

4. Aufl. Von Prof. Dr. A. Messier.

(Bd. 146.)

Kirche s. Staat u. Kirche.

Kriminallpsychologie s. Phiol. d. Ver-  
brechers, Handschriftenbeurteilung.

Lebensanschauungen s. Sittl. L.

Lode, Berleben, Hume. Die großen engl.

Philos. V. Oberlehrer Dr. B. Thor-  
meyer. (Bd. 481.)

Luther im Lichte der neueren Forschung.  
Ein krit. Bericht. Von Prof. Dr. H. B o e b-

m e r . 3. Aufl. Mit 2 Bildn. (Bd. 113.)

— Martin L. u. d. deutsche Reformation.  
Von Prof. Dr. W. Köhler. M. 1 Bildn.

— s. auch von L. zu Bismarck Abt. IV.

Mechanik d. Geisteslebens. Die. V. Geh.

Medizinalrat Direktor Prof. Dr. M.

W e r t o r n . 3. A. Mit 18 Fig. (Bd. 200.)

Mission, Die evangelische. Von Pastor S.

Baudert. (Bd. 406.)

Mystik im Heidentum und Christentum. Von

Prof. Dr. E. Lehmann. (Bd. 217.)

Mythologie, Germanische. Von Prof. Dr.

F. v. Negelein. 2. Aufl. (Bd. 95.)

Naturphilosophie, Die moderne. V. Priv-

Doz. Dr. F. M. Ber wen e n . (Bd. 491.)

Palästina und seine Geschichte. Von weil.

Prof. Dr. H. Irh. v. Soden. 3. Aufl.

M. 2 Kart., 1 Plan u. 6 Ansicht. (Bd. 6.)

— V. u. i. Kultur in 5 Jahrtaus. V. Oberl.

Dr. B. Thomesen. M. 36 Abb. (Bd. 260.)

Paulus, Der Apostel, u. sein Werk. Von

Prof. Dr. E. B ü s c h e r . (Bd. 309.)

Philosophie, Die. Von Realschuldirekt. H.

R i c h e l e t . 2. Aufl. (Bd. 186.)

— Einführung in die Ph. Von Prof.

Dr. R. Richter. 3. Aufl. von Dr. M.

B r a h n . (Bd. 155.)

— Führende Denker. Geschichtl. Einleit.

in die Philosophie. Von Prof. Dr. F.

Cohn. 3. Aufl. Mit Bildn. (Bd. 176.)

— Religion und Ph. im alten Orient. Von

Prof. Dr. E. v. A s t e r . (Bd. 521.)

— Die Ph. d. Gegenw. in Deutschland. V.

wl. Prof. Dr. O. Külp e. 6. Aufl. (Bd. 41.)

— Philosophisches Wörterbuch. V. Ober-

lehrer Dr. B. Thor meyer. (Bd. 520.)

— s. a. Ethik, Naturphilos., Weltansch.

- Psychologie.** Einführ. I. d. Prof. Dr. E. von Aster. Mit 4 Abb. (Bd. 492.)
- Psychologie d. Kindes. Prof. Dr. R. Gauß. 3. Aufl. Mit 18 Abb. (Bd. 213.)
- Psychologie d. Verbrechers. (Kriminalpsychol.) B. Strafanstaltsdir. Dr. med. B. Vollig. 2. Aufl. M. 5 Diagr. (Bd. 248.)
- Einführung in die experiment. Psychologie. Von Dr. N. Braunschäufen. Mit 17 Abbildungen im Text. (Bd. 186.)
- s. auch Handchristenbeurteilg., Hypnotismus u. Sugg. Mechanik d. Geistesleb., Seele d. Mensch., Veranlagung u. Vererb., Willensfreiheit; Pädagog. Abt. II. Reformation siehe Calvin, Luther.
- Religion.** Die Stellung der R. im Geistesleb. B. Lic. Dr. P. Kalweit. (Bd. 225.)
- Religi. u. Philosophie im alten Orient. Von Prof. Dr. E. von Aster. (Bd. 521.)
- Islam, Der. B. Prof. Dr. Gorodis. (Bd. 506.)
- Die Religion der Griechen. Von Prof. Dr. E. Samter. M. Bilderanh. (Bd. 457.)
- hellenistisch-röm. Religionsgesch. Von Hospredig. Lic. A. Jacoby. (Bd. 584.)
- Die Grundzüge der israel. Religionsgeschichte. Von weil. Prof. Dr. Fr. Siegfriedt. 2. Aufl. (Bd. 52.)
- Religion und Naturwissenschaft im Kampf und Frieden. Von Dr. A. Bannlücke. 2. Aufl. (Bd. 141.)
- Die relig. Strömungen der Gegenwart. Von Superintend. D. A. H. Braasch. 2. Aufl. (Bd. 66.)
- s. a. Bergson, Buddha, Calvin, Christentum, Luther.
- Rousseau. Von Prof. Dr. B. Hensel. 2. Aufl. Mit 1 Bildnis. (Bd. 180.)
- Schopenhauer. Von Realchuldirt. H. Niemert. 3. Aufl. Mit 1 Bildnis. (Bd. 81.)
- Seele des Menschen. Die. Von Geh. Rat Prof. Dr. J. Rehme. 4. Aufl. (Bd. 36.) — siehe auch Psychologie.
- Servilethilf.** Von Prof. Dr. H. E. Timmerding. (Bd. 592.)
- Sinne d. Mensch.** D. fünf. B. Prof. Dr. J. K. Kreibig. 2. U. M. 30 U. (Bd. 27.)
- Sittl. Lebensanschauungen d. Gegenw.** B. weil. Prof. Dr. O. Kirn. 3. Aufl. Von Prof. Dr. Stephan. (Bd. 177.) — siehe auch Ethik, Segualethik.
- Spencer, Herbert.** Von Dr. K. Schwarze. Mit 1 Bildnis. (Bd. 245.)
- Stadt und Kirche in ihrem gegenseitigen Verhältnis seit der Reformation. Von Pastor Dr. A. Pfannkuche. (Bd. 485.)
- Testament, Neues. Der Text d. N. T. nach seiner geschichtl. Entwickl. B. Div.-Biarr. A. Pott. Mit 8 Taf. (Bd. 134.)
- Theologie.** Einführung in die Theologie. Von Pastor M. Cornils. (Bd. 347.)
- Veranlagung u. Ererbung. Geistige. B. Dr. phil. et med. G. Sommer. (Bd. 512.)
- Weltanschauung, Griechische. Von Prof. Dr. M. Bubert. (Bd. 329.)
- Weltanschauungen, D. d. grob. Philosophen d. Neuzeit. B. weil. Prof. Dr. B. Busse. 6. Aufl., hrsg. v. Geh. Hofrat Prof. Dr. R. Falderberg. (Bd. 56.)
- siehe auch Philosophie.
- Weltentstehung. Entstehen d. W. u. d. Erde nach Sage u. Wissenschaft. Von Prof. Dr. M. B. Weinstein. 2. Aufl. (Bd. 223.)
- Weltuntergang. Untergang der Welt und der Erde nach Sage und Wissenschaft. B. Prof. Dr. M. B. Weinstein. (Bd. 470.)
- Willensfreiheit. Das Problem der W. Von Prof. Dr. G. F. Lipps. (Bd. 383.)
- La. Ethik, Mechan. d. Geistesleb., Psychol.

## II. Pädagogik und Bildungswesen.

- Amerikanisches Bildungswesen siehe Techn., Hochschulen, Universitäten, Volksschule. Berufswahl, Begabung u. Arbeitsleistung in ihren gegenseitigen Beziehungen. Von W. J. Nuttmann. M. 7 Abb. (Bd. 522.)
- Bildungsweisen, D. deutsche, in s. geschichtl. Entwicklung. B. weil. Prof. Dr. Fr. Paulsen. 3. Aufl. Von Prof. Dr. B. Münnich. M. Bildn. Paulsen. (Bd. 100.)
- s. auch Volkssbildungswesen.
- Deutsches Ringen u. Kraft u. Schönheit. Von Turninw. A. Möller. (Bd. 188.)
- Erziehung, G. zur Arbeit. Von Prof. Dr. G. Lehmann. (Bd. 459.)
- Moderne G. in Haus und Schule. Von J. Lews. 2. Aufl. (Bd. 159.)
- siehe auch Großstadtpädagogik.
- Fortbildungsschulwesen, Das deutsche. Von Dir. Dr. F. Schilling. (Bd. 256.)
- Grobel, Friedrich. Von Dr. Joh. Brüffer. Mit 1 Tafel. (Bd. 82.)
- Großstadtpädagog. B. J. Lews. (Bd. 327.)
- siehe Erzieh., Schullämpje d. Gegenw.
- Handchristenbeurteilung. Die. Eine Einführ. in die Psychol. der Handschrift. B. Prof. Dr. G. Schneidermühl. Mit 51 Handschriftenabbildungen. (Bd. 514.)
- Herbarius Leben und Leben. Von weil. Pastor Dr. O. Flügel. 2. Aufl. Mit 1 Bildnis Herbarius. (Bd. 164.)
- Hilfschulwesen, Dom. Von Nettor Dr. B. Maenel. (Bd. 73.)
- Hochschulen i. Techn., Hochschulen u. Univ. Jugendfürsorge. D. öffentl. B. Waisenhausdir. Dr. J. Peterlein. (Bd. 161, 162.)
- Jugendwslge. Von Fortbildungsschulreiter W. Wiemann. (Bd. 434.)
- Knabenhandarbeit. Die. In der heutigen Erziehung. B. Sem.-Dir. Dr. A. Pabst. Mit 21 Abb. u. Titelbild. (Bd. 140.)
- Lehrerbildung siehe Volksschule und Lehrerbildung der Ber. Staaten.
- Leibesübungen siehe Abt. V.
- Mädchen schule. D. höhere, in Deutschland. B. Oberlehrerin M. Martin. (Bd. 65.)

Mittelschule s. Volks- u. Mittelsch.

Pädagogik, Allgemeine. Von Prof. Dr. Th. Siegler. 4. Aufl. (Bd. 93.)

— Experimentalistische P. mit bes. Rücksicht auf die Erziehung durch die Tat. Von Dr. W. U. L. a. v. 2. Aufl. Mit 2 Abb. (Bd. 224.)

— s. Erzieh., Großstadtstädt. Handschriftenbeurteilung: Psichol., erg., Psich. d. Kindes, Beranlag. u. Vererb. Abt. I.

Schalozzi, Leben und Ideen. Von Geh.-Reg.-Rat Prof. Dr. P. Matorv. 2. Aufl. Mit Bildn. u. 1 Briefkasten. (Bd. 250.)

Rousseau. Von Prof. Dr. P. Hensel. 2. Aufl. Mit 1 Bildnis. (Bd. 180.)

Schule siehe Fortbildungs-, Hilfschulwesen, Techn. Hoch-, Mädch., Volkschule, Univ-

Schulhygiene. Von Prof. Dr. L. Burgerstein. 3. Aufl. M. 33 Taf. (Bd. 96.)

Schulkämpfe der Gegenwart. Von J. Lews. 2. Aufl. (Bd. 111.)

— siehe Erziehung, Großstadtstädt.

Schulwesen. Gesch. d. dtisch. Sch. V. Geh. Studientrat Ob.-Realsch.-Dir. Dr. K. Knabe. — siehe auch Unterrichtswesen. (Bd. 85.)

Stenographiesysteme. Die dtisch. St., ihre Entwickl. u. i. Anwend. V. Oberlehrer R. Weinmeister, Sektor f. St. (Bd. 536.)

Student. Der Leipziger, von 1409 bis 1909. Von Dr. W. Bruchmüller. Mit 25 Abb. (Bd. 273.)

Studententum. Geschichte des deutschen St. Von Dr. W. Bruchmüller. (Bd. 477.)

Technische Hochschulen in Nordamerika. Von Prof. S. Müller. Mit zahlr. Abbild., Karte und Lageplan. (Bd. 190.)

Universität. Über Universitäten u. Universitätstud. V. Prof. Dr. Th. Siegler. Mit 1 Bildn. Humboldt. (Bd. 411.)

— Die amerikanische Universität. Von Ph. D. C. D. Perrin. Mit 22 Abb. (Bd. 206.)

Unterrichtswesen. Das deutsche, der Gegenwart. Von Geh. Studientrat Oberrealschuldir. Dr. K. Knabe. (Bd. 299.)

— siehe auch Schulwesen.

Vollbildungswesen. Das moderne. Bücher- und Leehallen, Volkshochschulen und verwandte Bildungseinrichtungen in den wicht. Kulturländern. V. Stadtbibl.

Dr. G. Fritz. Mit 14 Abb. (Bd. 266.)

Volls- und Mittelschule. Die preußische, Entwicklung und Ziele. Von G. h. Reg. u. Schulrat Dr. A. Sachse. (Bd. 432.)

Volksschule und Lehrerbildung der Vereinigten Staaten. Von Dir. Dr. K. Kuyvers. M. 48 Abb. u. Titelb. (Bd. 150.)

Zeichenkunst. Der Weg zur S. Von Dr. E. Weber. Mit 82 Abb. u. 1 Taf. (Bd. 430.)

### III. Sprache, Literatur, Bildende Kunst und Musik.

Architektur siehe Baukunst und Renaissancearchitektur.

Asthetik. Von Prof. Dr. R. Samann. — siehe auch Poetik. (Bd. 345.)

Baukunst. Deutsche B. im Mittelalter. Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Matthaei. 3. Aufl. Mit zahlr. Abb. i. T. u. auf 2 Doppeltafeln. (Bd. 8.)

— Deutsche B. seit dem Mittelalter bis 3. Ausg. des 18. Jahrh. Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Matthaei. Mit 62 Abb. und 3 Tafeln. (Bd. 326.)

— Deutsche B. im 19. Jahrh. Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Matthaei. Mit 33 Abb. (Bd. 453.)

— siehe auch Renaissancearchitektur.

Beethoven siehe Handb.

Bildenden Kunst. Bau und Leben der. Von Dir. Prof. Dr. Th. Volzbehr. 2. Aufl. Mit 44 Abb. (Bd. 68.)

— siehe auch Baukunst, griech. Kunst, Impressionismus, Kunst, Maler, Malerei, Stile.

Björnson siehe Ibsen.

Buch. Wie ein Buch entsteht siehe VI.

Buchgewerbe. Das B. u. d. Kultur s. IV.

Decorative Kunst des Alteriums. Von Dr. F. Boullon. Mit 112 Abb. (Bd. 454.)

Deutsch siehe Baukunst, Drama, Frauendichtung, Heldenlage, Kunst, Literatur, Lyrik, Maler, Malerei, Personennamen, Romantik, Sprache, Volkslied, Volfslage.

Drama, Das. V. Dr. P. Busse. M. 3 Abb. 3 Bde. I: Von d. Antike z. franz. Klassizismus. II: V. Versailles bis Weimar. III: V. d. Romant. z. Gegenw. (Bd. 287/289.)

Drama. D. dtisch. D. d. 19. Jahrh. In j. Entwickld. gest. v. Prof. Dr. G. Witkomm. 4. Aufl. M. Bildn. Hebbels. (Bd. 51.)

— siehe auch Grillparzer, Hauptmann, Hebbel, Ibsen, Lessing, Literatur, Schiller, Shakespeare, Theater.

Französische Roman. Der. und die Novelle. Von O. Flaubert. (Bd. 377.)

Grauendichtung. Geschichte der deutschen G. seit 1800. Mit 3 Bildnissen auf 1 Tafel. Von Dr. G. Spiero. (Bd. 390.)

Gremdwortkunde. Von Dr. Elise Richter. (Bd. 570.)

Griechenkunst siehe Abt. VI.

Griechische Komödie. Die. Von Prof. Dr. A. Körte. M. Titelb. u. 2 Taf. (Bd. 400.)

Griechische Kunst. Die Blütezeit der g. K. im Spiegel der Reliefsärfahage. Eine Einführ. i. d. griech. Plastik. V. Dr. P. Wachter. M. 8 Taf. u. 32 Abb. (Bd. 272.)

— siehe auch Decorative Kunst.

Griechische Tragödie. Die. Von Prof. Dr. J. Geffcken. (Bd. 566.)

Grillparzer, Franz. Der Mann u. d. Werk. V. Prof. Dr. A. Kleinenberg. M. Bildn.

Harmonium s. Tasteninstrument. (Bd. 543.)

Hauptmann, Gerhart. V. Prof. Dr. G. Sulger-Bebbing. 2. verb. u. vermehrte Aufl. Mit 1 Bildn. (Bd. 283.)

Jeder Band gehestet M. 1.20 **Aus Natur und Geisteswelt** Jeder Band gebunden M. 1  
Verzeichnis der bisher erschienenen Bände innerhalb der Wissenschaften alphabetisch geordnet

- Haydn, Mozart, Beethoven.** Von Prof. Dr. C. Krebs. 2. Aufl. Mit 4 Bildn. (Bd. 92.)  
**Hebbel, Friedrich.** Von Geh. Hofrat Prof. Dr. O. Walzel. M. 1 Bildn. (Bd. 408.)  
**Seldensage, Die germanische.** Von Dr. J. W. Brünier. (Bd. 486.)  
— siehe auch *Völksage*.  
**Domärische Dichtung, Die.** Von weil. Rektor Dr. G. Finsler. (Bd. 496.)  
**Sibsen, Björnson u. i. Zeitgenossen.** Von weil. Prof. Dr. B. Käble. 2 Aufl. v. Dr. G. Morgenstern. M. 7 Bildn. (Bd. 193.)  
**Impressionismus, Die Maler des J.** Von Prof. Dr. B. Lázár. Mit 32 Abb. u. 1 farb. Tafel. (Bd. 395.)  
**Instrumente f. Tasteninstrum., Orchester.** Klavier siehe *Tasteninstrumente*.  
**Komödie** siehe *Griech. Komödie*.  
**Kunst, Das Wesen der deutschen K.** Von Geh. Rat Prof. Dr. H. Thode. Mit Abb. (Bd. 585.)  
— Deutsche K. im tägl. Leben bis zum Schlusse d. 18. Jahrh. V. Prof. Dr. B. Haendke. Mit 63 Abb. (Bd. 198.)  
— Die Kunst des Islams. Von Prof. Dr. B. Schubring. (Bd. 593.)  
— f. a. Baukunst, Bild-, Dekorat., Griech. Ostasiat. K., Pompeji, Stile; Gartens. Abt. VI.  
**Kunstpflege in Haus und Heimat.** Von Superint. R. Bürkner. 2. Aufl. Mit 29 Abb. (Bd. 77.)  
— siehe auch *Wohnungseinricht.* Abt. VI.  
**Kunsttechnik** siehe *Holz* Abt. VI.  
**Lessing.** Von Dr. Ch. Schrembs. Mit einem Bildnis. (Bd. 408.)  
**Literatur, Entwicklung der deutschen L.** seit Goethes Tod. Von Dr. W. Brecht. (Bd. 595.)  
— Literaturkundliches Wörterbuch. Von Dr. H. Köhl. (Bd. 590.)  
— f. auch *Sturm und Drang*.  
**Lucretius, Geschichte d. deutsch. L.** Claudius. V. Dr. H. Spiero. 2. Aufl. (Bd. 254.)  
— siehe auch *Frauendichtung*, *Literatur*, *Minnesang*, *Völkslied*.  
**Maler, Die altdutschen, in Süddeutschland.** Von H. Nemitz. Mit 1 Abb. i. Text und Bilderanhang. (Bd. 464.)  
— f. a. Dürer, Michelangelo, Impression.  
**Malerei, Die deutsche, im 19. Jahrh.** Von Prof. Dr. R. Hammann. 2 Bände Text, 2 Bände mit 57 ganzseitigen und 200 halbseitigen Abb., auch in 1 halbvergängt. Abb. zu M. 7. — (Bd. 448—451.)  
— Niederländische M. im 17. Jahrh. Von Prof. Dr. H. Janzen. Mit 37 Abb.  
— siehe auch *Rembrandt*. (Bd. 373.)  
**Märchen** f. *Völkermärchen*.  
**Michelangelo.** Von Prof. Dr. C. Hildebrandt. Mit 44 Abb. (Bd. 392.)  
**Minnesang.** Von Dr. J. W. Brünier.  
**Mozart** siehe *Haydn*. (Bd. 404.)  
**Musik.** Die Grundlagen d. Tonkunst. Versuch einer genet. Darstell. d. alg. Musiklehre. V. Prof. Dr. H. Rietzsch. (Bd. 178.)  
**Musikalische Kompositionssformen.** Von S. G. Kallenberg. Bd. I: Die elementaren Tonverbindungen als Grundlage der Harmonielehre. Bd. II: Kontrapunkt u. Formenl. (Bd. 412, 413.)  
— *Geschichte der Musik.* Von Dr. U. Einstein. (Bd. 438.)  
— Beispiele zur älteren Musikgeschichte. Von Dr. U. Einstein. (Bd. 439.)  
— *Musikal. Romantik, Die Blütezeit d. in A. in Deutschland.* Von Dr. E. Stiel. Mit 1 Silhouette. (Bd. 233.)  
— f. a. Haydn, Mozart, Beethoven, Ober, Orchester, Tasteninstrumente, Wagner, Mythologie, Germanische. Von Prof. Dr. J. v. Negelein. 2. Aufl. (Bd. 95.)  
— siehe auch *Völksage*, *Deutsche*, *Niederländische Malerei* f. *Malerei*.  
**Romane** siehe *Roman*.  
**Ober, Die moderne.** Vom Tode Wagners bis zum Weltkrieg (1883—1914). Von Dr. E. Stiel. Mit 3 Bildn. (Bd. 495.)  
— siehe auch *Handb. Wagner*.  
**Orchester.** D. Instrumente d. O. V. Prof. Dr. Fr. Volbach. M. 60 Abb. (Bd. 384.)  
— Das moderne Orchester in seiner Entwicklung. Von Prof. Dr. Fr. Volbach. Mit Partiturbeisp. u. 3 Taf. (Bd. 308.)  
**Orgel** siehe *Tasteninstrumente*.  
**Ostasiat. Kunst u. ihr Einfluss a. Europa.** V. Dir. Prof. Dr. R. Grull. 49 Abb. (Bd. 37.)  
**Personennamen.** D. deutsch. V. Geh. Eidgenosse A. Bähnisch. 2. Au. (Bd. 296.)  
**Perspektive, Grundzüge der** V. nebst Anwendungen. Von Prof. Dr. K. Doehlemann. M. 91 Fig. u. 11 Abb. (Bd. 510.)  
**Phonetik, Einführ.** in d. Ph. Wie wir sprechen. Von Dr. E. Richter. Mit 20 Abb. (Bd. 354.)  
**Photographie, Die künstlerische.** Von Dr. W. Warstat. Mit 12 Taf. (Bd. 410.)  
— f. auch *Photographie* Abt. VI.  
**Plastik** f. Griech. Kunst, Michelangelo.  
**Poetik.** Von Dr. R. Müller-Freienfelds. (Bd. 460.)  
**Pompeji.** Eine hellenist. Stadt in Italien. Von Prof. Dr. Fr. v. Dubn. 2. Aufl. M. 62 Abb. (Bd. 272.)  
**Projektionslehre.** Von Zeichenlehrer A. Schubert. M. Abb. (Bd. 564.)  
**Rembrandt.** Von Prof. Dr. B. Schubring. Mit 50 Abb. (Bd. 158.)  
**Renaissancearchitektur in Italien.** Von Dr. P. Frankl. 2 Bde. I. M. 12 Taf. u. 27 Textabb. II. M. Abb. (Bd. 381/382.)  
**Rhetorik.** Von Lektor Prof. Dr. E. Geißler. 2 Bde. I. Richtlinien für die Kunst des Sprechens. 2. Aufl. II. Anweisungen zur Kunst der Rede. (Bd. 455/456.)  
— siehe auch *Sprache*; *Stimme* Abt. V.  
**Roman.** Der französische Roman und die Novelle. Von O. Flate. (Bd. 377.)  
**Romantik, Deutsche.** Eine Skizze. V. Geh. Hofrat Prof. Dr. O. Walzel. 2. u. 3. umgearb. Aufl. (Bd. 232.)

- formal  
Bd. I. page siehe Heldenfrage, Volksage, Mythol.  
Müller. Von Prof. Dr. Th. Siegler.  
Mit 1 Bildn. 3 Aufl. 13.—18. T. (Bd. 74.)  
Schillers Dramen. Von Prophymnasiadirektor E. Heufermann. (Bd. 493.)  
Shakespeare und seine Zeit. Von Prof. Dr. E. Siever. M. 3 Abb. 2. Aufl. (Bd. 185.)  
Sprache. Die Haupttypen des menschlichen Sprachbaus. Von weil. Prof. Dr. F. N. Find. (Bd. 268.)  
— Die deutsche Sprache von heute. Von Dr. W. Fischer. (Bd. 475.)  
Fremdwortfunde. Von Dr. Elise Richter. (Bd. 570.)  
— siehe auch Phonetik, Rhetorik; ebenso Sprache u. Stimme Abt. V.  
Sprachstämme des Erdkreises. Von weil. Prof. Dr. F. N. Find. 2. Aufl. (Bd. 267.)  
Sprachwissenschaft. Von Prof. Dr. K. Sandfeld-Jensen. (Bd. 472.)  
Stile, Die Entwicklungsgesetz d. St. in der bild. Kunst. V. Dr. E. Cohn-Werner. 2 Bde. I: V. Altertum bis zur Gotik. M. 65 Abb. 2. Aufl. II: V. d. Renaissance. b. z. Geg. M. 31 Abb. (Bd. 317/318.)
- Sturm und Drang. Von Prof. Dr. R. Unger. (Bd. 589.)  
Läuteninstrumente. Klavier, Orgel, Harmonium. V. Prof. Dr. O. Bis. (Bd. 325.)  
Theater, Das. Schauspielhaus u. -kunst v. griech. Altert. bis auf d. Gegenw. V. Prof. Dr. Chr. Gaebe. 2. A. 18 Abb. (Bd. 230.)  
Konkurrenz siehe Musik.  
Tragödie f. Griech. Tragödie.  
Urheberrecht siehe Abt. VI.  
Volkslied, Das deutsche. Über Wesen und Werden d. deutschen Volksgesanges. Von Dr. F. W. Brünner. 5. Aufl. (Bd. 7.)  
Volksmärchen, Das deutsche V. Von Pfarrer K. Spies. (Bd. 587.)  
Volksage, Die deutsche. Übersichtl. dargest. v. Dr. H. Bödel. 2. Aufl. (Bd. 262.)  
— siehe auch Heldenfrage, Mythologie.  
Wagner, Das Kunstwerk Richard Wagners. Von Dr. E. Fiel. Mit Bildn. (Bd. 330.)  
— siehe auch Musik. Romantik u. Oper.  
Wörterbuch f. Literaturkundliches W.  
Zeichenkunst, Der Weg zur S. Von Dr. E. Weber. M. 82 Abb. u. 1 Taf. (Bd. 430.)  
— f. auch Perspektive, Projektionslehre.  
Zeitungswesen. V. Dr. H. Diez. (Bd. 328.)

## IV. Geschichte, Kulturgeschichte und Geographie.

- Afrika. V. Prof. Dr. R. Döbe. (Bd. 505.)  
Alpen, Die. Von H. Reishauer. Mit 26 Abb. u. 2 Karten. (Bd. 276.)  
Altertum, Das, im Leben der Gegenwart. V. Prof. Schul- u. Geb. Reg.-Rat Prof. Dr. P. Bauer. 2. A. (Bd. 356.)  
Amerika, Reich d. Verein. Staaten v. A. V. Prof. Dr. E. Daenell. 2. A. (Bd. 147.)  
Amerikaner, Die. V. N. M. Butler. Deutsch. v. Prof. Dr. Taszowski. (Bd. 319.)  
— f. Volkschule u. Lehrerbild.: Technische Hochschulen. Univers. Amerikas Abt. II. Antike Wirtschaftsgeschichte. Von Dr. O. Neurath. (Bd. 258.)  
Antikes Leben nach den ägyptischen Fayencen. Von Geh. Porstal Prof. Dr. Fr. Preistigie. Mit 1 Tafel. (Bd. 565.)  
Arbeiterbewegung u. Soziale Bewegungen. Australien und Neuseeland. Land, Leute und Wirtschaft. Von Prof. Dr. R. Schachner. Mit 23 Abb. (Bd. 366.)  
Babylonische Kultur, Die. i. Verbreit. u. i. Nachwirkungen auf d. Gegenw. V. Prof. Dr. F. Lehmann-Haupt. (Bd. 579.)  
Baltisch. Provinzen. V. Dr. V. Tornius. 2. Aufl. M. 8 Abb. u. 2 Kartenst. (Bd. 542.)  
Bauernhaus, Kulturgeschichte des deutschen V. Bon Baurat Dr.-Ing. Chr. Rand. 2. Aufl. Mit 70 Abb. (Bd. 121.)  
Bauernstand, Gesch. d. dtisch. V. V. Prof. Dr. H. Gerdes. M. 21 Abb. (Bd. 320.)  
Belgien, Von Dr. B. Oswald. 2. verbess. Aufl. M. 5 Kart. (Bd. 501.)  
Bismarck und seine Zeit. Von Professor Dr. B. Valentini. Mit einem Bildn. Bismarcks. 13.—15 Tafel. (Bd. 500.)  
Brandenburg-Preuß. Gesch. Von Archivassistent Dr. Fr. Israel. 2 Bde. I. Bd. erften Anfangen b. z. Tobe König Fr. Wilhelms I. 1740. II. V. der Regier. Fr. d. Gr. b. zum Ausbruch des Weltkrieges. (Bd. 440/441.)  
Buchgewerbe. Das V. und die Kultur. Mit 1 Abb. (Bd. 182.)  
— siehe auch Schrift- und Buchmessen; ebenso Wie ein Buch entsteht in Abt. VI.  
Bulgarien. Von Otto Müller-Meudorf. (Bd. 597.)  
Bürger im Mittelalter f. Städte.  
Boxen, Charakterköpfe. V. Privatdoz. Dr. K. Dietrich. Mit 2 Bildn. (Bd. 244.)  
Calvin, Johann. Von Pfarrer Dr. G. Sodeur. Mit 1 Bildnis. (Bd. 247.)  
China. V. Prof. Dr. A. Conrad. (Bd. 557.)  
Christentum u. Weltgeschichte seit der Reformation. Von Prof. D. Dr. K. Sell. 2 Bde. (Bd. 297/298.)  
Deutsch siehe Bauernhaus, Bauernstand, Dorf, Feste, Frauenleben, Geschichte, Handel, Handwerk, Jahresfeste, Reich, Staat, Städte, Verfassung, Verfassungsrecht, Volksstämme, -trachten, Wirtschaftsleben, Deutschtum im Ausland, Das. Von Prof. Dr. R. Hoeniger. (Bd. 402.)  
Dorf, Das deutsche. Von R. Mielke. 2. Aufl. Mit 51 Abb. (Bd. 192.)  
Eiszeit, Die, und der vorgeschichtliche Mensch. Von Prof. Dr. G. Steinmann. 2. Aufl. M. 24 Abb. (Bd. 302.)  
England. Von Prof. Dr. W. Dibelius. 2 Bde. (Bd. 446/447.)

- England u. Deutschland i. ihr. Beziehungen v. Mittelalter b. j. Gegenw. B. Prof. Dr. W. Langenbeck. (Bd. 543.) — Englands Weltmacht in ihrer Entwicklung vom 17. Jahrhundert bis auf unsere Tage. B. Prof. Dr. W. Langenbeck. 2. Aufl. Mit 8 Bildn. (Bd. 174.) Entdeckungen. Das Zeitalter der E. Von Prof. Dr. S. Günther. 3. Aufl. Mit 1 Weltkarte. (Bd. 26.) Erde siehe Mensch u. E. Erdkunde i. Wirtsh. Erdt. Geogr. (Bd. 571.) Europäische Vorgeschichte. B. H. Schmidt. Familienforschung. Von Dr. E. Deorient. M. 7 Abb. u. 2 Taf. (Bd. 350.) Feste, Deutsche, u. Volksbräuche. B. Brid. Doz. Dr. E. Febrle. M. 30 Abb. (Bd. 518.) Frankreich s. Königst. Napol. I., Revolut. Frauenbewegung. Die moderne. Ein geschichtlicher Überblick. Von Dr. R. Schmitt. 2. Aufl. (Bd. 67.) Frauenleben. Deutsch. i. Handel d. Jahrhunderte. Von Geh. Schulrat Dr. Ed. Otto. (Bd. 45.) Friedreich d. Gr. B. Prof. Dr. L. Bitterauf. 2. A. M. 2 Bild. (Bd. 246.) Gartenkunst. Geschichte d. G. B. Baurat Dr.-Ing. Chr. Randt. Mit 41 Abb. German. Heldenage s. Helden. (Bd. 274.) Germanische Kultur in der Urzeit. Von Prof. Dr. G. Steinhausen. 3. Aufl. Mit 14 Abb. (Bd. 75.) Geschichte. Deutsche G. im 19. Jahrhundert bis zur Reichseinheit. Skizzen zur Entwicklungsgeschichte der deutschen Einheit. Von Prof. Dr. R. Schwemer. 3. Bde. I: Restauration u. Revolution. 3. Aufl. (Bd. 37.) II: Die Reaction u. die neue Ära. 2. Aufl. (Bd. 101.) III: B. Bund z. Reich. 2. Aufl. (Bd. 102.) — der Römer s. Römer.
- Griechentum. Das G. in seiner geschichtlichen Entwicklung. Von Prof. Dr. R. v. Scal a. Mit 46 Abb. (Bd. 471.) Griechische Städte. Kulturbilder aus gr. St. Von Oberlehrer Dr. E. Biebarth. 2. A. M. 23 Abb. u. 2 Tafeln. (Bd. 131.) Handel. Geschichte d. Welthandels. B. Prof. Dr. M. G. Schmidt. 3. Aufl. (Bd. 118.) — Geschichte des deutschen Handels. Von Prof. Dr. W. Langenbeck. (Bd. 237.) Handwerk. Das deutsche, in seiner kulturgeschichtl. Entwicklung. B. Geh. Schulrat Dr. E. Otto. 4. A. M. 27 Abb. (Bd. 14.) — siehe auch Dekorative Kunst Abt. III Haus. Kunstspräge in Haus u. Heimat. B. Superintendent R. Bürlner. 2. Aufl. Mit 29 Abb. (Bd. 77.) — siehe auch Bauernhaus, Dorf; Wohnungseinrichtung, Wohnhaus Abt. VI. Heldenage. Die germanische. Von Dr. J. W. Bruinier. (Bd. 486.) Hellenist.-röm. Religionsgeschichte s. Abt. I. Holland siehe Städtebilder, Historische. Japaner. Die, i. d. Weltwirtschaft. B. Prof. Dr. K. Rathgen. 2. Aufl. (Bd. 72.) Jesuiten, Die. Eine histor. Skizze. Von Prof. Dr. H. Boehmer. 3. Aufl. (Bd. 49.) Indogermanenfrage. B. Dir. Dr. R. Agath. (Bd. 594.) Internationale Leben. Das, der Gegenw. Von A. H. Fried. M. 1 Taf. (Bd. 226.) Islam. Der. Von Prof. Dr. Horowitz. (Bd. 506.) — s. a. Religion i. Orient Abt. I: Kunst des Islams Abt. III. Island, d. Land u. d. Volk. B. Prof. Dr. P. Herrmann. M. 9 Abb. (Bd. 461.) Kaiserstum und Papsttum. Von Prof. Dr. A. Hofmeister. (Bd. 576.) Kalender siehe Abt. V. Kartenkunde (unter bes. Berücksichtigung topographischer Karten). Von Finanzrat Dr.-Ing. A. Eggerer. M. Abb. (Bd. 560.) Kirche s. Staat u. K. Kolonialgeschichte, Allgemeine. Von Prof. Dr. F. Reutgen. 2 Bde. (Bd. 545/546.) Königstum, Französisches. Von Prof. Dr. R. Schwemer. (Bd. 574.) Krieg, Der, im Zeitalter des Berlehrs und der Technik. Von Major A. Meher. M. 3 Abb. u. 2 Taf. (Bd. 271.) — Kulturgeschichte d. Krieges. Von Prof. Dr. R. Weule, Geh. Hofrat Prof. Dr. E. Bethe, Prof. Dr. B. Schmeidler, Prof. Dr. A. Doten, Prof. Dr. B. Seitz. (Bd. 561.) — Der Dreißigjährige Krieg. Von Dr. Frib Endres. (Bd. 577.) — Vom Kriegswesen im 19. Jahrhundert. Von Major O. v. Sothen. Mit 9 Übersichtskarten. (Bd. 59.) — Krieg und Sieg. Eine kurze Darstellung mob. Kriegskunst. Von Kais. Ottom. Major a. D. F. C. Endres. (Bd. 519.) Kriegsschiff, Das. Seine Entstehung und Verwendung. Von Geh. Marine-Baurat E. Krieger. Mit 60 Abb. (Bd. 389.) Kulturgeschichte d. Krieges i. Krieg. Luther. Martin L. u. d. dtische. Reformation. Von Prof. Dr. W. Köhler. M. 1 Bildn. Luthers. (Bd. 515.) — s. auch Von L. zu Bismarck; ferner Luther Abt. I. (Bd. 572.) Narr. Von Prof. Dr. R. Willbrandt. Mensch u. Erde. Skizzen v. den Wechselbeziehungen zw. beiden. B. weil. Geh. Rat Prof. Dr. A. Kirchhoff. 4. Aufl. — s. a. Eiszeit; Mensch Abt. V. (Bd. 31.) Mittelalterliche Kulturideale. Von Prof. Dr. B. Bedel. 2 Bde. I: Heldenleben. II: Ritterromantik. (Bd. 292, 293.) — s. auch Städte u. Bürger i. M. Moltke. B. Kaiserl. Ottoman. Major a. D. F. C. Endres. Mit 1 Bildn. (Bd. 415.) Münze, Die, als histor. Denkmal sowie i. Bedeut. im Rechts- u. Wirtschaftsleben. Von Prof. Dr. A. Luschin v. Ebenstreuth. M. 53 Abb. (Bd. 91.) — s. a. Finanzwiss.; Geldwesen Abt. VI.

Mystische Kultur. Die. Von Prof. Dr. F. C. Lehmann-Haupt. (Bd. 581.)  
Mythologie f. Abt. I.  
Napoleon I. Von Prof. Dr. Th. Bitter. — ausf. 3. Aufl. Mit 1 Bildn. (Bd. 195.)  
Nationalbewußtsein siehe Volk.

Naturvölker. Die geistige Kultur der R. V. Prof. Dr. K. Th. Breuer. M. 9 Abb. — f. a. Völkerkunde, allg. (Bd. 452.)  
Neuseeland f. Australien.

Orient, Der. Eine Länderkunde. Von E. Banke. 3 Bde. I: Die Atlasländer. Marokko, Algerien, Tunesien. Mit 15 Abb., 10 Kartenfisszen, 3 Diagr. und 1 Tafel. (Bd. 277.) II: Der arabischen Orient. Mit 29 Abb. und 7 Diagramm. (Bd. 278.) III: Der arctische Orient. Mit 34 Abb., 3 Karten u. 2 Diagr. (Bd. 279.) — f. a. Palästina, Türkei.

Österreich. Geschichte der auswärtigen Politik ö. im 19. Jahrh. Von R. Charamsa. 2 Bde. I. Bis zum Sturze Metternichs. (Bd. 374.) II. Von der Revolut. b. z. Annerion (1848 bis 1908). (Bd. 375.)

— Österreichs innere Geschichte v. 1848 bis 1907. V. R. Charamsa. 2 Bde. 2. Aufl.

Bd. I: D. Vorherrsch. d. Deutschen. Bd. II: Der Kampf d. Nationen. (Bd. 242. 243.)

— Litte.-Ungarn, 2 Bde. Bd. I. Landw. Bevölkerung, wirtschaftl. Verhältnisse, materielle Kultur. Von Prof. Dr. G. Heidrich. Bd. II. Geschichte, Staatsverfassung, geistige Kultur, Beziehungen zu and. Ländern, insbesond. Deutschland. V. Prof. Dr. O. Weber. (Bd. 551/552.)

Ostmark f. Abt. VI.

Ostseegebiet, Das. V. Prof. Dr. G. Brau n. M. 21 Abb. u. 1 mehrf. Karte. (Bd. 367.) Volatina und seine Geschicht. Von weiß. Prof. Dr. H. Fr. von Soden. 3. Aufl.

Mit 2 Karten, 1 Plan u. 6 Ans. (Bd. 6.) — V. u. s. Kultur in 5 Jahrtausenden. Von Gymn.-Oberl. Dr. V. Thomse n. Mit 36 Abb. (Bd. 260.)

Pavstum I. Kaiserthum. Papst I. Antiles Leben.

Polarforschung. Geschichte der Entdeckungsreisen zum Nord- u. Südpol v. d. ältesten Zeiten bis zur Gegenw. V. Prof. Dr. K. Hassert. 3. Aufl. M. 6 Kart. (Bd. 38.)

Polen. Mit einem geschichtl. Überblick über d. polnisch-ruthenische Frage. V. Prof. Dr. R. Raindl. M. 6 Karten. (Bd. 547.)

Politik. V. Dr. A. Grabowitsch. (Bd. 537.)

— Umrisse der Weltpolitik. V. Prof. Dr. J. Hassagen. 3 Bde. I: 1871 bis 1907. II: 1908—1914 III: D. polit. Ereign. währ. d. Krieges. (Bd. 553/555.)

— Politische Geographie. Von Dr. G. Schöne. Mit 7 Kart. (Bd. 353.)

— Politische Hauptstädte in Europa im 19. Jahrhundert. Von weiß. Prof. Dr. K. Th. Heigel. 3. Aufl. (Bd. 129.)

Pompeii, eine hellenistische Stadt in Italien. Von Prof. Dr. F. v. Duben. 2. Aufl. Mit 62 Abb. (Bd. 114.)

Preußische Geschichte f. Brandenb.-vr. G. Reaktion und neue Era f. Gesch., deutsche. Reformation f. Calvin, Luther.

Reich. Das deutsche R. von 1871 bis zum Weltkrieg. Von Archivässer Dr. K. Israel. (Bd. 575.)

Religion f. Abt. I. Restaurierung und Revolution siehe Geschichte, deutsche.

Revolution. Die Französisch. V. Prof. Dr. Th. Bitter auf. M. 8 Bild. (Bd. 346.) — R. 1848. 6 Vorträge. Von Prof. Dr. O. Weber. 2. Aufl. (Bd. 53.)

Rom. Das alte Rom. Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Richter. Mit Bilderanhang u. 4 Plänen. (Bd. 386.)

— Soziale Klämpe i. alt. Rom. V. Briabatdozent Dr. L. Bloch. 3. Aufl. (Bd. 22.)

— Roms Kampf um die Weltherrschaft. V. Prof. Dr. F. Romauer. (Bd. 368.)

Römer. Geschichte der R. Von Prof. Dr. R. v. Scalae. (Bd. 578.)

— siehe auch Hellenist.-röm. Religionsgeschichte Abt. I; Pompeji Abt. II.

Rußland, 2 Bde. I: Wirtschaftl. Kultur. Von Syndikus Dr. Wallroth. II: Geistige Kultur. (Bd. 562/563.)

Schrift- und Buchwesen in alter und neuer Zeit. Von Prof. Dr. O. Weise. 3. Aufl. Mit 37 Abb. (Bd. 4.)

— f. a. Buchgewerbe: Wie e. B. entsteht Abt. VI.

Schweiz. Die. Land, Volk, Staat u. Wirtschaft. Von Reg.-u. Ständerat Dr. O. Wettstein. Mit 1 Karte. (Bd. 482.)

Seekrieg f. Kriegsschiff.

Soziale Bewegungen und Theorien bis zur modernen Arbeiterbewegung. Von G. Maier. 4. Aufl. (Bd. 2.)

— f. a. Marx, Rom.; Sozialism. Abt. VI.

Staat. St. u. Kirche in ihr gegens. Verhältnis seit d. Reformation. V. Pfarrer Dr. phil. A. Pfannfuhe. (Bd. 485.)

— Der deutsche St. Von Geh. Justizrat Prof. Dr. F. v. Lüsat. (Bd. 600.)

Städte, Die. Geogr. betrachtet. V. Prof. Dr. K. Hassert. M. 21 Abb. (Bd. 163.)

— Ostl. Städte u. Bürger i. Mittelalter. V. Prof. Dr. F. Heil. 3. Aufl. Mit zahl. Abb. u. 1 Doppelatlas. (Bd. 43.)

— Historische Städtebilder aus Holland und Niederdeutschland. V. Reg.-Baum. a. D. A. Erbe. M. 59 Abb. (Bd. 117.)

— f. a. Griech. Städte, Pompeji, Rom. Student. Der Leipziger, von 1409 bis 1909. Von Dr. W. Bruchmüller. Mit 25 Abb. (Bd. 273.)

Studententum. Geschichte d. deutschen St. Von Dr. W. Bruchmüller. (Bd. 471.)

Türkei, Die. V. Reg.-Rat V. R. Krause. Mit 2 Karten. (Bd. 469.)

Ungarn siehe Österreich.

Versafflung. Grundzüge der V. des Deutschen Reiches. Von Geheimrat Prof. Dr. E. Löning. 4. Aufl. (Bd. 34.)

- Verfassungsrecht. Deutsches, in geschichtlicher Entwicklung. Von Prof. Dr. Ed. Hübrich. 2. Aufl. (Bd. 80.)  
Voll. Vom deutschen V. zum dt. Staat. Eine Gesch. d. dt. Nationalbewußtseins. V. Prof. Dr. P. Joachimsen. (Bd. 511.)  
Völkerkunde, Allgemeine. I: Das Feuer, der Nahrungserwerb, Wohnung, Schmuck und Kleidung. Von Dr. A. Heilborn. M. 54 Abb. (Bd. 487.) II: Waffen und Werkzeuge, die Industrie, Handel und Geld, die Verkehrsmittel. Von Dr. A. Heilborn. Mit 51 Abbild. (Bd. 488.) III: Die geistige Kultur der Naturvölker. Von Prof. Dr. C. E. Preuss. Mit 9 Abbildungen. (Bd. 452.)  
Volksbräuche, deutsche, siehe Feste.  
Volksstämme. Die deutschen, und Landschaften. Von Prof. Dr. O. Weise. 4. Aufl. Mit 29 Abb. (Bd. 16.)  
Vollstrachten, Deutsche. Von Pfarrer K. Spieß. Mit 11 Abb. (Bd. 342.)
- Vom Bund zum Reich siehe Geschichte.  
Von Jena bis zum Wiener Kongreß. Von Prof. Dr. G. Rolloff. (Bd. 465.)  
Von Luther zu Bismarck. 12 Charakterbild. a. deutscher Geist. V. Prof. Dr. O. Weber. 2 Bde. 2. Aufl. (Bd. 123/124.)  
Weltgeschichte s. Christentum.  
Welthandel s. Handel.  
Weltpolitik s. Politik.  
Wirtschaftliche Erdkunde. Von weil. Prof. Dr. Chr. Gruber. 2. Aufl. Bearb. von Prof. Dr. K. Dove. (Bd. 122.)  
Wirtschaftsleben, Deutsches. Auf geogr. Grundlage geschildert. Von weil. Prof. Dr. Chr. Gruber. 3. Aufl. Neu bearb. von Dr. H. Reinlein. (Bd. 42.)  
— s. auch Abt. VI.  
Wirtschaftsgeschichte, Antike. Von Dr. O. Neurath. (Bd. 258.)  
— s. a. Antikes Leben n. d. ägypt. Paphri.

## V. Mathematisl, Naturwissenschaften und Medizin.

- Überglaube, Der, in der Medizin u. s. Gefahr s. Gesundh. u. Leben. V. Prof. Dr. D. v. Hansemann. 2. Aufl. (Bd. 83.)  
Abstammungs- und Vererbungslehre, Experimentelle. Von Prof. Dr. E. Lehmann. Mit 26 Abb. (Bd. 379.)  
Abstammungslehre u. Darwinismus. V. Prof. Dr. R. Hesse. 4. Aufl. M. 37 Fig. (Bd. 39.)  
Abwehrkräfte d. Körpers, Die. Einführ. i. d. Immunitätslehre. V. Prof. Dr. med. H. Kammerer. M. 52 Abb. (Bd. 479.)  
Algebra siehe Arithmetik.  
Alkoholismus, Der. Von Dr. G. V. Gruber. Mit 7 Abb. (Bd. 103.)  
— Seine Wirkungen u. s. Bekämpf. Hrsg. v. Centralverb. z. Bekämpf. d. Alkoholismus in Berlin. III. Teil. (Bd. 145.) I. u. II. Teil d. Alkoholismus v. Gruber. Anatomie d. Menschen, Die. V. Prof. Dr. K. v. Bardeleben. 6 Bde. Jeder Bd. mit zahlr. Abb. (Bd. 418/423.) I.ellen- und Gewebelehre. Entwicklungsgeschichte. Der Körper als Ganzes. 2. Aufl. II. Das Skelett. 2. Aufl. III. Das Muskel- u. Gefäßsystem. 2. Aufl. IV. Die Endgeweide (Darm-, Atmungs-, Harn- und Geschlechtsorgane). 2. Aufl. V. Nervensystem und Sinnesorgane. VI. Statistik u. Mechanik d. menschl. Körpers.  
— siehe auch Wirbeltiere.  
Aquarium, Das. Von E. W. Schmidt. Mit 15 Fig. (Bd. 335.)  
Arbeitsleistungen des Menschen, Die. Einführ. in d. Arbeitsphysiologie. V. Prof. Dr. H. Borutta. M. 14 Fig. (Bd. 539.)  
— Prufswahl. Begabung u. Arbeitsleistung in i. gegens. Beziehg. V. W. J. Nuttmann. Mit 7 Abb. (Bd. 522.)  
Arithmetik und Algebra zum Selbstunterricht. Von Prof. P. Erans. 2 Bände. I. Teil: Die Rechnungsarten. Gleichun-
- gen 1. Grades mit einer und mehreren Unbekannten. Gleichungen 2. Grades. 4. Aufl. 16.—22. Taus. Mit 9 Fig. II. Teil: Gleichungen. Arithmet. u. geometr. Reih. Zinseszins- u. Rententechn. Kompl. Zahlen. Binomisch. Lehrsatz. 3. Aufl. Mit 21 Fig. (Bd. 120, 205.)  
Arzneimittel und Genussmittel. Von Prof. Dr. O. Schmiddeberg. (Bd. 363.)  
Arzt, Der. Seine Stellung und Aufgaben im Kulturreben der Gegenw. Von Dr. med. M. Fürst. (Bd. 265.)  
Astrologie. Probleme d. mod. A. V. Prof. Dr. S. Dövenheim. 11 Fig. (Bd. 355.)  
— Die A. in ihrer Bedeutung für das praktische Leben. Von Prof. Dr. G. Marcuse. Mit 26 Abb. (Bd. 378.)  
— Wörterbuch der Astronomie und mathematischen Geographie einschl. der nouartischen und aeronautischen Navigation. Von Prof. Dr. A. Marcuse. (Bd. 425.)  
— siehe auch Weltall, Weltbild, Sonne, Mond, Planeten.  
Atome. Moleküle — A. — Weltäther. V. Prof. Dr. G. Meiss. 3. Aufl. 27 Fig. (Bd. 58.)  
Auge des Menschen, Das, und seine Gesundheitspflege. Von Prof. Dr. G. Abelsoff. Mit 15 Abb. (Bd. 149.)  
Auge, Das, und die Brille. Von Dr. M. v. Rohr. Mit 84 Abb. und 1 Lichtdrucktafel. (Bd. 372.)  
Bakterien, Die, im Kreislauf des Stoffes in der Natur und im Haushalt des Menschen. Von Prof. Dr. E. Gutzeit. 2. Aufl. Mit Abb. (Abb. 233.)  
— Die Krankheitserregenden Bakterien. Von Privatdozent Dr. M. Voehlein. 33 Abb. (Bd. 307.)  
— s. a. Abwehrkräfte, Desinfektion, Bilze, Schädlinge.

- Bau u. Tätigkeit d. menschl. Körpers. Einf. i.d. Physiol. M. 8. Prof. Dr. H. Götz s. 4. Aufl. 14.—20. T. M. 34 Abb. (Bd. 32.) Begabung i. Berufswahl. Befruchtungsvorgang. Der, sein Wesen und i. Bedeutung. B. Dr. E. Leichtmann. 2. Aufl. M. 9 Abb. u. 4 Doppeltafel. (Bd. 70.) Berufswahl. Begabung u. Arbeitsleistung in ihren gegenseitigen Beziehungen. B. W. J. Ruttman. M. 7 Abb. (Bd. 522.) Bewegungslehre s. Mechan., Aufg. a. b. M. I. Biochemie. Einführung in die B. Von Prof. Dr. W. Löb. Mit 12 Fig. (Bd. 352.) Biologie. Allgemeine. Einführt. i. d. Hauptprobleme d. organ. Natur. B. Prof. Dr. H. Mieke. 2. U. 52 Fig. (Bd. 180.) — Experimentelle. Von Dr. E. Leichtmann. Mit Abb. 2 Bde. I: Experiment. Zellforschung. II: Regeneration, Transplantat. und verwandte Gebiete. (Bd. 336. 337.) — siehe a. Abstammungslehre. Befruchtungsvorgang. Fortpflanzung. Lebewesen. Organismen. Mensch und Tier. Tiere. Blumen. Unsere Bl. und Pflanzen im Garten. Von Prof. Dr. U. Dammer. Mit 69 Abb. (Bd. 360.) — Uns. Bl. u. Pflanzen i. Zimmer. B. Prof. Dr. U. Dammer. 65 Abb. (Bd. 359.) — siehe auch Garten. Blut. Herz. Blutgefäße und Blut und ihre Erkrankungen. Von Prof. Dr. H. Rosin. Mit 18 Abb. (Bd. 312.) Botanik. B. d. praktischen Lebens. B. Prof. Dr. G. Sisibus. M. 24 Abb. (Bd. 173.) — siehe Blumen. Kulturpflanzen. Lebewesen. Pflanzen. Pilze. Schädlinge. Wald; Kolonialbotanik. Tabal Abt. VI. Brillen. Das Auge und die Br. Von Dr. M. v. Rohr. Mit 84 Abb. und 1 Lichtdrucktafel. (Bd. 372.) Chemie. Einführung in die allg. Ch. B. Dr. B. Bavinck. M. Abb. (Bd. 582.) — Einführung in die organ. Chemie: Naturl. u. künstl. Pflanzen- u. Tierstoffe. Von Dr. B. Bavinck. Mit 7 Fig. (Bd. 187.) — Einführung in die anorganische Chemie. Von Dr. B. Bavinck. (Bd. 598.) — Einführung i. d. analyt. Chemie. B. Dr. F. Müsberg. 2 Bde. (Bd. 524. 525.) — in Küche und Haus. Von Dr. J. Klein. 3 Aufl. (Bd. 76.) — siehe a. Biochemie. Elektrochemie. Luft. Photoch.: Technil. Chem., Agrarwirtschaft. Chemie u. Technol. der Sprengst. Abt. VI. Chirurgie. Die. unserer Zeit. Von Prof. Dr. J. Feßler. Mit 52 Abb. (Bd. 339.) Darwinismus. Abstammungslehre und D. Von Prof. Dr. R. Hesse. 4. Aufl. Mit 27 Fig. (Bd. 39.) Desinfektion, Sterilisation und Konserverierung. Von Reg.- u. Med.-Rat Dr. O. Solbrig. M. 20 Abb. 1. T. (Bd. 401.) Differential- u. Integralrechnung. Von Dr. M. Linzow. M. 42 Fig. (Bd. 387.) Dynamik s. Mechanik. Aufg. a. b. techn. M. 2 Bd., ebenso Thermodynamik.
- Eiszeit. Die. und der vorgeschichtliche Mensch. Von Prof. Dr. G. Steinmann. 2. Aufl. Mit 24 Abb. (Bd. 302.) Elektrochemie. Von Prof. Dr. K. Arndt. Mit 38 Abb. (Bd. 234.) Elektrotechnik. Grundlagen der E. Von Dr. U. Rottb. Mit 72 Abb. (Bd. 391.) Energie. D. Lehre v. d. B. weil. Oberlehr. Dr. A. Stein. 2. U. M. 13 Fig. (Bd. 257.) Erde s. Weltentstehung u. Untergang d. Erdkrübung und Volksnahrungsmittel. Von weil. Prof. Dr. J. Freybel. 3. Aufl. von Geh.-Rat Prof. Dr. R. Buns. Mit Abb. u. Taf. (Bd. 19.) Experimentalchemie s. Luft usw. Experimentalphysik s. Physik. Farben i. Licht u. F.; f. a. Farben Abt. VI. Festigkeitslehre s. Statik. Fortpflanzung. F. und Geschlechtsunterschiede d. Menschen. Eine Einführung in die Sexualbiologie. B. Prof. Dr. H. Voruta. M. 39 Abb. (Bd. 540.) Garten. Der Kleing. Von Redakteur Joh. Schneider. Mit 80 Abb. (Bd. 498.) — Der Haugarten. Von Gartenarchitekt W. Schubert. Mit Abb. (Bd. 502.) — siehe auch Blumen. Pflanzen. Gartenkunst. Gartenstadtbewegung Abt. VI. Gebiß. Das menschl., s. Erkrank. u. Pflege. B. Zahnratzt. Jäger. 24 Abb. (Bd. 229.) Geisteskrankheiten. Von Anstaltsüberarzt Dr. G. Jilberg. (Bd. 151.) Genussmittel siehe Kaffee, Tee, Kakao, Tabak. Arzneimittel u. Genussmittel. Geographie i. Abt. IV. — Mathematische G. s. Astronomie. Geologie. Allgemeine. Von Geh. Bergrat Prof. Dr. F. Frech. 2. u. 3. Aufl. 6 Bände (Bd. 207/211 u. Bd. 61.) I: Gesteine einst und jetzt. M. 80 Abb. II: Gebirgsbau u. Erdbeben. M. 57 Abb. III: D. Arbeit d. Nied. Wassers. M. 56 Abb. IV: Die Arbeit des Ozeans und die chemische Tätigkeit des Wassers im allgemeinen. Mit 1 Titelbild und 51 Abb. V: Steinlohe, Wüsten und Klimate der Vorzeit. M. Titelb. u. 49 Abb. VI: Gletscher einst u. jetzt. M. Titelb. u. 65 Abb. — f. a. Kohlen. Salzlagerstät. Abt. VI. Geometrie. Darstelle. o. G. B. Oberlehrer B. B. Fischer. Mit Fig. (Bd. 541.) — Analvt. G. d. Ebene s. Selbstunterr. Von Prof. B. Crantz. 55 Fig. (Bd. 504.) — Geometrisches Zeichnen. B. Zeichnl. A. Schubert. Mit Fig. (Bd. 568.) — f. a. Planimet. Projektionslehre. Stereometrie. Trigonometrie. Geschlechtskrankheiten. ihr Wesen, ihre Verbreitung, Bekämpfung u. Behütg. B. Generalarzt Prof. Dr. W. Schumburg. 3. Aufl. M. 4 Abb. u. 1 Tafel. (Bd. 251.) Geschlechtsunterschiede s. Fortpflanzung. Gesundheitslehre. Acht Vorläufe aus der G. Von weil. Prof. Dr. H. Budner. 4. Aufl. v. Obermedizinalrat Prof. Dr. M. v. Gruber. Mit 26 Abb. (Bd. 1.)

- Gesundheitslehre für Frauen. Von Prof. Dr. K. Baile. M. 11 Abb. (Bd. 538.) — s. a. Abwehrkräfte, Bakterien, Leibesüb. Gesundheitspolitik und Gesundheitsgewerbe. Von Übermedizinalrat Prof. Dr. M. v. Gruber. (Bd. 534.) Graphische Darstellung. Die. B. Heftat Prof. Dr. F. Auerbach. M. 100 Abb. (Bd. 437.) Haushalt siehe Bakterien, Chemie, Desinfektion, Naturwissenschaften, Physiol. Haustiere. Die Stammesgeschichte unserer H. Von Prof. Dr. C. Keller. Mit 28 Fig. (Bd. 252.) — siehe auch Tierzüchtung Abb. VI. Herz, Blutgefäße und Blut und ihre Erkrankungen. Von Prof. Dr. H. Rosin. Mit 18 Abb. (Bd. 312.) Hysterie s. Schulhystere, Stimme. Hypnotismus und Suggestion. Von Dr. E. Trönnier. 2. Aufl. (Bd. 199.) Immunitätslehre s. Abwehrkräfte d. Körp. Infektionsmalrechnung. Einführung in die. F. Von Prof. Dr. G. Kowalewski. 2. Aufl. Mit 18 Fig. (Bd. 197.) Integralrechnung s. Differentialrechnung. Kaffee, Tee, Kolaso u. die übrig. narkotisch. Getränke. Von Prof. Dr. A. Vielet. Mit 24 Abb. u. 1 Karte. (Bd. 132.) Kalender, Der. Von weil. Prof. Dr. W. F. Wisslicenus. 2. Aufl. (Bd. 69.) Käste. Die. Beleb., Erzeug. u. Verwert. Von Dr. H. Alt. 45 Abb. (Bd. 311.) Kinematographie s. Abb. VI. Konkavierung siehe Desinfektion. Korallen u. and. geheimtbl. Tiere. B. Prof. Dr. W. Man. Mit 45 Abb. (Bd. 231.) Kosmetik. Ein kurzer Abriss der ärztlichen Verschönerungslunde. Von Dr. J. Goedel. Mit 10 Abb. im Text. (Bd. 489.) Krankenpflege im Haus und Beruf. Von Chefarzt Dr. R. Berg. (Bd. 533.) Krebs, Der. Von Prof. Dr. R. Werner. (Bd. 494.) Kulturspazier. Unsere wichtigsten L. (Die Getreidegräser.) B. Prof. Dr. K. Gleisberg. 2. Aufl. M. 38 Fig. (Bd. 10.) Lebewesen. Die Beziehungen der Tiere und Pflanzen zueinander. Von weil. Prof. Dr. K. Kraepelin. 2. Aufl. M. 132 Abb. I. Der Tiere zueinander. II. Der Pflanzen zueinander u. zu d. Tier. (Bd. 426/427.) — s. a. Biologie, Organismen, Schädlinge. Leibesübungen. Die. und ihre Bedeutung für die Gesundheit. Von Prof. Dr. R. Bander. 3. Aufl. Mit 19 Abb. (Bd. 13.) — s. auch Turnen. Licht Das. u. d. Farben. (Einführung in die Optik.) B. Prof. Dr. L. Graeb. 4. A. 15.-20. Aufl. M. 100 Abb. (Bd. 17.) Luft, Wasser, Licht und Wärme. Neun Vorträge aus dem Gebiete der Experimentalchemie. Von Prof. Dr. R. Blochmann. 4. Aufl. Mit 115 Abb. (Bd. 5.) Luftschiffstoff. D. u. f. Verwertg. B. Prof. Dr. R. Kaiser. M. 13 Abb. (Bd. 313.) Mathematik. Naturwissenschaftl. u. B. I. Klasse. Altertum. Von Prof. Dr. Job. 2. Heidelberg. Mit 2 Fig. (Bd. 370.) — Math. Formelsammlung. Ein Wiederholungsbuch d. Elementarmath. B. Prof. Dr. S. Falobi. (Bd. 567.) — Praktische Mathem. B. Prof. Dr. K. Neudorff. I. Graph. und numer. Rechnen, laufm. Rechnen i. tägl. Leben, Wahrscheinlichkeitsrechnung. M. 62 Fig. u. 1 Tafel. II. Geometr. Konstruktionen, Perspektive, Ott., Zeit- u. Entfernungsberechnungen. Mit Fig. (Bd. 341. 526.) — Mathemat. Spiele. B. Dr. B. Uhren. 3. Aufl. R. Tiebel. u. 77 Fig. (Bd. 170.) — s. a. Arithmetik, Diff- u. Integralrechn., Geometrie, Infinitemalrechn., Perspektive, Planim., Projektionsl. Stereon., Trigon., Wahrscheinlichkeitsrechn., Mechanik. Von Kais. Ges. Reg.-Rat. u. v. Thering. 2. Bd. I: Die Mechanik d. fest. Körper. Mit 61 Abb. II: D. Mech. d. flüss. Körper. 34 Abb. (Bd. 303, 304.) Aufgaben aus d. technischen Mechanik für d. Schul- u. Selbstunterr. B. Prof. R. Schmidt. I. Bewegungslehre. Tit. 156 Aufg. u. Lösungen. R. zahlr. Fig. i. L. II. Dynamik. 140 Aufg. u. Lösungen. R. zahlr. Fig. i. L. — siehe auch Statik. (Bd. 558/559.) Mensch. Das M. s. Erforsch. u. j. Leben. Von Prof. Dr. O. Ganssen. 3. A. 40 F. (Bd. 30.) Mensch. Entwicklungsgeschichte d. M. B. Dr. A. Heilborn. Mit 60 Abb. (Bd. 388.) — Mensch d. Urzeit. Der. Vier Vorlesungen aus der Entwicklungsgeschichte des Menschengetschlechts. B. Dr. A. Heilborn. 2. Aufl. Mit zahlr. Abb. (Bd. 62.) — Der vorgeschichtl. Mensch siehe Eiszeit. Mensch u. Erde. Sitzungen von den Beziehungsverhältnissen zwischen beiden. Von weil. Prof. Dr. A. Dietrichhoff. 4. A. (Bd. 31.) — Natur u. Mensch siehe Natur. Mensch. Körper. Von n. Tätigkeit d. menschl. L. Einführung in die Physiol. d. Menschen. Von Prof. Dr. H. Sach. 5. Aufl. 14.—20. L. Mit 34 Abb. (Bd. 32.) — s. auch Anatomie, Arbeitsleistungen, Auge, Blut, Gehirn, Herz, Fortpflanzg., Nervensystem, Physiol., Sinne, Herbstbl. Mikroskop. Das. Von Prof. Dr. Scheffer. Mit 99 Abb. 2. Aufl. (Bd. 35.) — s. auch Pflanzenwelt d. M. Pfeile — Stiele — Blattäder. B. Prof. Dr. G. Mie. 3. A. M. 27 Fig. (Bd. 68.) Mond, Der. Von Prof. Dr. J. Frang. Mit 34 Abb. 2. Aufl. (Bd. 90.) Nahrungsmitte l. Einführung u. Bestimmung. Natur u. Mensch. B. Direkt. Prof. Dr. M. G. Schmidt. Mit 19 Abb. (Bd. 458.) Naturleben siehe Physiol. Naturphilosophie. Die mod. B. Privatvor. Dr. J. M. Werwien. (Bd. 491.) Naturwissenschaft und Religion. A. und R. in Kampf und Frieden. Von Dr. A. Pfeiffer. 2. Aufl. (Bd. 141.)

Naturwissenschaft und Technik. Um fassenden Webstuhl der Zeit. Übersicht über Wirkung der Entwicklung der R. und T. auf das gesamte Kulturleben. Von Prof. Dr. W. Baumbardt 3. Aufl. Mit 16 Abbildungen. (Bd. 23.)

Naturwissenschaften im Haushalt. Von Dr. J. Vongardt. 2 Bde. I. Wie sorgt die Hausfrau f. d. Gesundheit d. Familie? 31 Abb. II. Wie sorgt die Hausfrau f. gute Nahrung? 17 Abb. (Bd. 125/126.)

— R. u. Math. im klass. Altertum. Von Prof. Dr. Joh. L. Heiberg. Mit 2 Fig. (Bd. 370.)

Nerven. Vom Nervensystem, fein. Bau u. sein. Bedeutung für Leib u. Seele in gesund. u. krank. Zustände. B. Prof. Dr. R. Bandert. 2. Aufl. Mit 27 Fig. (Bd. 48.)

— siehe auch Anatomie.

Optik. Die opt. Instrumente. Von Dr. M. v. Rohr. 2. Aufl. M. 84 Abb. (Bd. 88.)

— s. a. Auge, Brille, Kinemat., Licht u. Farbe, Mikrosk., Spiegelk., Strahlen. Organismen. D. Welt d. O. In Entwickl. u. Zusammenhang dargest. B. Prof. Dr. R. Damert. Mit 52 Abb. (Bd. 236.)

— siehe auch Lebewesen.

Palaeozoologie siehe Tiere der Vorwelt. Perspektive. Grundzüge der P. nebst Anwendg. B. Prof. Dr. K. Doeblemann. Mit 91 Fig. u. 11 Abb. (Bd. 510.)

Pflanzen. Vermehrung u. Sexualität bei den Pfl. Von Prof. Dr. C. Hüster. Mit 38 Abb. (Bd. 112.)

— Die fleischfressenden Pflanzen. Von Dr. A. Wagner. Mit 82 Abb. (Bd. 344.)

— Uns. Blumen u. Pfl. i. Garten. B. Prof. Dr. U. Dammer. M. 69 Abb. (Bd. 360.)

— Uns. Blumen u. Pfl. i. Zimmer. B. Prof. Dr. U. Dammer. M. 65 Abb. (Bd. 359.)

— s. a. Botanik, Garten, Kulturfpl., Lebewesen, Pilze, Schädlinge.

Pflanzenphysiologie. B. Prof. Dr. H. Möllisch. Mit zahlr. Fig. (Bd. 569.)

Pflanzengesellschaft des Mikroskops. Die. Von Lehrer E. Neuland. 100 Abb. (Bd. 181.)

Phototomie. Von Prof. Dr. G. Kümmell. Mit 23 Abb. (Bd. 227.)

Photographie s. Abt. VI.

Physiol. Einführung in d. Ph. Die Grundbegriffe der modernen Naturlehre. B. Hofrat Prof. Dr. F. Auerbach. 4. Aufl. Mit zahlr. Fig. (Bd. 40.)

— Verdegang der mod. ph. B. Oberlehr. Dr. H. Keller. M. 13 Fig. (Bd. 343.)

— Experimentalphysiol. Von Prof. Dr. A. Böckstein. M. 90 Abb. (Bd. 371.)

— Physiol. in Küche und Haus. Von Prof. H. Sveitlamb. M. 51 Abb. (Bd. 478.)

— Die großen Physiker und ihre Leistungen. Von Prof. Dr. F. A. Schulze. Mit 7 Abb. (Bd. 324.)

— s. a. Energie, Optik, Wärme; ebenso Elektrotechnik Abt. VI.

Physiologie des Menschen. Von Privaldoz. Dr. A. Bispich. 4 Bde. I: Allgem. Physiologie II: Physiologie d. Stoffwechsels. III: Ph. d. Atmung, d. Kreislauf. u. d. Ausscheidung. IV: Ph. der Bewegungen und der Empfindungen. (Bd. 527—530.)

Physiologie siehe auch Arbeitsleistungen, Menschl. Körper, Pflanzophysiologie.

Pilze. Die. Von Dr. A. Götschiger. Mit 54 Abb. (Bd. 384.)

Planeten. Die. Von weil. Prof. Dr. B. Peter. Mit 18 Fig. (Bd. 240.)

Planimetrie s. Selbstunterricht. B. Prof. B. Gron. Mit 99 Fig. (Bd. 340.)

Praktische Mathematik s. Mathematik.

Projektionslehre. Die rechtwinklige Parallelprojektion und ihre Anwend. auf die Darstell. techn. Gebilde nebst Anhang über die schiefwinklige Parallelprojektion in kurzer leichtfaßlicher Darstellung für Selbstunterr. u. Schulgebr. B. Beichenl. N. Schudeis. M. Fig. (Bd. 564.)

Radium und Radioaktivität. Von Dr. M. Tentner zw. M. 33 Abb. (Bd. 405.)

Rechenmaschinen. Die, und das Maschinenrechnen. Von Reg.-Rat Dipl.-Ing. K. Benz. Mit 43 Abb. (Bd. 490.)

Röntgenstrahlen. D. M. u. ihre Anwendg. B. Dr. med. G. Busch. M. Abb. (Bd. 556.)

Säugling. Der. I. Ernährung u. Pflege. B. Dr. W. Kaupe. M. 17 Abb. (Bd. 154.)

Säuglingsfürsorge. B. Oberarzt Dr. Rott. (Bd. 509.)

Schachspiel. Das, und seine strategischen Prinzipien. Von Dr. M. Lange. 2. Aufl. Mit 2 Bildn., 1 Schachbrettosel u. 43 Darst. v. Übungsbispiel. (Bd. 281.)

— Die Hauptvertreter d. Schachspielenkunst u. die Eigenarten ihrer Spielführung. Von Dr. M. Lange. (Bd. 531.)

Schädlinge. Tierische und pflanzliche Sch. und ihre Bekämpfung. Von Prof. Dr. K. Edstein. 3. Aufl. M. Fig. (Bd. 18.)

Schulhygiene. Von Prof. Dr. E. Bürgerstein. 3. Aufl. Mit 43 Fig. (Bd. 96.)

Sexualbiologie s. Fortpflanzung, Pflanzen.

Sernalethil. B. Prof. Dr. O. E. Timmerding. (Bd. 592.)

Sinne d. Mensch., D. fünf. B. Prof. Dr. J. K. Krebs. 2. Aufl. M. 30 A. (Bd. 27.)

Sonne. Die. Von Dr. A. Krause. Mit 64 Abb. (Bd. 357.)

Spiegelk. siehe Abt. VI.

Spiel siehe mathem. Spiele, Schachspiel.

Sprache. Entwicklung der Spr. und Heilung ihrer Brechen bei Normalen, Schwachsinnigen und Schwerhörigen. B. Lehrer K. Nickel. (Bd. 586.)

— siehe auch Sprache Abt. III.

Statik. Mit Einzelk. der Festigkeitslehre. B. Baugewerkschuldirektor Reg.-Baum. A. Schau. Mit 149 Fig. i. T. (Bd. 497.)

— siehe auch Mechanik.

Stereometrie. Von Ohmn.-Dir. Dr. P. Buhle. (Bd. 532.)

Jeder Band gehestet M. 1.20 Aus Natur und Geisteswelt Jeder Band gebunden M. 1.50  
 Verzeichnis der bisher erschienenen Bände innerhalb der Wissenschaften alphabetisch geordnet

- Sterilisation siehe Desinfektion.  
 Stoffstoff s. Luftstoffsstoff.
- Stimme. Die menschliche St. und ihre Hygiene. Von Prof. Dr. P. H. Gerber. 2. Aufl. Mit 20 Abb. (Bd. 136.) — s. a. Sprache; ebenso Rhetorik Abt. III.
- Strahlen. Sichtbare u. unsichtb. V. Prof. Dr. R. Böhrnstein und Bros. Dr. W. Marckwald. 2. A. M. 85 Abb. (Bd. 64.) — s. auch Optik, Röntgenstrahlen.
- Suggestion, Hypnotismus und Suggestion. V. Dr. E. Trömer. 2. Aufl. (Bd. 199.)
- Süßwasser-Plankton. Das. V. weil. Prof. Dr. O. Schatzias. 2. A. 57 Abb. (Bd. 156.)
- Thermodynamik s. Abt. VI.
- Tiere. T. der Hormone. Von Prof. Dr. O. Abel. Mit 31 Abb. (Bd. 399.) — Fortpflanzung der T. V. Prof. Dr. R. Goldschmidt. M. 77 Abb. (Bd. 253.) — Tierfunde. Eine Einführung in die Zoologie. V. weil. Privatdozent Dr. K. Henning. Mit 34 Abb. (Bd. 142.) — Lebensbedingungen und Verbreitung der Tiere. V. weil. Prof. Dr. O. Maass. Mit 11 Karten und Abb. (Bd. 139.) — Zweigestalt der Geschlechter in der Tierwelt (Dimorphismus). Von Dr. F. Knauer. Mit 37 Fig. (Bd. 148.) — s. auch Aquarium, Bakterien, Haustiere, Korallen, Krebs, Lebewesen, Schädlinge, Urtiere, Vogelleben, Vogelzug, Wirbeltiere; Tierzüchtung Abt. VI.
- Trigonometrie. Ebene. 1. Selbstunterr. V. Prof. P. Crantz. M. 50 Fig. (Bd. 431.)
- Lüberlose. Die. Wesen, Verbreitung, Ursache, Verhütung und Heilung. Von Generalarzt Prof. Dr. W. Schumburg. 2. Aufl. M. 1 Taf. u. 8 Fig. (Bd. 47.)
- Turnen. Das. Von Oberl. F. Eckardt. — s. auch Leibesübungen. (Bd. 583.)
- Urtiere. Die. Einführung i. d. Wissenschaft vom Leben. Von Prof. Dr. R. Goldschmidt. 2. A. M. 44 Abb. (Bd. 160.)
- Verbildung. Körperteile, im Kindesalter u. ihre Verhütung. Von Dr. M. David. Mit 26 Abb. (Bd. 321.)
- Vererbung. Erp. Abstammas. — R. Lehre. V. Dr. E. Lehmann. 20 Abb. (Bd. 379.) — Geistige Veranlagung u. V. von Dr. phil. et med. G. Sommer. (Bd. 512.)
- Vogelleben. Deutsches. Von Prof. Dr. A. Voigt. (Bd. 221.)
- Vogelzug und Vogelschutz. Von Dr. W. R. Eckardt. Mit 6 Abb. (Bd. 218.)
- Vollernährungsmittel siehe Ernährung u. V. Wahrscheinlichkeitsrechnung. Einf. i. d. V. von Prof. Dr. R. Suppantitschitsch. (Bd. 580.)
- Wald. Der dtche. V. Prof. Dr. H. Hauserath. 2. Aufl. M. Bilberanh. u. 2. Karten. — siehe auch Holz Abt. VI. (Bd. 153.)
- Wärme. Die Lehre v. d. W. V. Prof. Dr. R. Böhrnstein. M. 33 Abb. (Bd. 172.) — s. a. Luft, Wärmekraftmasch., Wärmelehre, techn. Thermodynamik Abt. VI.
- Wasser. Das. Von Geh. Reg.-Rat Dr. O. Anselmino. Mit 44 Abb. (Bd. 291.)
- Weidwerk. Das deutsche. Von G. Frhr. v. Nordenstiel. (Bd. 436.)
- Weltall. Der Bau des W. V. Prof. Dr. J. Scheiner. 4. A. M. 26 Fig. (Bd. 24.)
- Weltäther siehe Moleküle.
- Weltbild. Das astronomische W. im Wandel der Zeit. Von Prof. Dr. S. Ovendenheim. 2. Aufl. Mit 24 Abb. (Bd. 110.) — siehe auch Astronomie.
- Weltentstehung. Entstehung d. W. u. d. Erde nach Sage u. Wissenschaft. V. Prof. Dr. M. Weinsteins. 2. Aufl. (Bd. 223.)
- Weltuntergang. Untergang der Welt und der Erde nach Sage und Wissenschaft. V. Prof. Dr. M. Weinsteins. (Bd. 470.)
- Wetter. Gut und schlecht. Von Dr. R. Hennig. Mit 46 Abb. (Bd. 349.)
- Wind u. Wetter. V. Prof. Dr. L. Weber. 2. Aufl. M. 28 Fig. u. 3 Taf. (Bd. 55.)
- Wirbeltiere. Vergleichende Anatomie der Sinnesorgane der W. Von Prof. Dr. W. Lubosch. Mit 107 Abb. (Bd. 282.)
- Zahnheilkunde siehe Gebiss.
- Zeichnen siehe Geometrisches Zeichnen.
- Zellen- und Gewebelehre siehe Anatomie des Menschen, Biologie.

## VI. Recht, Wirtschaft und Technik.

- Agrikulturchemie. Von Dr. P. Krätsche. Mit 21 Abb. (Bd. 314.)
- Alkoholismus. Der. Von Dr. G. Gruber. Mit 7 Abb. (Bd. 103.) — Seine Wirkungen u. seine Bekämpfung. Hrsg. v. Centralverband z. Bekämpfung d. A. in Berlin. III. Teil. (Bd. 145.) (I. u. II. Teil s. Alkoholismus v. Gruber.)
- Amerika. Aus dem amerik. Wirtschaftsleben. Von Prof. J. L. Laughlin. Mit 9 graphisch. Darstellung. (Bd. 127.)
- Angestellte siehe Kaufmännische A.
- Antike Wirtschaftsgeschichte. Von Dr. O. Neurath. (Bd. 258.) — siehe auch Antikes Leben Abt. IV.
- Arbeiterschutz und Arbeiterversicherung. Von Prof. Dr. v. Schwedineck-Südendorff. 2. Aufl. (Bd. 78.) — siehe auch Soziale Bewegung.
- Arbeitsleistungen des Menschen. Die. Einführ. in d. Arbeitsphysiologie. V. Prof. Dr. H. Voruta. M. 14 Fig. (Bd. 539.) — Berufswahl, Vergabung u. A. in ihren gegenseitigen Beziehungen. Von W. J. Ruttman. Mit 7 Abb. (Bd. 522.)
- Arzneimittel und Genussmittel. Von Prof. Dr. O. Schmiedeberg. (Bd. 363.)
- Arzt. Der. Seine Stellung und Aufgaben im Kulturleben der Gegenw. Von Dr. med. M. Fürst. (Bd. 265.)

**Automobil.** Das. Eine Einf. in d. Bau d. heut Personen-Kraftwagens. B. Dr.-Ing. K. Blau. 3. Aufl. 11.—16. T. P. 98 Abb. u. Titelbl. (Bd. 166.)  
**Bahnen** i. Eisenbahnen, Klein- u. Straßenbahnen, Verkehrsentwicklung.  
**Baulunde.** Der Eisenbetonbau. B. Dipl.-Ing. E. Haimovici. Mit 81 Abb. (Bd. 275.) — siehe auch Städtebau.

**Baukunst** siehe Abt. III.

**Baustoffe.** Die B. des Hauses, ihre Eigen-schaften, Verwendung u. Erhaltung. Von Prof. M. Girndt. (Bd. 443.)  
**Beleuchtungswesen.** Das moderne. Von Dr. H. Lutz. Mit 54 Abb. (Bd. 433.)  
**Bergbau.** B. Bergreisenbar f. B. Wedding. (Bd. 467.)

**Berufswahl.** Vergabung u. Arbeitsleistung in ihren gegenseitigen Beziehungen. B. W. J. Ruttmann. M. 7 Abb. (Bd. 522.)

**Bevölkerungslehre.** Von Prof. Dr. M. Haushofer. (Bd. 50.)

**Bewegungslehre** f. Mechan., Aufg. a. d. M. Vierbraueri. Von Dr. A. Bau. Mit 47 Abb. (Bd. 333.)

**Blüna** f. Buchhaltung u. B. Blumen. Uniere Bl. und Pflanzen im Garten. Von Prof. Dr. H. Dammer. Mit 69 Abb. (Bd. 360.)

— unl. Bl. u. Pfl. i. Zimmer. B. Prof. Dr. H. Dammer. M. 65 Abb. (Bd. 359.)

— siehe auch Garten.  
**Brauerei** f. Bierbrauerei.

**Buch.** Wie ein B. entsteht. B. Prof. A. B. Unger. 4. Aufl. 2. Taf. u. Abb. (Bd. 175.)

— siehe auch Buchgewerbe, Schrift- u. Buchwesen Abt. IV.

**Buchhaltung** i. Bilanz, Kaufm., und ihre Beziehungen z. buchhalter. Organisation, Kontrolle u. Statistik. B. Dr. P. Gerster. M. 4 schemat. Darstell. (Bd. 507.)

**Chemie.** Ch. u. Technologie d. Syringstoffe. Von Prof. Dr. R. Biedermann. Mit 15 Fig. (Bd. 286.)

— Ch. in Küche und Haus. Von Dr. J. Klein. 3. Aufl. (Bd. 76.)

— f. auch Agriculturchemie, Elektrochemie Farben, Technik; ferner Chemie Abt. V.

**Dampfkessel** siehe Feuerungsanlagen.

**Dampfmaschine.** Dir. Von Geh. Bergrat Prof. R. Bater. 2 Bde. I: Wirkungsweise des Dampfes in Kessel und Maschine. 3. Aufl. Mit 45 Abb. (Bd. 393.)

II: Ihre Gestaltung und ihre Verwen-dung. Mit 95 Abb. u. 1 Taf. (Bd. 394.)

**Desinfektion.** Sterilisation und Konser-vierung. Von Reg.- und Med.-Rat Dr. H. Solbrig. Mit 20 Abb. (Bd. 401.)

**Dentist** siehe Handel, Handwerk, Land-wirtschaft, Reich, Reichsversicherung, Schiffahrt, Versicherung, Biedwerk, Wirt-schaftsleben, Bivilprozeßrecht.

**Drähte und Kabel**, ihre Anfertigung und Anwendung in d. Elektrotechnik. B. Telegr.-Insp. H. Brück. M. 43 Abb. (Bd. 285.)

**Dynamit** f. Mechanik, Aufg. a. d. M. 2. Bb., Thermodynamik.

**Eisenbahnwesen.** Das. Von Eisenbahnbau-u. Betriebsinst. a. D. Biedermann. 2. Aufl. Mit 56 Abb. (Bd. 144.)

**Eisenbetonbau.** Von Dipl.-Ing. E. Haimovici. Mit 81 Abb. (Bd. 275.)

**Eisenhüttenwesen.** B. weil. Geh. Bergr. Prof. Dr. H. Wedding. 4. Aufl. v. Bergrei. F. W. Wedding. M. 15 Fig. (Bd. 20.)

**Elektrische Kraftübertragung.** Dir. B. Ing. B. Köhn. Mit 137 Abb. (Bd. 424.)

**Elektrochemie.** Von Prof. Dr. R. Arndt. Mit 38 Abb. (Bd. 234.)

**Elektrotechnik.** Grundlagen der E. Von Dr. U. Röth. Mit 72 Abb. (Bd. 391.)

— siehe a. Drähte u. Kabel, Telegraphie, Erbrect, Testamentserrichtung und G. Von Prof. Dr. F. Leonhard. (Bd. 429.)

**Ernährung u. Vollsnahrungsmittel** f. Abt. V. Farben u. Farbstoffe. J. Erzeug. u. Ver-wend. B. Dr. A. Bart. 31 Abb. (Bd. 483.)

— siehe auch Licht Abt. V.

**Feuerungsanlagen.** Industr., u. Dampfkessel. B. Ing. J. E. Mayer. 88 Abb. (Bd. 348.)

**Finanzwissenschaft.** Von Prof. Dr. S. P. Altman. 2 Bde. 2. Aufl. I. 2019. Teil. II. Besond. Teil. (Bd. 549—550)

— siehe auch Geldwesen.

**Frauenarbeit.** Ein Problem d. Kapitalism. B. Prof. Dr. R. Wilbrandt. (Bd. 106.)

— siehe auch Frauenbewegung Abt. IV.

**Funktelegraphie** siehe Telegraphie.

**Fürsorge** f. Säuglingss., Kriegsbeschädig-tentfürs.; Jugendfürs. Abt. II.

**Garten.** Der Kleingarten. B. Redakt. Joh. Schneider. Mit 80 Abb. (Bd. 498.)

— Der Haugarten. Von Gartenarchitekt B. Schubert. Mit Abb. (Bd. 502.)

— siehe auch Blumen.

**Gartenkunst.** Gesch. d. B. Baurat Dr.-Ing. Chr. Rand. M. 41 Abb. (Bd. 274.)

**Gartenstadtbewegung.** Dir. Von General-schreiter H. Kambsmeier. 2. Aufl. Mit 43 Abb. (Bd. 259.)

**Gefangenweien** f. Verbrechen.

**Geldwesen.** Zahlungsverkehr und Vermö-gensverwalt. B. G. Maier. (Bd. 398.)

— f. a. Finanzwissen. ; Münze Abt. IV. Genügmittel siehe Kasse, Tabak, Arznei-mittel und Genügmittel.

**Geschüze.** Die. Von Generalmajor a. D. Karl Bahn. Mit Abb. (Bd. 365.)

**Gesundheitspolitik und Gesundheitsgesetz-gebung.** B. Obermedizinalrat Prof. Dr. M. v. Grubert. (Bd. 534.)

**Getränke** siehe Kaffee, Tee, Kola.

**Getreidegräser** siehe Kulturslänen.

**Gewerblicher Rechtszug** in Deutschland. B. Patentamt. B. Toldsdorf. (Bd. 138.)

— siehe auch Urheberrecht.

**Graphische Darstell.** Die. B. Hofrat Prof. Dr. F. Auerbach. M. 100 Abb. (Bd. 457.)

- Hondel, Geschichte des Welth. V. Prof. Dr. M. G. Schmidt. 2. Aufl. (Bd. 118.) — Geschichte des deutschen Handels. Von Prof. Dr. W. Langenbeck. (Bd. 237.) Handfeuerwaffen. Die. Entwickl. u. Techn. V. Major R. Weiß. 69 Abb. (Bd. 364.) Handwerk. D. deutsche, in s. Kulturgechichtl. Entwickl. V. Geh. Schult. Dr. E. Otto. 4. Aufl. M. 33 Abb. (Bd. 14.) Haushalt s. Haushalten, Chemie, Desinfekt., Garten, Jurisprud., Naturwiss., Physik. Häuserbau siehe Baukunde, Baustoffe, Beleuchtungswesen, Heizung und Lüftung, Wohnungseinrichtung. Hebezeuge. Das Heben fester, flüssiger und luftförmiger Körper. Von Geh. Bergrat Prof. R. Bäter. M. 67 Abb. (Bd. 196.) Heizung und Lüftung. Von Ingenieur F. E. Mayer. Mit 40 Abb. (Bd. 241.) Holz. Das h. seine Bearbeitung u. seine Verwendung. V. Insp. F. Grohmann. Mit 39 Originalabb. i. T. (Bd. 473.) — Die Oberflächenbehandlung und die Kunstschänen des Holzes. Von Inspektor F. Grohmann. M. Abb. (Bd. 474.) Hotelweisen, Das. Von B. Damme-Tierné. Mit 30 Abb. (Bd. 331.) Hüttenwesen siehe Eisenhüttenwesen. Japaner, Die, i. d. Weltwirtschaft. V. Prof. Dr. K. Rathgen. 2. Aufl. (Bd. 72.) Immunitätslehre s. Abwehrkräfte Abt. V. Ingenieurtechnik. Bilder aus der S. Von Baur, K. Merdel. M. 43 Abb. (Bd. 60.) — Schöpfungen der Ingenieurtechnik der Neuzeit. Von Geh. Regierungsrat M. Geitel. Mit 32 Abb. (Bd. 28.) Instrumente siehe Optische S. Jurisprudenz häusl. Leben, S. Familie und Haushalt. V. Rechtsauw. V. Biengräber. 2 Bde. (Bd. 219, 220.) — siehe auch Miete. Kabel s. Drähte und K. Kaffee, Tee, Kakao u. d. übrigen norbot. Getränke. Von Prof. Dr. A. Wieler. Mit 24 Abb. u. 1 Karte. (Bd. 132.) Kälte, Die, ihr Wesen, ihre Erzeugung und Bewertung. Von Dr. H. Alt. Mit 45 Abb. (Bd. 311.) Kaufmann. Das Recht des K. V. Justizrat Dr. M. Strauß. (Bd. 409.) Kaufmännische Angestellte. D. Recht d. K. A. Von Justizrat Dr. M. Strauß. (Bd. 361.) Kinematographie. V. Dr. H. Lehmann. Mit 69 Abb. (Bd. 358.) Klein- u. Straßenbahnen. V. Ob.-Ing. a. D. A. Liebmann. M. 85 Abb. (Bd. 322.) Kohlen. Unsere. V. Bergass. V. Kukul. Mit 60 Abb. u. 3 Taf. (Bd. 396.) Kolonialbotanik. Von Prof. Dr. F. Cobeller. Mit 21 Abb. (Bd. 184.) Kolonisation, Innere. Von A. Brenning. (Bd. 261.) Konserverierung siehe Desinfektion. Konsumgenossenschaft, Die. Von Prof. Dr. F. Staudinger. (Bd. 222.) — s. auch Mittelstandsbewegung, Wirtschaftliche Organisationen. Kraftanlagen siehe Feuerungsanlagen und Dampfkessel, Dampfmaschine, Wärmeträummaschine, Wasserkraftmaschine. Kraftübertragung. Die elektrische. Von Ing. V. Köhn. Mit 137 Abb. (Bd. 424.) Krankenpflege in Haus und Beruf. Von Chesarzi Dr. M. Berg. (Bd. 533.) Krieg. Der K. im Zeitalter des Verkehrs u. der Technik. V. Major A. Meyer. Mit 3 Abb. (Bd. 271.) — K. und Sieg. Eine kurze Darstellung moderner Kriegskunst. V. Kaj. ottoman. Major a. D. F. C. Endres. (Bd. 519.) — Kulturgechichte des K. Von Prof. Dr. K. Weule, Geh. Hofrat Prof. Dr. E. Bethe, Prof. Dr. B. Schmeidler, Prof. Dr. A. Doren, Prof. Dr. P. Herre. (Bd. 561.) Kriegsbeschädigtenfürs. V. Med.-Rat Dr. Rebentisch, Dir. d. Städt. Arbeitsamts Dr. Schlotter, Gewerbeschuldir. Bäck u. Dr. S. Kraus. (Bd. 523.) Kriegsschiff, Das. Seine Entstehung und Verwendung. Von Geh. Marinebaurat E. Krieger. Mit 60 Abb. (Bd. 389.) Kriminalistik, Moderne. Von Amtsräther Dr. A. Hellwig. M. 18 Abb. (Bd. 476.) — s. a. Verbrechen, Verbrecher. Küche siehe Chemie in Küche und Haus Kulturgechichte des Krieges siehe Krieg. Kulturlandw. Unsere wichtigsten K. (die Getreidegräser). V. Prof. Dr. K. Giebenhagen. 2. Aufl. M. 38 Fig. (Bd. 10.) Landwirtschaft, D. deutsche. V. Dr. W. Claassen. M. 15 Abb. u. 1 Karte. (Bd. 215.) Landwirtschaftliche Maschinenkunde. Von Prof. Dr. G. Fischer. Mit 62 Abbild. (Bd. 316.) Luftfahrt, Die, ihre wissenschaftlichen Grundlagen und ihre technische Entwicklung. Von Dr. R. Niemann. 3. Aufl. v. Dr. F. Huth. M. 60 Abb. (Bd. 300.) Luftflockstoff, Der. u. s. Verm. V. Prof. Dr. K. Kaiser. M. 13 Abb. (Bd. 313.) Lüftung, Heizung und L. Von Ingenieur F. E. Mayer. Mit 40 Abb. (Bd. 241.) Marx. Von Prof. Dr. R. Willbrandt. — s. auch Sozialismus. (Bd. 572.) Maschinen s. Hebezeuge, Dampfmaschine, Wärmeträummasch., Wasserkraftmasch. Maschinenelemente. Von Geh. Bergrat Prof. R. Bäter. 2. A. M. 175 Abb. (Bd. 301.) Maschinenkunde siehe Landwirtschaft. Masse und Meissen. Von Dr. W. Blod. Mit 34 Abb. (Bd. 385.) Mechanik. Von Kais. Geh. Reg.-Rat A. v. Thering. I: Die Mechanik d. festen Körper. M. 61 Abb. II: Die Mechanik d. flüss. K. M. 34 Abb. (Bd. 303/304.)

**Mechanik.** Aufgaben aus der techn. Mf. b. Schul- u. Selbstunterr. B. Prof. N. Schmitt. M. zahlr. Fig. I. Bewegungsl., Statil. 156 Abb. u. Lösungen. II. Dynam. 140 U. u. Lös. (Bd. 558/559.)

**Messen** siehe Maße und Messen.

**Metalle.** Die. Von Prof. Dr. K. Scheib. 3. Aufl. Mit 11 Abb. (Bd. 29.)

**Niete.** Die, nach dem VGB. Von Justizrat Dr. M. Strauß. (Bd. 194.)

**Miltosov, Das.** B. Prof. Dr. W. Scheffer. 2. Aufl. Mit 99 Abb. (Bd. 85.)

**Misch.** Die, und ihre Produkte. Von Dr. A. Reitz. Mit 16 Abb. (Bd. 362.)

**Mittelstandsbewegung.** Die moderne. Von Dr. L. Wüffelmann. (Bd. 417.)

— siehe Konsumgenoss.. Wirtschaftl. Org.

**Naturwissenschaften im Haushalt.** B. Dr. J. Bongardt. I. Wie sorgt die Hausfrau für die Gesundh. d. Familie? Mit 31 Abb. II. Wie sorgt d. Hausfrau für gute Nahrung? M. 17 Abb. (Bd. 125, 126.)

— I. Chemie, Begriff in Küche u. haus.

**Naturwissenschaften und Technik.** Am laufenden Webstuhl der Zeit. Überblick über

Wirkungen d. N. u. T. auf das gesamte Kulturreben. Von Prof. Dr. W. Launhardt. 3. Aufl. M. 16 Abb. (Bd. 23.)

**Rautit.** B. Dr. F. Möller. 50 Fig. (Bd. 255.)

**Obstbau.** Von Dr. E. Voges. M. 18 Abb. (Bd. 107.)

**Optischen Instrumente.** Die. Von Dr. M. v. Rohr. 2. Aufl. Mit 84 Abb. (Bd. 88.)

**Organisationen.** Die wirtschaftlichen. Von Privatdoz. Dr. E. Ledderer. (Bd. 428.)

**Ostmark.** Die. Eine Einführung in die Probleme ihrer Wirtschaftsgesch. Hrsg. von Dr. W. Witscherlich. (Bd. 351.)

**Patente u. Patentrecht** s. Gewerbl. Rechtsch.

**Pervetus mobile, Das.** B. Dr. F. J. Schäf. Mit 38 Abb. (Bd. 462.)

**Photchemie.** Von Prof. Dr. G. Kümmeli. Mit 23 Abb. (Bd. 227.)

**Photographie.** Die, ihre wissenschaftlichen Grundlagen u. i. Anwendung. B. Dr. O. Brelinger. Mit 65 Abb. (Bd. 414.)

— Die künstlerische Photographie. Von Dr. W. Warstat. M. 12 Tafeln. (Bd. 410.)

— Angewandte Liebhaber-Photographie. Ihre Technik und ihr Arbeitsfeld. Von Dr. W. Warstat. Mit Abb. (Bd. 535.)

**Physik in Küche und Haus.** Von Prof. Dr. S. Speckamp. M. 51 Abb. (Bd. 478.)

— siehe auch Physik in Abt. V.

**Postwesen, Das.** Entwicklung und Bedeutg. Von Postrat J. Bruns. (Bd. 165.)

**Rechenmaschinen.** Die, und das Maschinentechnik. Von Reg.-Rat Dipl.-Ing. K. Lenz. Mit 43 Abb. (Bd. 490.)

**Recht** siehe Eherecht, Erbrecht, Gewerbl.

Rechtsclub, Jurispr., Kaufm., Kaufm. Angest., Urheberr., Verbrechen, Kriminalist., Verfassungsr., Wahlr., Civilprozeßr.

**Rechtsprobleme.** Moderne. B. Geb. Justizrat Prof. Dr. J. Schöller. 3. Aufl. (Bd. 128.)

**Reichsversicherung.** Die. Von Landesverfach.-Assessor H. Seelmann. (Bd. 380.)

**Aufländ. wirtschaftliche Kultur.** B. Syndicatus Dr. Wallroth. (Bd. 562.)

— siehe auch Russland Abt. IV.

**Soldlagerstätten.** Die deutschen. Von Dr. C. Riemann. Mit 27 Abb. (Bd. 407.)

— siehe auch Geologie Abt. V.

**Schulgängersorge.** Von Oberarzt Dr. Rott. (Bd. 509.)

**Schiffahrt, Deutsche, u. Schifffahrtspol.** d. Ganz. B. Prof. Dr. K. Thiele. (Bd. 169.)

**Schiffbau** siehe Kriegsschiff.

**Schmiedst.** Die, u. d. Schmucksteinindustr.

B. Dr. A. Gypeler. M. 64 Abb. (Bd. 376.)

**Soziale Bewegungen und Theorien bis zur modernen Arbeiterbewegung.** Von G. Maier. 4. Aufl. (Bd. 2.)

— f. a. Arbeiterschub u. Arbeiterverficher.

**Sozialismus.** Gesch. der sozialist. Ideen i. 19. Ich. B. Privatdoz. Dr. Fr. Mücke. 2. U. I: D. ration. Soz. II: Proudhon u. b. entwicklungsgeschichtl. Soz. (Bd. 269, 270.)

— siehe auch Marx; Rom, iog. Kampfe i. alten R. Abt. IV.

**Spinnerei.** Von Dir. Prof. M. Lehmann. Mit 35 Abb. (Bd. 338.)

**Sprengstoffe.** Chemie u. Technol. d. Spr. Von Prof. Dr. R. Biedermann. Mit 15 Fig. (Bd. 286.)

**Staat** siehe Abt. IV.

**Statistik.** Mit Einschluk der Festigkeitslehre. Von Reg.-Baum. Direktor A. Schau. Mit 149 Fig. im Text. (Bd. 497.)

— siehe auch Mechanik, Aufg. a. d. M. I.

**Statistik.** B. Prof. Dr. S. Schott. (Bd. 442.)

**Stenographiesysteme.** D. dtisch. i. Entwicklg. u. i. Anwendg. B. Oberlehrer R. Weinmeister, Leitor f. Stenogr. (Bd. 536.)

**Strafe und Verbrechen.** Geschichte u. Organis. d. Gefangenwes. B. Strafanstalldir. Dr. med. P. Pollitt. (Bd. 323.)

**Straßenbahnen.** Die Klein- u. Straßenb.

Von Obering. a. D. A. Liebmann. Mit 82 Abb. (Bd. 322.)

**Tabak.** Der. Anbau, Handel u. Verarbeit. B. Jac. Wolf. M. 17 Abb. (Bd. 416.)

**Technik.** Die chemische. Von Dr. A. Müller. Mit 24 Abb. (Bd. 191.)

— siehe auch Elektrotechnik.

**Tee** siehe Kaffee.

**Telegraphie.** Die, i. i. Entwicklg. u. Bedeutg. B. Postrat F. Bruns. M. Fig. (Bd. 183.)

— Telegraphen- und Fernsprechtechnik in ihrer Entwicklung. Von Telegr.-Inst. H. Brügel. Mit 58 Abb. (Bd. 235.)

— Die Funktelegr. B. Telegr.-Inst. H. Brügel. M. 51 Abb. 3. U. (Bd. 167.)

— siehe auch Drähte und Kabel.

**Testamentserrichtung und Erbrecht.** Von Prof. Dr. F. Leonhard. (Bd. 429.)

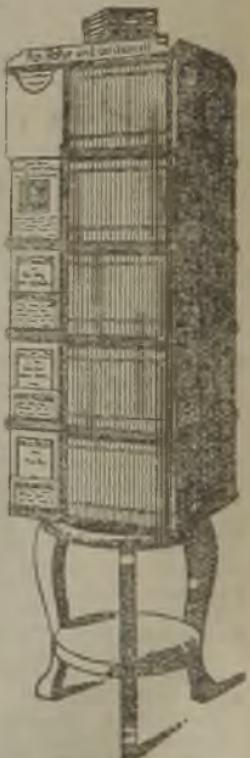
**Thermodynamik.** Aufgaben aus d. Z. B. Sch. Bergart Prof. Dr. R. Batter.

— siehe auch Wärmelehre. (Bd. 596.)

**Tierzüchtung.** Von Dr. G. Wilsbör. Mit 30 Abb. auf 12 Tafeln. (Bd. 369.)

- Uhr, Die. Von Reg.-Vorführer a. D. H. Böd. Mit 47 Abb. (Bd. 216.)  
Urheberrecht. Das Recht an Schrift- und Kunstwerken. Von Rechtsanw. Dr. M. Mothes. (Bd. 485.)  
— siehe auch gewerblich. Rechtsschutz.  
Verbrechen. Strafe und V. Geschichte u. Organisation d. Gefängniswesens. V. Strafanstl.-Dir. Dr. med. P. Böllib. (Bd. 323.)  
— Verbrechen und Übergläub. Stizzen aus der volkstümlichen Kriminalistik. V. Amtsrichter Dr. A. Hellwig. (Bd. 212.)  
— Moderne Kriminalistik. V. Amtsrichter Dr. A. Hellwig. M. 18 Abb. (Bd. 476.)  
Verbrecher. Die Psychologie des V. (Kriminopsych.) V. Girasantschikov. Dr. med. P. Böllib. 2. Au. M. 5 Diagr. (Bd. 248.)  
— s. a. Handschriftenbeurte. Abt. I.  
Verfassg. Grundz. d. V. d. Deutich. Reiches. V. Geheimrat Prof. Dr. E. Loewings. 4. Aufl. (Bd. 34.)  
— V. u. Verwalt. der deutschen Städte. Von Dr. Matth. Schmidt. (Bd. 466.)  
— Deutsch. Verfassgstr. i. geschäftl. Entwickl. V. Br. Dr. E. Hubrich. 2. Au. (Bd. 80.)  
Verkehrsentwicklung d. Deutschl. 1800 b. d. Gm. V. Prof. Dr. W. Dötz. 2. Au. (Bd. 15.)  
Versicherungswesen. Grundzüge des V. V. Prof. Dr. A. Manes. 2. Au. (Bd. 105.)  
— siehe Arbeitsschutz. Reichsversicherung.  
Vollnahrungsmittel s. Ernähr.u. V. Abt. V.  
Waffentechnik | Geschütze, Handfeuerwaffen.  
Wahlrecht, Das. Von Reg.-Rat Dr. O. Boenigen. (Bd. 249.)  
Wald, Der deutsche. V. Prof. Dr. Haussrath. 2. Aufl. Bilderanh. u. Kart. (Bd. 158.)  
Wärmetaufnahmestrahnen, Die neueren. Von Geh. Bergrat Prof. R. Vater. 2 Bde. I: Einführung in die Theorie u. h. Bau d. Gasmaschinen. 4. Au. M. 42 Abb. (Bd. 21.) II: Gaserzeuger, Grobgasmasch., Dampf- u. Gasturbine. 3. Au. M. 45 Abb. (Bd. 86.)  
— siehe auch Kraftanlagen.  
Wärmelehre, Einführ. i. d. techn. (Thermodynamik). Von Geh. Bergrat Prof. R. Vater. M. 40 Abb. i. Text. (Bd. 516.)  
— s. auch Thermodynamik.  
Wasser, Das. Von Geh. Reg.-Rat Dr. O. Anselmino. Mit 44 Abb. (Bd. 291.)  
— s. a. Luft, Wass., Licht, Wärme Abt. V.  
Wasserstroßmaschinen u. d. Ausnützung d. Wasserkräfte. V. Kais. Geh. Reg.-Rat A. v. Töbing. 2. Au. M. 57 Fig. (Bd. 228.)  
Weberei. Von Prof. Bauer. (Bd. 468.)  
Weidwerk, Das deutsche. Von G. Fr. v. Nordenflicht. (Bd. 436.)  
Weinbau und Weinbereitung. Von Dr. F. Schmittbennet. 34 Abb. (Bd. 332.)  
Welthandel siehe Handel.  
Wirtschaftliche Erdkunde. Von weil. Prof. Dr. Chr. Gruber. 2. Aufl. Bearb. von Prof. Dr. A. Dove. (Bd. 122.)
- Virtschaftsgesch. I. Antike W. Ostmark  
Virtschaftsleben, Deutisch. Auf geograph. Grundl. gesch. v. weil. Bros. Dr. Gruber. 3. Au. v. Dr. H. Kleinlein. (Bd. 42.)  
— Die Entwicklung des deutschen Wirtschaftslebens im letzten Jahrhundert. V. Bros. Dr. L. Böhle. 3. Aufl. (Bd. 57.)  
— Deutisch. Stellung i. d. Weltwirtsch. V. Prof. Dr. B. Arndt. 2. Au. (Bd. 179.)  
— Aus dem amerikanischen Wirtschaftsl. V. Prof. J. L. Laughlin. (Bd. 127.)  
Wirtschaftsleben. Russlands wirtsc. Kultur. V. Schub. Dr. Wallroth. (Bd. 562.)  
— Die Japaner in d. Weltwirtschaft. V. Prof. Dr. K. Rathgen. 2. Au. (Bd. 72.)  
Wirtschaftlichen Organisationen, Die. Von Privatdoz. Dr. E. Bechter. (Bd. 428.)  
— s. Konföderation. Mittelstandsbeweg.  
Wohnungseinrichtung. Von Reg.-Baumeister Bargil. (Bd. 499.)  
Zeichnen, techn. V. Reg.- u. Gewerbeschulrat Prof. Dr. Hoffmann. (Bd. 548.)  
Zeitungswesen. V. Dr. H. Dies. (Bd. 328.)  
Zivilprozeßrecht. Das deutsche. Von Ju- stizrat Dr. M. Strauß. (Bd. 315.)  
Zollwe. V. Reg.-Rat Dr. Klein. (Bd. 508.)

Das  
drehbare  
Gestell  
für die Sammlung  
aus Natur u.  
Geisteswelt,  
gesellig und mah-  
voll in der Form  
und praktisch im  
Gebrauch, will je-  
dem Freunde der  
schmucken, gehalt-  
vollen Bändchen  
deren Vereinigung  
zueiner wertvollen  
Handbibliothek er-  
leichtern, um so  
die Freude an der  
ständigen Benut-  
zung der liege-  
wordenen Bücher  
noch wesentlich zu  
erhöhen.



Preis des Gestells  
(für 500 Bände)  
aus dunkelbraun  
geräuchertem Holz  
mit Fuß M. 60.—  
ohne Fuß M. 55.—

Weitere Bände sind in Vorbereitung. —

# DIE KULTUR DER GEGENWART IHRE ENTWICKLUNG UND IHRE ZIELE HERAUSGEGEBEN VON PROF. PAUL HINNEBERG VERLAG VON B. G. TEUBNER IN LEIPZIG UND BERLIN

## III. Teil. Die mathematischen, naturwissenschaftlichen und medizinischen Kulturgebiete. [19 Bände.]

(\* erschienen, † unter der Presse.) In Halbfanz geb., jeder Band 2 Mark mehr.

### \*I.Abt. Diemath. Wissenschaften. (1 Bd.)

Abteilungsleiter u. Bandredakteur: F. Klein. Bearb. v. P. Stäckel, H. E. Timerding, A. Voß, H. G. Zeuthen. 5 Lfgn. \*I. Lfg. (Zeuthen) geh. M. 3.— \*II. Lfg. (Voß u. Timerding). geh. M. 6.— \*III. Lfg. (Voß) geh. M. 5.—

### II. Abt. Die Vorgeschichte der mod. Naturwissenschaften u. d. Medizin. (1 Bd.)

Bandredakteure: J. Ilberg u. K. Sudhoff.

### III. Abt. Anorg. Naturwissenschaften.

Abteilungsleiter: E. Lecher.

### \*Ed. 1. Physik. Bandredakteur: E. Warburg. Bearb. v. F. Auerbach, F. Braun, E. Dorn, A. Einstein, J. Elster, F. Exner, R. Gans, E. Gehrcke, H. Geitel, E. Gumlich, F. Hasenöhrl, F. Henning, L. Holborn, W. Jäger, W. Kaufmann, E. Lecher, H. A. Lorentz, O. Lummer, St. Meyer, M. Planck, O. Reichenheim, F. Richarz, H. Rubens, E. v. Schweidler, H. Starke, W. Voigt, E. Warburg, E. Wiechert, M. Wien, W. Wien, O. Wiener, P. Zeeman. M. 22.—, M. 24.—

### \*Ed. 2. Chemie. Bandredakteur: †E. v. Meyer. Allgem. Kristallographie u. Mineralogie. Bandredakteur: Fr. Rinne. Bearb. v. K. Engler, H. Immendorf, †O. Kellner, A. Kossel, M. Le Blanc, R. Luther, †E. v. Meyer, W. Nernst, Fr. Rinne, O. Wallach, †O. N. Witt, L. Wöhler. Mit Abb. M. 18.—, M. 20.—

### \*Ed. 3. Astronomie. Bandred.: J. Hartmann. Bearb. von L. Ambronn, F. Boll, A. v. Flotow, F. K. Ginzel, K. Graff, J. Hartmann, J. v. Heppenberger, H. Kobold, S. Oppenheim, E. Prugsheim, †F. W. Ristenpart.

### Bd. 4. Geonomie. Bandredakteure: †L. B. Messerschmitt u. H. Bendorff.

### Bd. 5. Geologie (einschl. Petrographie). Bandredakteur: A. Rothpletz.

### Bd. 6. Physiogeographie. Bandredakteur: E. Brückner. 1. Hälfte: Allg. Physiogeographie. 2. Hälfte: Spez. Physiogeographie.

### IV. Abt. Organ. Naturwissenschaften.

Abteilungsleiter: R. v. Wattstein.

### \*Ed. 1. Allgemeine Biologie. Bandredakteure:

†C. Chun u. W. Johannsen, u. Mitw. v. A. Güntart. Bearbeitet v. E. Baar, P. Boysen-Jensen,

## IV. Teil. Die technischen Kulturgebiete. [15 Bände.]

Abteilungsleiter: W. v. Dyck und O. Kammerer.

Bisher erschien:

Technik des Kriegswesens. Bandredakteur M. Schwarte. Bearb. v. K. Becker, O. v. Eberhard, L. Glatzel, A. Kersting, O. Kretschmer, O. Poppenberg, J. Schroeter, M. Schwarte, W. Schwinning. Geheftet M. 24.—, gebunden M. 26.—, 1913. [Band 12.]

Probeheft mit Inhaltsübersicht des Gesamtwerkes, Probeabschnitten, Inhaltsverzeichnissen und Besprechungen umsonst und postfrei durch B. G. Teubner, Leipzig, Poststr. 3

# Tierbau und Tierleben in ihrem Zusammenhang betrachtet

von  
**Dr. Richard Hesse und Dr. Franz Doslein**

Professor der Zoologie an der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin Professor der Zoologie an der Universität Freiburg i. Br.

Mit über 1200 Abbild. sowie 40 Tafeln in Schwarz- u. Buntdruck nach Originalen von W. Engels, W. Heubach, E. L. Höß, E. Käßling, W. Kuhnett, B. Liljeors, C. Merculiano, L. Müller-Mainz, P. Neuenborn, O. Vollrath u. a.

1. Band: Das Tier als selb-ständiger Organismus      2. Band: Das Tier als Glied der Naturorganen

Jeder Band in künstl. Original-Ganzleinenband M. 20,—, in eleg. Halbstranzband M. 22,—

„Es ist nicht gut möglich, zum Lobe des Textes oder der Ausstattung zu viel zu sagen. Es ist ein fundamentales Werk, das dem Sachmann als Wegweiser und Handgrube, dem Laien als wünschenswerte Ergänzung zu seinem großen oder kleinen Studien dienen wird. Wissenschaftlich ganz auf die Höhe der Zeit stehend, spricht es eine so klare Sprache und berührt so fesselnde Fragen der Tierforschung, daß es für jeden Wert und Gültigkeit hat, der sich mit Zoologie beschäftigt. Es dürfte sich nicht leicht ein anderes Buch finden, das in der vollständlichen Behandlung wissenschaftlicher Probleme so vorbildlich wäre.“ (Propyläen.)

## Mathemat.-Physische Bibliothek

Gemeinverständliche Darstellungen aus der Elementarmathematik und -physik für Schule und Leben. Unter Mitwirkung von Fachgenossen herausgegeben von Dr. Dr. W. Liehmann und Studientrat Dr. A. Wittling.

Mit zahlreichen Figuren. Kl. S. Kart. je 80 Pf.

Visher erschienene Bändchen:

- Ziffern u. Ziffernsysteme d. Kulturbücher, alter und neuer Zeit. Von E. Lößler. Bd. 1.  
Der Begriff d. Zahl in seiner log. u. histor. Entwicklung. Von H. Wieleitner. Bd. 2.  
Der pythagoreische Lehrling mit einem Ausblick auf das Fermat'sche Problem. Von W. Liehmann. . . . . Bd. 3.  
Wahrscheinlichkeitsrechnung nebst Anwendungen. Von O. Meissner. Bd. 4.  
Die Sollgelehrte, ihre Geschichte u. ihre Bedeutung. Von H. E. Tamerding. Bd. 5.  
Einführung in die projektive Geometrie. Von M. Jacobas. . . . . Bd. 6.  
Die 7 Rechnungsarten mit allgemeinen Zahlen. Von H. Wieleitner. Bd. 7.  
Theorie der Planetenbewegung. Von P. Meth. . . . . Bd. 8.  
Einführung in die Infinitesimalrechnung. Von A. Wittling. . . . . Bd. 9.  
Wo steht d. Fehler? Trugöhl. u. Schülereich. Von W. Liehmann u. V. Tries. Bd. 10.  
Konstitutionen in begrenzter Ebene. Von P. Bühl. . . . . Bd. 11.  
Quadratur d. Kreises. Von E. Beutel. Bd. 12.  
Geheimnisse der Rechenkünstler. Von P. Maennchen. . . . . Bd. 13.  
Darstellende Geometrie des Geländes. Von R. Rothe. . . . . Bd. 14.
- Beispiele zur Geschichte der Mathematik. Ein math.-hist. Lesebuch. Von A. Wittling und M. Gebhardt. . . . . Bd. 15.  
Ansatz.math. Modelle. Von K. Giebel. Bd. 16.  
Dreht sich die Erde? Von W. Brunner. Bd. 17.  
Mathematiker-Anecdote. Von Wilhelm Ahrens. . . . . Bd. 18.  
Vom periodischen Dezimalbruch zur Zahlentheorie. Von A. Leman. . . . . Bd. 19.  
Mathematik und Malerei. 2 Vde. in 1 Bd. Von G. Wolff. . . . . Bd. 20. 21.  
Soldaten-Mathematik. Von Alexander Wittling. . . . . Bd. 22.  
Theorie und Praxis des Rechenschreibers. Von A. Rohrberg. . . . . Bd. 23.  
Die mathem. Grundlagen der Variations- u. Vererbungslehre. Von P. Riebesell. Bd. 24.  
Riesen und Zwergen im Zahlenteich. Von W. Liehmann. . . . . Bd. 25.  
Methoden zur Lösung geometrischer Aufgaben. Von V. Kretz. . . . . Bd. 26.  
Karte und Kroti. Von H. Wolff. Bd. 27.  
Die Funktionsleiter. Erster Teil einer Einführung in die Nomographie. Von P. Lucke. . . . . Bd. 28.  
Weitere Bändchen in Vorbereitung.

Verlag von B. G. Teubner in Leipzig und Berlin

# Leubners Künstlersteinzeichnungen

Wohlfahrt farbige Originalwerke erster deutscher Künstler fürs deutsche Haus  
Die Sammlung enthält jetzt über 200 Bilder in d. Größen 100×70 cm. (M. 6.-), 75×55 cm.  
(M. 5.-), 100×45 cm., 60×50 cm. u. 55×42 cm. (M. 4.-), 41×30 cm. (M. 2.50)  
Kästen aus eigener Werkstatt in den Bildern angepassten Ausführungen äußerst preiswürdig.

## R. W. Diesenbachs Schattenbilder

„Per aspera ad astra“

Album, die 34 Leibl. des vollst. Wandsticthes  
fortl. wiederg. (20 $\frac{1}{2}$ ×25 cm) M. 12.—  
Teilbilder als Wandsticthe (42×50 cm)  
je M. 4.— (35×18 cm) je M. 1.—  
leichter u. Glas m. Leinwand. - Einf. je M. 2.—

„Göttliche Jugend“

2 Mappen, 1. 2. Aufl. mit je 20 Blatt  
(25 $\frac{1}{2}$ ×14 cm) . . . . . je M. 5.—  
Einzelbilder . . . . . je M. —.50  
unter Glas u. Leinwand. je M. 1.—

## Aus dem Kinderleben

Sixs Bleistiftzeichnungen von Hela Peters

1. Der gute Bruder. 2. Der böse Bruder. 3. Wo drückt der Schuh? 4. Schneehäschchen.  
5. Puppen, aufgespielt. 6. Große Wölfe.  
(Format 21×25 cm.) Preis des Blattes M. —.75, alle 6 Blätter in Mappe M. 2.50

## Karl Bauers Federzeichnungen

Führer und Helden 1914/1916

Einzelne Blätter (28×36 cm) M. —.50  
d. Liebhaberausg. (a. Kart. aufgekl.) M. 1.—  
2 Mappen, enthalt. je 12 Blät. je M. 2.50  
Liebhaberausgabe in 2 Geschenkmappen  
enth. je 12 Blät. a. Kart. aufgekl. je M. 5.—

Charakterköpfchen, dsch. Geschichte

Mappe, 32 Bl. (28×36 cm) M. 4.50,  
12 Bl. M. 2.50, Liebhaberausg. 32 Bl. a.  
Kart. M. 10.—, Einzelbl. auf Kart. M. —.60

Aus Deutschlands gr. Zeit 1913

In Mappe, 16 Blatt (28×36 cm) M. 3.—  
Einzelblätter auf Karton geliebt M. —.60

Rahmen zu den Blättern passend von M. 1.50 bis M. 3.50

## Scherenschnitte von Wolf Winkler

1. Reihe: „Aus der Kriegszeit“. 6 Blätter, Scherenschnitte des Künstlers wiedergebend.  
1. Abschied des Landwehrmannes. 2. Auf der Wacht. 3. Feuerstellung. 4. Skipatrouille.  
5. Freue Kameraden. 6. Am Grabe des Kameraden.  
Auf Kart. m. verschiedenfarb. Tonunterdruck: Einf. M. —, 6 Bl. in Mappe M. 4.—.  
Unter Glas in Leinwd. - Einf. m. Seldenschn.: M. 2.50. Je Nachbaumfähigkeit: M. 5.—

## Deutsche Kriegsscheiben

Scheibenbilder erster Münchener Künstler wie v. Diefregger, J. Diez, E. Grüchner,  
H. v. Habermann, Th. Th. Heine, A. Janl. v. Bügel u. o. Sie bringen köstlich  
humorvolle, zum Teil auf den Krieg bezügliche Darstellungen, wie den gross-  
mäuligen Engländer, die Entente, „Außen-Invasion“, u. 21 auf der Jagd, u. a. und sind  
zur Scheibenbildung und als Zimmerdekor gleich geeignet und wertvoll.

Pc. je M. 1.25. Auf Pappe m. grün. Kranz je M. 1.50. Auf Holz m. grün. Kranz je M. 4.50  
25 Expl. u. m. M. 1.20, 1.40, 4.25; 50 Expl. u. m. M. 1.10, 1.30, 4.—;  
100 Expl. u. m. M. —. —, 1.20, 3.75; 200 Expl. u. m. M. —.80, 1.—, 3.50.

## Postkartenausgaben

Jede Karte 10 Pf., Seite von 12 Karten in Umschlag M. 1.—, jede Karte unter Glas  
mit schwarzer Einfassung und Schnur M. —.60.

Leubners Künstlersteinzeichnungen in 11 Serien (davon 50 versch. Motive auch  
unter Glas in ovalem Holzrahmen, je M. 1.25). Diesenbachs Schattenbilder in 6  
Serien. Aus dem Kinderleben, 6 Kart. in Umschl. M. —.60. Neue Schattenrits-  
karten von Gerda Lutze Schmidt: 1. Spiel und Tanz. 2. Fest im Garten. 3. Blumen-  
orale. 4. Die kleine Schäferin. 5. Belaufteter Dichter. 6. Rattenjäger von Hameln. 6 Kart.  
in Umschl. M. —.60. Bauers Führer u. Helden in 2 Serien, Winklers Scherenschnitte,  
6 Kart. in Umschl. M. —.60, Kriegsscheiben-Karten in 2 Serien (diese nicht mit Eins. lässt.)  
Denkwürdige Stätten a. Nordfrankreich. 12 Kart. nach Orig.-Litograph. v. R. Löhe.  
Vollst. Kart. ü. Künstler. Wandkarte, m. farb. Wiederg. v. ü. 200 Bl. geg. Einfendg. v. 50 Pf.  
(Ausl. 60 Pf.) - Ausf. Verz. d. Postkartenausg. umsonst. Beid. v. Verlag Leipzig, Poststr. 3.

Verlag von B. G. Teubner in Leipzig und Berlin

BG Politechniki Śląskiej  
nr inw.: 102 - 141182



Dyr.1 141182

