

LEHRBUCH  
DER  
C H E M I E

Zu eigenem Studium  
und zum Gebrauch bei Vorlesungen

Von

MAX TRAUTZ

e. a. o. Prof. für physikalische Chemie und Elektrochemie  
an der Universität Heidelberg

ZWEITER BAND

Z U S T Ä N D E

Mit zahlreichen Abbildungen im Text und auf Tafeln  
und mit Tabellen



BERLIN UND LEIPZIG 1922

VEREINIGUNG WISSENSCHAFTLICHER VERLEGER  
WALTER DE GRUYTER & CO.

VORMALS G. J. GÖSCHE'SCHE VERLAGSHANDLUNG :: J. GUTTENTAG, VERLAGS-  
BUCHHANDLUNG GEORG REIMER :: KARL J. TRÜBNER :: VEIT & COMP.

Alle Rechte, einschließlich des Übersetzungsrechts, vorbehalten.

---

Copyright by Vereinigung wissenschaftlicher Verleger Walter de Gruyter & Co.  
Berlin und Leipzig 1922.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

## Vorwort.

Die Aufnahme, die der erste Band gefunden hat, läßt hoffen, daß auch dieser zweite physikalischere Band, dem bald der dritte und chemischste folgen wird, Anklang finden kann.

Das Vorwort zu Band I hob hervor, daß das Buch „nicht so sehr Lesebuch“ sein wolle wie manches andere mehr der beschreibenden und darstellenden Chemie gewidmete Werk. Dem aufmerksamen Leser kann es jedoch dabei nicht entgehen, daß das vorliegende Lehrbuch keineswegs in den allgemeinen Abschnitten, sondern nur dort des Lesebuchcharakters entbehrt, wo es sich um Beschreibung von Stoffen handelt; diese kann auch im besten Fall den Augenschein nicht ersetzen. Wenn man sie aber auf kürzeste Form bringt, so wird damit Raum frei für ausreichend breite Entwicklung der allgemeinen Begriffe und Gesetze, die aller rationellen und nicht nur beschreibenden Wissenschaft zugrunde liegen; und diese sind denn auch durchaus in der Form eines „Lesebuchs“ dargestellt worden.

Bezüglich der Durchführung der Namenwahl der Stoffe nach Stock, die von geschätzter Seite erwogen ward, seien einige Bemerkungen aus Bd. III vorweggenommen. So ausgezeichnet nämlich jener Gedanke sich für Salze solcher Ionen bewährt, deren Valenz aus elektrochemischen Messungen ermittelt ist, so sehr verliert solche Namenwahl ihren Erfahrungsboden dort, wo nicht ionogene oder doch wenigstens in derzeit nicht sicher bekannte Ionen zerfallende Stoffe von ihr betroffen werden.

Eisen-3-oxyd z. B. läßt zwar formal auf  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  schließen; wie aber, wenn man  $\text{Fe}_4\text{O}_6$  zu schreiben hätte oder noch anders oder wenn man  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  betrachtet oder gar  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Spräche man letzteres Uran-3-oxyd-8 aus, so wäre den Tatsachen kurz und unmißverständlich genügt und ohne Hypothesen in den Namen hereinzunehmen. Andernfalls kann man versuchen, hier die Stocksche Bezeichnung nachzuahmen, z. B. durch Uran-4-oxyd-2-Uran-6-oxyd, worin aber die durch andere Hypothesen über die Valenzen ersetzbare Annahme  $\text{UO}_2(\text{UO}_3)_2$  liegt usf.

Die Stoffe nach der in Elementnamen mit angehängten Atomkoeffizienten ausgesprochenen Formel (s. Uran-3-oxyd-8) zu bezeichnen ist dann einfacher und einwandfreier, obschon sie für die praktisch wichtige Stoffgruppe der Salze bekannter Ionen der unmittelbaren Angabe der Valenz entbehrt, und hier zweckmäßig durch den Stockschen Vorschlag ersetzt

wird. Um bei dem Anklang der Stockschen Namenwahl auf dem ihr angemessenen Gebiet nicht durch einen neuen Vorschlag Verwirrung zu stiften, um aber zugleich auch die Hypothesenbelastung der Namen für Oxyde, Sulfide u. dgl. und fast für das ganze Heer der pyrochemischen Produkte zu umgehen, habe ich der Stockschen Namenwahl nur bei Besprechung der Valenz gedacht, sie aber sonst im Buch nicht benützt.

Im Gegensatz zu Bd. I sind im vorliegenden Bd. II die Hauptnachweise der wichtigsten Stoffe — deren Ausnahme-Erwähnungen sich im Sachverzeichnis fanden — nicht mehr aufs Inhaltsverzeichnis beschränkt, sondern sie sind jetzt auch ins Sachverzeichnis aufgenommen.

---

Für die Überlassung von Abbildungen auch für diesen Band sage ich den Herren Verfassern und Firmen verbindlichsten Dank:

Abbildungen stammen außer von den schon genannten Stellen aus den Werken von: H. E. Boeke, Physikalisch-Chemische Petrographie, Bornträger, Berlin. — J. Formánek, Qualitative Spektralanalyse, R. Mückenberger, Berlin. — P. Groth, Physikalische Kristallographie, Engelmann, Leipzig. — K. A. Hofmann, Anorganische Chemie, Vieweg, Braunschweig. — W. Mecklenburg, Kurzes Lehrbuch der Chemie, Vieweg, Braunschweig. — W. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, 2. Aufl., Th. Steinkopff, Dresden. — G. Tammann, Metallographie, Voß, Leipzig. — R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 3. Aufl., O. Spamer, Leipzig. — Unter den Verlagswerken der Vereinigung Wissenschaftlicher Verleger sei vor allem H. Franzen, Gasanalytische Übungen hervorgehoben, das hier in Heidelberg im Praktikum eingeführt ist. Auch die Firma Carl Zeiss, Jena und R. Fuess, Steglitz haben Druckstöcke überlassen.

Der vorliegende zweite Band behandelt die einfacheren Fragen der Molekulartheorie, auch die Kolloidchemie und die Grundlagen der Thermodynamik. Den Anwendbarkeitsbedingungen der letzteren und der Entwicklung ihrer bescheidenen mathematischen Hilfsmittel ist besondere Beachtung geschenkt. Eine Gewöhnung des thermodynamisch interessierten Lesers an den ganz mit Unrecht gefürchteten Anblick von Doppelintegralen und ein ganz anschauliches Verständnis ihrer Berechnung und Bedeutung wird angestrebt.

Was endlich die Benützung des Buchs anlangt, so ist dem Studierenden gerade ein gründliches, ausreichend frühe begonnenes und je nach geraumen Inkubationszeiten wiederholtes Studium der Thermodynamik bekanntlich ganz besonders zu empfehlen. Anders ist ein Verständnis dieses mit Unrecht gemiedenen und heute auch in der Technik so ungemein wichtigen Gegenstands nicht zu erzielen. Gleichzeitig bringt dies die beste Schulung für jene Anwendung der Mathematik auf naturwissenschaftliche Aufgaben mit sich, die in Beschränkung auf ihr ganz Unentbehrliches den Zusammenhang mit den physikalischen und chemischen Größen und sohin mit der begrifflich formulierten Erfahrung nirgends verliert. Wer den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik und seine

wichtigsten chemischen Anwendungen nicht bewältigt, dem bleibt der Zutritt zu jener quantitativen Beherrschung chemischer Vorgänge, die er allein vermittelt, verschlossen und er wird ein inneres Verständnis etwa für das Wesen des Theorems von Nernst und für die gewaltigen theoretischen Fortschritte unserer heutigen exakten Naturwissenschaft nur mit genialer Intuition gewinnen können. Wem sie versagt ist, der wird dann in der Technik hinter dem Können jedes Maschinenbaukundigen zurücktreten müssen. Es versucht deshalb der vorliegende Band, den Eingang zur Thermodynamik breit und leicht zu machen.

Zugleich ist durch die Zusammenfassungen dafür gesorgt, daß der in der Theorie bereits Erfahrene sowie derjenige, der sie zunächst aus irgend einem Grund umgehen will, ohne Aufenthalt zu den späteren Abschnitten übergehen kann.

Der abschließende dritte Band des Lehrbuchs ist unter der Presse. Er kehrt ganz zur Chemie zurück und will zu den höchsten Aufgaben der gegenwärtigen chemischen Wissenschaft führen, indem er alle Mittel der beiden vorangehenden Bände benützt.

---

Meinen Mitarbeitern bei den Korrekturen und der Vereinigung Wissenschaftlicher Verleger danke ich für die treu geleistete Hilfe.

Juli 1922.

**M. Trautz.**

# Inhalt.

## Zweiter Band (Zustände).

Seite

§ 264. Zustände 1. — Aggregat- und Verteilungszustände 1. — Stoff und Zustand, zwei Gesichtspunkte derselben Sache 1. — Vorteile beider Betrachtungsweisen in Grenzfällen 1. — Stoffbetrachtung vorteilhaft für kleine Komplexe, verdünnte Materie 2. — Zustandsbetrachtung für große Komplexe, verdichtete Materie 2. — Stetige Übergänge zwischen manchen Aggregatzuständen, makroskopisch 2. — Vorgänge praktisch unstetig fürs einzelne: Molekularereignis 3.

§ 265. Einteilung des Gebiets 3.

### I. Molekulare Mittelwertzustände.

#### A. Die allgemeinen Gesetze der Zustände.

§ 266. Allgemeine Gesetze der Zustände 5. — Phase, Inneres und Grenzschicht 5.

##### 1. Die Zustände ohne Berücksichtigung von Grenzschichten.

Gesetze des Phaseninneren 5. — Vorgeschichte 5. — Zeiterscheinung 5. — Temperatur, Druck, Volumen 5. — Äußerer Druck und innere Energie 6. — Einteilung 6.

I. Gase und kondensierte reine Stoffe . . . . .	6
1. Gase . . . . .	6
a) Gasgesetze und ihre Anwendung . . . . .	6
§ 267. Gasgesetze 6. — Zustandsgleichung der idealen Gase 7. — Gas- konstante $R$ 7. — Verschiedene Zahlwerte von $R$ 7. — $R = 0,08207$ Liter- Atm./grad 7. — $R = 0,8316 \cdot 10^8$ erg/grad 7. — $R = 1,987$ cal/grad 8. —	
§ 268. Praktische Anwendung des Gasgesetzes 8. — Das sich Erhaltende: tritt im „Ansatz“ in den Vordergrund 9.	
Analytische Chemie IV. Die Analyse der Gase und § 269. ihre volumetrische Bestimmung . . . . .	9
1. Gasvolumetrie in Anwendung auf analytische Fragen . . . . .	9
Wertbestimmung von Zinkstaub 9. — Gaslöslichkeitsfehler 11.	
§ 270. Lunges Gasvolumeter 11. — Apparative Reduktion auf Normal- zustand 12. — Sperrmittel 12. — Auhängefläschchen 12.	
§ 271. Nitrometer zur Nitrit- und Nitratbestimmung 13.	
2. Absorptionsanalyse [von Gasgemischen und Analyse durch Ver- brennung . . . . .	14
§ 272. Schwierigkeit der Gasanalyse auf alle Molekelarten 14. — Grenzen und Zwecke der praktischen Gasanalyse 15.	

§ 273. Heiz- und Verbrennungsgase 15. — Analyse auf Acetylen und Kohlenoxyd 15.

§ 274. Absorptionsmethoden 16. — Absorptionsmittel 16. — Absorptionsapparate 17. — Bunte-Bürette 18.

§ 275. Verbrennungsverfahren 19. — Explosionspipette 19. — Bunte-Bürette 19. — Drehschmidt-Kapillare 19. —  $H_2$ -Verbrennung 20. — Methanverbrennung 20.

§ 276. Ozeanographische Methoden 20. — Analyse in Wasser gelöst enthaltener Gase 20.

b) Arbeitsleistung idealer Gase durch Volumenänderung . . . . . 21

    A. Isotherme Arbeitsleistung eines Gases. Der thermodynamische Zylinder . . . . . 21

    § 277. Es fehlt ein unterer Schwellenwert für Reibung 21. — Stempel reibungslos 21. — Dicht schließend 21. — Umkehrbarkeit 21. — Unendlich langsamer Vorgang 21. — Stempel ohne Arbeit feststellbar 22. — Thermodynamischer Zylinder 22. — 1 Mol ideales Gas 22. — Unendlich großes Temperaturbad 22. — Stempel im Gleichgewicht mit dem Gasdruck 22. — Arbeit des Gases 22.

    Mathematik 3 . . . . . 22

    § 278. Prinzip der Differentialrechnung 22.

    § 279. Unvollständiges und vollständiges Differential 23.

    § 280. Rechnerische Integration 24. — Zuordnung von Größenreihen durch funktionale Verknüpfung 24. — Summierung von Differentialen 24. — Allgemeines Verfahren zur bestimmten Integration durch Rechnung 25.

    § 281. Allgemeine Integration 25. — Integrationsschwierigkeiten 25. —  $\int \frac{dx}{x}$  25. — Natürliche Logarithmen 25.

    § 282. Definition des Logarithmus 26. — Logarithmische Rechenregeln 26. — Wahl einer anderen Logarithmenbasis 26. — Dekadische Logarithmen 26. — 0,4343 Modul der natürlichen Logarithmen 27.

    § 283. Natürliche Logarithmen sind größer als die dekadischen 27. — Differentiation des natürlichen Logarithmus 27. —  $\lim a \cdot b = \lim a \cdot \lim b$  27.

    § 284. Binomischer Satz 27. —  $e =$  Summe der Reihe  $\left(1 + \frac{1}{n}\right)^n$  28. — für  $n = \infty$

Differentialquotient des natürlichen Logarithmus 28.

    § 285. Isotherme Arbeit zwischen  $v_0$  und  $v_1$  28. — Differenzenquotient von  $\log x$  28. — Zahlenrechnung 28.

    B. Adiabatische Arbeitsleistung eines Gases . . . . . 29

    § 286. Innere Energie 29.

    1. Das Gesetz von der Unabhängigkeit der inneren Energie idealer Gase vom Volumen . . . . . 29

        Versuch von Gay-Lussac-Joule-Kelvin 29. — Differentialquotient der inneren Energie nach dem Volumen 30. — Innere Energie eine Funktion von 2 Veränderlichen 30. — Partieller Differentialquotient 30. — Konstanthaltung der einen Veränderlichen 31. — Kalorisches Gasgesetz 31. — Unmöglichkeitensform des Gesetzes 31. — Spezifische Wärme verdünnter Gase nicht abhängig von der Verdünnung 31.

    2. Adiabatische Arbeitsleistung eines Mols eines idealen Gases . . . 31

        Adiabatische Arbeit bedingt Abnahme des Wärmehalts 32. — Gasdruckänderung bei adiabatischer Ausdehnung ohne Arbeitsleistung 32. — Isotherme Arbeit eines Gases stammt nicht aus ihm, sondern aus dem umgebenden Bad 32.

	Seite
C. Arbeitsleistung bei Beförderung einer Wärmemenge von höherer zu tieferer Temperatur mittels Maschinen, die mit idealen Gasen betrieben werden. (Carnotscher Kreisprozeß) . . . . .	32
§ 287. Thermodynamische Gedankenexperimente 32. — Fragestellung 32. — Allgemeiner Verlauf des Kreisprozesses 33.	
§ 288. Berechnung 33. — Wärmebilanz 33. — Arbeitsbilanz 34. — Vernachlässigungen 34.	
§ 289. Verhältnis der nutzbaren Arbeit zur beförderten Wärmemenge 34. — $\left(\frac{dA}{dT}\right)_v = \frac{Q}{T}$ 34.	
c) Gasdichte und Molargewicht . . . . .	35
§ 290. Formulierung der Gasdichte 35. — Bestimmung der Molzahl aus der Gasdichte 35.	
d) Molarwärme der Gase und Bestimmung der Atomzahl in der Molekel 35	35
A. Messung der Molarwärme bei konstantem Volumen . . . . .	35
§ 291. Molarwärme der Gase 35. — Experimentelle Definition von $C_v$ (Molarwärme bei konstantem Volumen) 36. — Experimentelle Messung von $C_v$ 36. — Differentialmethode 36. — „Titration“ der spezifischen Wärme der Gase mit Paraffinöl 37.	
B. Messung der Molarwärme bei konstantem Druck . . . . .	37
§ 292. Molarwärme bei konstantem Druck $C_p$ 37. — Durchströmungsverfahren 38. — Erwärmsungsarbeit idealer Gase bei konstantem Druck 38. — $C_p - C_v = R$ 38.	
C. Entropie der Gase und adiabatisches Gasgesetz . . . . .	38
§ 293. Gasdruckänderung bei adiabatischer Ausdehnung mit Arbeitsleistung 38. — Definition der Entropieänderung von 1 Mol Gas 38. — Adiabatisches Gasgesetz $\left(\frac{p_0}{p_1}\right) = \left(\frac{v_1}{v_0}\right)^{C_p/C_v}$ 39.	
D. Das Verhältnis der Molarwärmen . . . . .	39
§ 294. Schallgeschwindigkeit in Gasen 39. — Messung von $C_p/C_v$ 39.	
E. Die Atomzahl und die Größe der Molarwärme . . . . .	40
§ 295. Molekeln elastische Kugeln 41. — Berechnung der Druckwirkung von Molekeln auf die Wände eines Würfels 41. — Fluggeschwindigkeit der Molekeln 41.	
§ 296. Flugenergie von 1 Mol Gas 42.	
F. Prüfung an der Erfahrung . . . . .	42
§ 297. Bestätigung an einatomigen Gasen 42. — Molarwärme einatomiger Gase = $\frac{5}{2}R$ 43. — Molarwärme mehratomiger Gase $> \frac{5}{2}R$ 43.	
Darstellend'e Chemie 9. Die Edelgase . . . . .	43
§ 298. Entdeckung 43. — Bunsens Ausströmungsgesetz der Gase 43. — Atmolyse 44. — Argon 44.	
§ 299. Helium 45. — Verwendung von He zu Zeppelin-Luftschiffen 45. — Berechnung des Auftriebs aus der Differenz der Molargewichte 45. — Neon 46. Krypton und Xenon 46. — Übersicht über die Edelgase 47. — Wasserlöslichkeit der Edelgase 47. — Molarwärme von $H_2$ bei tiefer Temperatur = $\frac{5}{2}R$ 47. — Molarwärme kein allgemeines Kriterium für Einatomigkeit 47..	
§ 300. Freiheitsgrade 48. — Gleichverteilungsgesetz der Energie auf alle Freiheitsgrade 48. — Rotierende Molekeln 48. — Rotationsenergie 48. — Nicht glatte Kugeln 48. — $C_v$ für starre zweiatomige Molekeln 48. — Schwingende Atome 48. — Schwingungsenergie 48. — $C_v$ für schwingende zweiatomige Molekeln 49.	



	Seite
§ 301. Temperaturkoeffizient und stetige Änderung von Molarwärmen und Dampfdichten 49. — Aktivitätsgrad gleicher Molekeln verschieden 49.	
§ 302. Molekulartheoretische Bedeutung des Molarwärmeabfalls auf $\frac{3R}{2}$ 49.	
2. Flüssigkeiten und stark verdichtete Gase . . . . .	50
§ 303. Gase bei hohem Druck 50. — Sehr hohe Drucke 51. — van der Waalsche Gleichung 51.	
Mathematik 4 . . . . .	51
§ 304. Gleichungen 3. Grades 51. — Reduzierte Zustandsgleichung 52. —	
§ 305. Graphische Darstellung von van der Waals Gleichung 52. — Isothermen 52. Fall der 3 reellen Wurzeln 53. — Kritische Daten 53.	
§ 306. Kritische Erscheinungen 53. — Tyndallkegel 53. — Nicht realisierbare Kurvenstücke 54. — Überschreitungserscheinungen 55. — Gültigkeitsbereich der Gleichung 55. — Bestimmung der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes 55. — Stetiger Übergang von Gas in Flüssigkeit 56. — Bestimmung des kritischen Volumens 56. — Abweichungen von van der Waals Gleichung 56.	
§ 307. Theorem der übereinstimmenden Zustände ungenau 56.	
§ 308. Regeln übereinstimmender Größen 57. — Mathiasche Regel der geraden Mittellinie 57.	
§ 309. Empirische Zustandsberechnung aus Fixpunkten nach R. Lorenz 58.	
§ 310. Tammanns Zustandsgleichung für hohe Drucke 59.	
§ 311. Korrekturen auf ideale Gasnatur 60. — Praktische Anwendung von Berthelots Zustandsgleichung auf Umrechnung von Druckänderungen in solche der Temperatur 60. — $C_p$ -Meßmethode 60. — Druckkoeffizient 61. — Gasmanometrische Temperaturmessung 61. — Beispiel zur Anwendung des adiabatischen Gasgesetzes 62. — Reduktion von Druckkoeffizienten auf ideale Gasnatur 64. — Korrektionsbeträge 64. — Vorzüge der manometrischen $C_p$ -Messung 64. — Bestimmung von Absolutwerten der Molarwärmen in $\frac{R}{2}$ als Einheit gezählt 65. — Abweichungen vom Daltonschen Gesetz der Additivität der Partialdrucke 65.	
§ 312. Kelvineffekt 65. — Inversion des Kelvineffekts 66. — Drosselstelle 66. — Luftverflüssigung 66. — Betrag des Kelvineffekts bestimmt durch Volumenabhängigkeit von $C_p$ 67. — Reduktion von Molarwärmen auf idealen Gaszustand 67.	
§ 313. Eigenschaften der Flüssigkeiten 67. — Messung der spezifischen Wärmen 67. — „Molar“wärme 67. — Wesen des Unterschieds Flüssig-Gas 67.	
§ 314. Dichtemessung 67. — Pyknometer 67. — Aräometer 68. — Spezifisches Volumen 68. — „Molar“volumen 68.	
§ 315. Spezifische Wärme von Flüssigkeiten ist meist $C_p$ 68. — Temperaturkoeffizient der spezifischen Wärme 69.	
§ 316. Innere Reibung 69. — Definitionen 69. — Größenordnung 69. — Relativmessung 69. — Poiseuillesche Formel 70. — Temperaturkoeffizient und Zahlwert der inneren Reibung 70. — Innere Reibung und Reaktionsgeschwindigkeit 70.	
§ 317. Schmieröle 70. — Technische Zähigkeitsmessung 71.	
§ 318. Scheinbar amorphe Metalle 71. — Gläser 71. — Erweichungsintervall 71. — Fließen 71. — Gläser im engeren Sinn 71. — Eigenschaften der Gläser 71. — Formbeständigkeit 71.	
§ 319. Volumenelastizität 72. — Wärmeausdehnung 72. — Lineare Funktion der Temperatur 72. — Zusammendrückbarkeit 72. — Zusammendrückbarkeitskoeffizient 72. — Elastizitätsmodul 72. — Festigkeitseigenschaften 72. — Zugfestigkeit 72. — Beziehung zur Schallgeschwindigkeit 72. — Torsionsmodul 73. — Härte 73. — Mohssche Skala 73. — Spezifische Wärme der Gläser 73. — Dichte der Gläser 73. — Besondere Eigenschaften des Glaszustands 74. .	

	Seite
Zusammenfassung. Äußerer Druck und innere Energie der Stoffe	74
1. Allgemeines 74. — 2. Definitionen 74. — 3. Gesetze für Gase 75. — a) Druckgesetz der Gase 75. — b) Energiegesetz der Gase 75. — c) Carnot-Prozeß mit idealen Gasen 76. — d) Molarwärmebeziehungen 76. — 4. Gesetze für Flüssigkeiten und stark verdichtete Gase. Kritische Daten 77. — 5. Gesetze für starre Körper 78.	
Mathematik . . . . .	78
1. Gleichungen 78. — 2. Binomischer Satz 79. — 3. Logarithmen 79. — 4. Differential- und Integralrechnung 79.	
3. Kristalle . . . . .	81
§ 320. Skalare Eigenschaften 81. — Tensoren 81. — Vektoren 81. — Isotropie und Anisotropie 82.	
a) Molekularbau der Kristalle . . . . .	82
§ 321. 1. Pfeiffers Ableitung . . . . .	82
2. Laue-Effekt . . . . .	83
§ 322. 1. Die Interferenz des Lichts . . . . .	83
Kohärenz 84. — Interferenz keine Lichtumwandlung 84. — Phasendifferenz 84. — Interferenz nur bei gleicher Schwingungszahl möglich 84.	
2. Die Beugung des Lichts . . . . .	84
§ 323. Vorwiegend geradlinige Lichtfortpflanzung 84. — Beugung an Gittern 84. — Konkavgitter 85. — Absolutmessung der Lichtwellenlänge 85. — Beugung nur bei gleicher Größenordnung von Spaltbreite und Wellenlänge 85.	
3. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlen . . . . .	86
§ 324. v. Laues Entdeckung 86.	
4. Die Molekularstruktur der Kristalle . . . . .	86
§ 325. Symmetrieebene 86. — Symmetrieachse 86. — Zweizählige, dreizählige usw. Achsen 86. — Unmöglichkeit 5-, 7- und höherzähliger Achsen 87. — Symmetriezentrum 87. — Zwei- und mehrzählige Drehspiegelungen 87. — 6 Kristallsysteme 87. — Raumgitter 87. — Asymmetrisches System 87. — Monoklines System 87. — Rhombisches System 88. — Hexagonales System 88. — Quadratisches System 88. — Reguläres System 88.	
b) Die Symmetrieklassen der Kristalle . . . . .	88
§ 326. Holoëdrische und hemiëdrische Formen 88. — Die 3 Grundgesetze der Kristallographie 88. — Stereographische Projektion 89.	
Übersicht der Kristallsysteme . . . . .	89
§ 327. 1. Triklines System 89. — 2. Monoklines System 90. — 3. Rhombisches System 90. — 4. Tetragonales System 90. — 5. Trigonaies System 91. 6. Hexagonales System 91. — 7. Kubisches System 92. — Kristalloptische Methoden 92.	
c) Die Bestimmung der Symmetriegrade mit optischen Methoden. Kristalloptische Methoden . . . . .	92
§ 328. Mimetische Kristalle 93. — Polarisation des Lichts in Kristallen 93. — Dünnschliffe 93.	
1. Die Brechung des Lichts in Kristallen . . . . .	94
§ 329. Lichtstrahl 94. — Totalreflexion 94. — Brechungsgesetz 94. — Brechungsindex und Lichtgeschwindigkeit 94. — Grenzbrechungswinkel 94. — Messung des Brechungsindex 94. — Deckkraft von Farben und Brechungsindex 95. — Anomale Dispersion und Absorption 95. — Beckesche Linie 95. — Brechungsgesetz für Kristalle 95. — Gestalt der Wellenfläche 95. —	

Doppelbrechung 96. — Optische Achsen 96. — Einachsige und zweiachsige Kristalle 96. — Optische Elastizität 96. — Hauptbrechungsquotienten $\alpha, \gamma$ 96.	
§ 330. I. Einachsige Kristalle 96. — Ordentlicher und außerordentlicher Strahl 97. — Optischer Charakter doppelbrechender Kristalle 97.	
§ 331. II. Zweiachsige Kristalle 97. — Mittellinien (Bisektrix) 97. — Optische Normale 97. — Charakter der Doppelbrechung 97. — Kein ordentlicher Strahl mehr 98. — Dispersion der optischen Achsen 98.	
2. Die Polarisation des Lichts in Kristallen . . . . .	98
§ 332. Unpolarisiertes Licht 98. — Reflexionspolarisation linear 98. — Licht transversale Schwingung 99. — Polarisation des gebrochenen Strahls 99. — Vorführung der Reflexionspolarisation 99. — Analyse der Gesteine der Mond, „meere“ 99. — Polarisation ist Umformung, nicht Absiebung von Licht 99.	
§ 333. Herstellung linear polarisierten Lichts 100. — Nicolsches Prisma 100. — Unterscheidung einfach- und doppelbrechender Kristalle 100. — Gangunterschied beider Strahlen nach Durchheilung einer Kristallplatte 101.	
§ 334. Polarisationsmikroskop 102.	
$\alpha$ ) Untersuchung im parallelen polarisierten Licht . . . . .	102
Polarisationsfarben 102. — Keil 103. — Gipsplättchen vom Rot I. Ordnung 103. — Bestimmung des Kristallsystems 103.	
§ 335. Innere konische Refraktion bei zweiachsigen Kristallen 103.	
§ 336. Bestimmung von Auslöschungsrichtungen 104. — Auslöschungskreuze 105. — Auslöschungsschiefe 106.	
§ 337. Bestimmung des optischen Charakters 106. — Doppelbrechender Keil 106.	
§ 338. Zwillingskristalle 106. — Sphärolithe 106. — Turmalinzange 107. — Herapathit 107. — Pleochroismus 107.	
§ 339. $\beta$ ) Untersuchung im konvergent-polarisierten Licht, im Konoskop	107
§ 340. Optisch einachsige Kristalle 107.	
§ 341. Optisch zweiachsige Kristalle 108.	
§ 342. Viertelwellenlängen-Glimmerblatt 109.	
§ 343. Bestimmung des optischen Verhaltens von nicht orientierten Bruchstücken im Konoskop 109. — a) Einachsige Kristalle 109. — b) Zweiachsige Kristalle 110. — Dispersion der optischen Achsen 111.	
d) Leitungsgrößen der Kristalle . . . . .	111
e) Elastizität der Kristalle . . . . .	111
f) Innere Reibung der Kristalle und flüssige Kristalle . . . . .	111
§ 344. Deformation der Raumgitter 111. — Innere Reibung von Kristallen 111. — Anisotrope Flüssigkeiten alle einachsig 112. — Molekelketten 112. — Molekelschwärme 112.	
Zusammenfassung. Kristallographie und Kristalloptik . . . . .	112
1. Interferenz des Lichts 112. — 2. Kristallographie 113. — 3. Brechung des Lichts 113. — 4. Kristalloptik 114. — a) Allgemeines 114. b) Einachsige Kristalle 114. — c) Zweiachsige Kristalle 114. — d) Polarisation des Lichts 115. — e) Fließende Kristalle 115.	
II. Kondensierte Mischungen . . . . .	115
1. Molekulare (echte) Lösungen . . . . .	115
§ 345. Osmotischer Druck 115. — Halbdurchlässige Wände 115. — Osmotischer Druck ist Gleichgewichtsdruck 116. — Ferrocyankupfermembran 116. — Plasmolyse 117. — Isotonische Lösungen 117. — Osmotischer Druck unabhängig von der Wand 117. — Verdünnte und konzentrierte Lösungen 117.	

	Seite
2. Die Gesetze der verdünnten Lösungen . . . . .	117
§ 346. Zustandsgleichung ideal verdünnt gelöster Stoffe	117.
§ 347. Kalorisches Gasgesetz für verdünnt gelöste Stoffe 117. — Spezi- fische Wärme verdünnt gelöster Stoffe 118. — Molare Verdünnungswärme meist negativ. Für verdünnte Lösungen Null 118. — Additivität der osmotischen Teildrucke 118.	
§ 348. Osmotische Arbeit verdünnter Lösungen	118.
3. Die Gesetze der konzentrierten Lösungen . . . . .	119
§ 349. Vermischungsarbeit gleich Vermischungswärme	119.
4. Verdünnte Lösungen neutraler Molekeln . . . . .	119
§ 350. Der osmotische Druck liefert nur die Molzahl 119. — Molar- gewicht gelöster Stoffe unbekannt 119.	
5. Lösungen von Ionen . . . . .	120
§ 351. Säuren, Basen und Salzlösungen 120. — Zu hoher osmotischer Druck der Elektrolytlösungen 120. — van't Hoffs Faktor $i$ 120. — Disso- ziationsgrad 120.	
§ 352. Berechnung für Phosphorsäure	120.
§ 353. Solvation von Ionen 121. — Definiertheit des Molargewichts für Dämpfe und kondensierte Stoffe 121.	
Zusammenfassung. Kondensierte Mischungen oder Lösungen	122
<b>2. Die Oberflächenschichten.</b>	
§ 354. Grenzschichten 122. — Verteilungsdichte von Molekeln 122. —	
§ 355. Einteilung . . . . .	123
A. Die Oberflächenkräfte . . . . .	123
I. Die Oberflächenspannung . . . . .	124
§ 355. Definition 124. — Meßmethoden 124. — Steighöhenmethode 124.	
§ 356. Zahlwerte 125.	
§ 357. Oberflächenspannung zwischen 2 Flüssigkeiten 125. — Dynamische und statische Oberflächenspannung 125.	
§ 358. Molekulare Bedeutung 125. — Temperaturkoeffizient 126. — Be- stimmung der kritischen Temperatur aus dem Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung 126.	
§ 359. Molare Oberflächenenergie 126. — Temperaturkoeffizient der molaren Oberflächenenergie 126. — Zahlwert des Temperaturkoeffizienten $k = 2,1 \frac{\text{erg}}{\text{grad}}$ 127. — Bestimmung des Molargewichts reiner Flüssigkeiten 127. — Berechnung der Molekelabmessungen 127.	
§ 360. Binnendruck 128. — Negative Drucke 128. — Größenordnung der Binnendrucke 128. — Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten sinkt mit steigender Oberflächenspannung 128. — Lyotrope und osmotische Wirkungen 128.	
II. Elektrische Oberflächenkräfte. Elektrokapillarität. 1. Teil.	
Guerickismus . . . . .	128
§ 361. Lenardeffekt 128. — Coehns Gesetz für die Berührungselektrizität von Isolatoren 129. — Guerickismus und Galvanismus 129. — Meßmethode für den Betrag des Guerickeeffekts: Flüssig—Gas 129. — Wasserzersetzung alkalischer Lösungen 129. — Meßmethode bei Flüssig-Fest 129. — Bildung elektrischer Doppelschichten 130.	

	Seite
III. Chemische Oberflächenkräfte . . . . .	130
§ 362. Gibbssches Theorem 130. — Oberflächenaktivität 130. — Valsosches Gesetz der Moduln 130. — Konzentrationsfunktion der Adsorption (sog. Adsorptionsisotherme) 131.	
B. Kolloidchemie . . . . .	131
I. Allgemeines Verhalten der Kolloide . . . . .	131
1. Oberflächenkräfte bei Kolloiden. Sorption . . . . .	131
§ 363. Mikro- und makroheterogene Systeme 131. — Spezifische Oberfläche 131. — Zahlwerte 131. — Mikroheterogene Systeme 131. — Kolloide 131. — Kapillarer Druck 131. — Dampfdruck kleiner Tröpfchen größer 132. — Größenordnung kolloidaler Teilchen 132. — Einbettungsmittel (Dispersionsmittel, disperse Phase), zerteilte Phase 132. — Verschiedene Arten von Kolloiden 132.	
2. Herstellung, Haltbarkeit, Umwandlung, Trennung und Einteilung der Kolloide . . . . .	133
§ 364. Herstellung von Kolloiden 133. — Vereinigungs- und Zerteilungsmethode 133. — Zerteilungswirkungen der Natur 133. — Gletschertrübe 133. — Bimsstein 133. — Gesteinstaub 133. — Glutwolken 133. — Asche 134. — Technische Zerteilung von Mineralfarben 134. — Papier, „horn“ 134. — Salben 134. — Thermische Zerteilung 134. — Pyrosole 134. — Elektrische Zerteilung 134. — Chemische Vereinigungsmethoden 135. — Extremkonzentrationen geeignet 135. — Optische Zerteilungsmethoden 135. — Kolloide I. Ordnung 135.	
§ 365. Kolloide II. Ordnung 135. — Gele 136. — Die unbekannte Größenlücke $10^{-5}$ bis $10^{-8}$ cm 136. — Riesenmolekeln 136. — Die Strahlenlücke 200 Å-E — 12 Å-E 136. — Metallgemische, Gesteine, keramische Erzeugnisse, Gläser 136.	
§ 366. Haltbarkeit der Kolloide 137. — Meist als gering bezeichnet: Einseitiges Urteil 137. — Haltbare Kolloide 137. — Kritische Temperatur der Entmischung 138.	
§ 367. Umwandlung der Zerteilungsgrade 138. — Gerinnung, Gesteigung und Verflüssigung 138.	
§ 368. Trennung in Phasen 139. — Sieben 139. — Kolieren 139. — Filtrieren 139. — Ultrafiltration 139. — Fraktionierte Ultrafiltration 140. Kristalloide 140. — Molekularfilter wirken z. T. spezifisch, d. h. durch Molekularkräfte 140. — Dialyse 141.	
Analytische Chemie V . . . . .	141
§ 369. Die chemische Analyse mit Membranfiltern nach Zsigmondy und Jander 141.	
§ 370. Einteilung der Kolloide 142. — Milche 142. — Schlämme 142. — Reversible und nicht reversible Kolloide 142. — Resoluble und irresoluble Kolloide 142. — Emulsoide und Suspensioide 142. — Lyophobe und lyophile 142. — Definition der Riesenmolekeln 143. — Die Mittel- und Einzelwerte 143.	
3. Optische Eigenschaften, Molekularbewegung, Teilchengröße . . . . .	143
A. Optische Eigenschaften . . . . .	143
§ 371. Beugungsbilder 143. — Tyndallkegel 144. — Opaleszenz 144. — Christiansensche Opaleszenzfarben 144. — Tyndallkegel in Rohrzuckerlösung 144. — Ultraviolett-Tyndallkegel 144. — Röntgenlicht-Beugung in Kristallen 145. — Beugungsbilder und Ultramikroskop 145. — Teilchengröße 146. — Mikronen, Submikronen, Amikronen 146. — Nur Solvatkerne nachweisbar 146. — Farbe der Kolloide 147. — Lamberts Gesetz 147. — Absorptionskonstante 147. — Integration des Lambertschen Gesetzes 147. Vergleichung von Lichtintensitäten 148. — Kolloidfarbe hängt z. T. von	

	Seite
der Teilchengestalt ab 149. — Unterschied zwischen Anlagerung und bloßer Verklebung 149. — Farbkraft einer Lösung maximal bei kolloidaler Teilchengröße 149. — Farbumschläge in Kolloiden vor allem bei Metallen 150. — Drehung der Polarisationssebene 150.	
§ 372. Magnetooptische Erscheinungen und Doppelbrechung in Kolloiden 150. — Majorana-Effekt 150.	
B. Molekularbewegung der Teilchen . . . . .	151
§ 373. Brownsche Bewegung 151. — Höhenverteilung der Verteilungsdichte in Solen 152. — Barometerformel für Sedimentationsgleichgewicht 152. — Molekulartheoretische Bedeutung der Proportionalitätskonstante 153.	
§ 374. Schwankungen der Verteilungsdichte 153. — Geschwindigkeit der Einstellung der Schwankungen 154. — Diffusion 154.	
§ 375. Ficksches Gesetz 154. — Analogie zu Ohms Gesetz 154. — Konzentrationsgefälle 155. — Diffusionskonstante 155.	
4. Osmotische Eigenschaften der Kolloide. Der osmotische Druck der Kolloide . . . . .	155
§ 376. Schwierigkeit der Messung 156. — Primär- und Sekundärteilchen 156. — Osmotischer Druck von Hämoglobinlösung 156. — Chem. Molekulargewichtsbestimmung von Hämoglobin 156. — Unterschied zwischen Riesenmolekeln und Kristallen 157. — Unterschied zwischen Riesenmolekeln und Kolloidflocken 157. — Erschwerung osmotischer Druckmessung bei Kolloiden 158.	
5. Innere Reibung der Kolloide . . . . .	158
§ 377. Kritische Trübungen 158. — Aufschlammungen 158. — Gele 158.	
6. Elektrische Eigenschaften der Kolloide . . . . .	159
§ 378. Positive und negative Kolloide 159. — Bestimmung des Vorzeichens 159. — Elektrophorese 159. — Meßmethode 159. — Isoelektrischer Punkt 159. — Größe der spezifischen Ladung 160. — Ausflockung von Ölemulsionen 160.	
§ 379. Geschwindigkeit der Gerinnung 161. — Abhängigkeit vom Mischverfahren 161. — Schwellenwert der fällenden Elektrolytmenge 161. — Gerinnungszeit abhängig von der Elektrolytmenge 161. — Schwellenzone, ihre Breite 161. — Adsorption und Schulze-Hardysche Wertigkeitsregel 161. — Kolloidfällung durch Kolloid nur bei einem gewissen Optimum möglich 162.	
7. Die Gele . . . . .	162
§ 380. Mizellen 162. — Wabenstruktur 162. — Primärteilchen verkleben bloß, verschmelzen nicht — 162.	
§ 381. Elastizität und Formbeständigkeit 163. — Quellung 163. — Quellungsdruck 163. — Synäresis 163. — Mehrphasigkeit der Gele 163.	
§ 382. Verflüssigung der Gele 163. — Kolloidchemische Schreibweise dafür 164.	
§ 383. Schutzkolloide 164. — Verflüssigung von Kolloidverbindungen 165. Goldpurpur 165.	
Darstellende Chemie 10. II. Darstellende und angewandte Kolloidchemie. I. Teil . . . . .	165
1. Metalle . . . . .	165
A. Ungeschützte Metallkolloide . . . . .	165
§ 384. 1. Leichtmetalle 165. — 2. Schwermetalle 165. — Bredigs Zerstäubungsmethode 165. — Gleichteilige Lösungen 165. — a. Goldsole 166.	
§ 385. Reduktionsverfahren 166. — Zsigmondys Au <sub>2</sub> 166. — Zsigmondys Au <sub>1</sub> 166. — Keimmethode 166. — Doppelter Einfluß auf die Teilchen	

größe 167. — Wachstumsgeschwindigkeit 167. — Keimzahl 167. — Die Teilchen sind wohl metallisches Gold 167.	
§ 386. Farbe der Goldsole 167. — Das polarisierte Licht von den Teilchen ist Resonanz-, nicht Zerstreuungslicht 168. — „Umschlag“ der Farbe durch Kristallwachstum 168. — Farbe abhängig von der Teilchenform 168.	
§ 387. Reaktionen kolloiden Golds 168. — Keine Amalgambildung 168. — Analogie zu Indikatoren 168.	
§ 388. b. Platinsol. 169. — c. Silbersol 169.	
B. Geschützte Metallkolloide. Wirkung der Schutzkolloide . . .	169
§ 389. Goldzahl 169. — Umschlagzahl 169. — Goldgelbes Silber 169. — Rote und grüne Ag-Alkosole 170. — Collargol 170. — Farbe von Ag-Gelatine 170. — Paals Metallkolloide 170. — Kupfersole 171. — Quecksilbersol 171. — Wolframkolloid 171.	
2. Metalloide . . . . .	171
§ 390. Bor 171. — Kohle 171. — Phosphor 171. — Arsen 171. — Antimon 171. — Schwefel nach Raffo 172. — Schwefelfarbstoffe 172. — Ultramarine 172. — Borultramarine 173. — Selen 173. — Tellur 173.	
§ 391. 3. Oxyde . . . . .	173
I. Vierte Gruppe des periodischen Systems. Si, Ti, Zr, Sn, Th . .	173
1. Kieselsäure . . . . .	173
Kristallographisch-chemischer Abbau 174. — Hydrosol 174. — Kieselsäure negativ 174. — Hydrogel 174. — Umschlag in Gelen 175. — Analogie zu Zeolithen 175. — Scheinbare Waben-, wirkliche Mizellenstruktur 175. — Adsorption in Gelen 175. — Kieselsäurenachweis mit Jod 176. — Zersprengung von Gelen 176. — Verwendung in der Heilkunde 176.	
2. Titan und Zirkon . . . . .	176
3. Zinnsäure . . . . .	176
§ 392. Hydrosol 176. — a- und b-Zinnsäure 177. — Alte Gele 177. — Affine Kurven 177. — Säure- und Alkali-peptisation der Zinnsäure 178. — Zinnsäure-Hydrogel 178. — Goldpurpur 178. — Adsorptionsverbindungen 179. — Molekularer Bau von Kolloidverbindungen 180. — Ag- und Pt-Purpur 180.	
4. Thoriumoxydsol . . . . .	181
Peptoide 181.	
II. Fünfte Gruppe. V und Bi . . . . .	181
§ 393. V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Sol 181.	
III. Sechste Gruppe. Cr, Mo, W, U . . . . .	181
Chromoxyd analytisch wichtig 181. — Molybdänblau 181. — Molybdänsäure 182. — Wolframblau 182.	
IV. Siebente Gruppe. Mangan . . . . .	182
Ionenadsorption 182. — Manganoxydsol 182.	
§ 394. V. Eisengruppe und Platinmetalle . . . . .	182
Eisenhydroxydsol 182. — Bunsens Arsenik-Gegengift 183.	
VI. Aluminium und Erdmetalle. 3. Gruppe . . . . .	183
Metatonerde 183.	
VII. Zweite Gruppe und Schwermetallanaloga Be, Mg, Ca, Sr, Ba; Zn, Cd; Fe, Cu, Ni, Pb . . . . .	184
OH-haltige Schutzkolloide bei Cu- und ähnlichen Ionen 184. — Fehlingsche Lösung 184.	

	Seite
4. Sulfide . . . . .	184
§ 395. Zinksulfidsol 185.	
5. Kolloide Salze . . . . .	185
§ 396. Ag-Titration mit Halogenid 185.—Ferro-Ferricyanidtitration 186. — Analytische Ungenauigkeiten durch Wände 186.	
6. Kolloide dichte Metalle . . . . .	186
§ 397. Qualitätsstähle 187.	
7. Verwitterung und Bodenkolloide; die Silikate . . . . .	187
I. Die natürlichen Kieselsäuren . . . . .	187
§ 398. Liesegangs $\alpha$ -Linien 197. — Theorem der Isochemite 188. — Eiserner Hut 188. — Kieselalgen 188.	
II. Zersetzung von Silikaten zu Kolloiden . . . . .	188
§ 399. Zeolithe 188. — Sodalithe 189. — Reaktionen in Kristallgerüsten 190. — Zeolithe 190. — Leuzit 190. — Entfärbung dunkler Glimmer 190. — Entbasung der Zeolithe 191. — Permutite 191. — Gläser analog den Silikat- kristallen 191. — Elektrolyse und Leitfähigkeit von Gläsern 191. — Quellung von Glas 192. — Untermeerische Vulkanausbrüche und solche unter Eis 192. — Pechstein 192. — Wassergläser 192. — Hydrolyse und Jodeosinprobe von Gläsern 192. — Löslichkeit, Quellbarkeit und R <sup>2</sup> O- Gehalt der Gläser 192. — Bau der Gläser 192. — Kaolinisierung 193. — Lateritisierung 193.	
III. Kolloide der Atmosphäre und des Bodens und ihr Einfluß auf Erdgestaltung und Bodenbau . . . . .	193
§ 400. Atmosphärische Kolloide 193. — Himmelsblau 193. — Nieder- schläge 193. — Tierkreislicht 193. — Dämmerungsfarben 193. — Glut- wolke 193. — Aschen, Nebel 194. — Staubstürme 194. — Lößland- schaften 194. — Bodenkolloide 194. — undefiniertheit der Stoffe im Boden 194. — Kolloidton 194. — Kolloide im Ton 195. — Kleinwesen 195. Staubgruben 195. — Quicksand 195. — Haften heißen Kohlenstaubs an kalten Körpern 195. — Tiefpflügung 195. — Krümelstruktur 195. — Schwarz- alkali 196. — Bodengare 196. — Pflugsohle 196. — Tonortstein 196. — Misse 196. — Vermoorung 196. — Moorbrüche 196. — Ortstein 196. — Bleisand 196. — Knick 196. — Blauer Knick 196. — Alm 196. — Rasen- eisenstein 197. — Laterit 197. — Regenwurm 197.	
Zusammenfassung. Oberflächenschichten und Kolloide . . . . .	198
1. Oberflächenspannung 198. — 2. Elektrische Oberflächen- kräfte. Guerickeismus 198. — 3. Adsorption 199. — 4. Kolloidchemie 199.	
<b>B. Molekulartheorie der Zustände.</b>	
<b>I. Das Verhalten der Molekeln als Ganzer.</b>	
A. Kinetische Theorie der Gase . . . . .	201
§ 401. Verschieden einfache Ansätze 202. — Molekeln vollkommen elastische Kugeln 202. — Bewegung regellos 202. — Richtung 202. — Schnelligkeit 202. — Wahrscheinlichkeitsgesetze in der Gastheorie 203. — Mittlere Geschwindigkeit der Molekeln 203. — Maxwells Verteilungs- gesetz 203. — undefiniertheit der Temperatur in der Umgebung chemischer Reaktionsstellen 204. — Druck, Temperatur und Konzentration für kleine Räume und Zeiten undefiniert 204. — Ebenso die Funktionen dieser Größen 204.	
§ 402. Molekelgröße aus Druck, Temperatur, Volumen, innerer Energie nicht ableitbar 205. — Stoßzahl in Gasen 205. — Stoßdauer sehr klein 205. — Bahnlänge und Fluggeschwindigkeit 205. — Mittlere Weglänge 206. — Makroskopische Bewegung eines Gases 206. — Unabhängigkeit der inneren	



Reibung vom Druck 206. — Äußere Reibung (Gleitung) der Gase 207. — Versuch zur inneren Reibung der Gase 207. — Wärmeleitung der Gase analog 207. — Gaedes Diffusionspumpe 208. — Gaedes Molekularpumpe 208. — Proportionalität der Stoßzahl und Dichte zur inneren Reibung 209. — Innere Reibung proportional $\sqrt{T}$ 209. — Berechnung der Molekeldurchmesser aus der inneren Reibung der Gase 210. — Innere Bewegung und Verteilungsgesetz in den Molekeln 211. — Innermolekulare Stoßzahl 212. — Herkunft der konstanten Faktoren in der Stoßzahl 212. — Entwicklung des Bilds für die Molekeln 212. — Kohäsionskonstante der Gase 212.	
§ 403. Molekeln nicht mehr kugelförmig 213. — Einatomige Kugeln 213. — Zweiatomige Ellipsoide 213. — Temperaturkoeffizient der Molarwärme von Gasen 214.	
<b>B. Kinetische Theorie der Flüssigkeiten . . . . .</b>	<b>214</b>
§ 404. Mittlere Molekelabstände 215. — Flugenergie der Molekeln in Flüssigkeiten 215. — Wärmeinhalt der Flüssigkeiten 215. — Agglomerationshypothese 215. — Zusammendrückbarkeit der Molekeln 216. — Binnendruck 216. — Jägers „ideale Flüssigkeit“ 216. — Flüssigkeit eine Riesemolekel 217. — Flüssigkeit ein Molekelhaufen 217. — Definition der Assoziation 217. — Flüssigkeit ein Atomhaufen 218. — Flüssigkeit ein Kontinuum 218. — Verschiedene Betrachtungsmethoden 218.	
§ 405. Stoßzahl verdünnt gelöster Molekelarten 218. — Dieselbe wie in Gasen 218. — Zähigkeit des Lösungsmittels 219. — Käfigwirkung 219.	
<b>C. Kinetische Theorie der Kristalle . . . . .</b>	<b>219</b>
§ 406. Rauggittertheorie 219. — Atomgitter 220. — Netzebene und Gitterpunkte 220. — Gleitspiegelung 221. — Schraubung 221. — Flächen- und raumzentrierte Gitter 221.	
§ 407. Größenabmessung lichtbeugender Apparate und Wellenlänge 221. — Laue-Photogramme 222. — Volumenbilder 223.	
§ 408. „Spiegelung“ von Röntgenstrahlen an Netzebenen 223. — Interferenzmaxima verschiedener Ordnung 224. — Röntgenspektroskopie 224. — Beispiele einiger kubischer Gitter 225.	
§ 409. Physikalisch ungleiche Netzebenen 225. — van't Hoff's Kohlenstofftetraeder 226.	
§ 410. Berechnung der molekularen Gitterkonstanten aus Dichte und Atomgewicht 226.	
§ 411. Einschränkung der Anwendbarkeit der Methode v. Laues 227.	
§ 412. Bewegungen im Kristallgitter 227. — Platzwechsel im Gitter 228.	
 <b>II. Der Einfluß der Atome auf die Eigenschaften der Molekeln.</b>	
Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften. Definition chemischer Reaktionen am Versagen der Mischungsregel.	
<b>A. Die Eigenschaften. Größencharakter, Messung, Einteilung . . . . .</b>	<b>228</b>
§ 413. Physiologische Eigenschaften 228. — Qualitäten 228. — Größen 228. — Fragen über Eigenschaften 228.	
§ 414. Kolligative Eigenschaften 229. — Additive Eigenschaften 229. — Konstitutive Eigenschaften 229.	
<b>B. Übersicht der wichtigsten Zusammenhänge . . . . .</b>	<b>229</b>
§ 415. Kolligative Eigenschaften 229. — Mischungsregel 230. — Gesetz additiver Eigenschaften 230. — Die additiven Eigenschaften 231.	
<b>I. Thermische Eigenschaften . . . . .</b>	<b>231</b>
§ 416. 1. Spezifisches Volumen 231. — Nachweis chemischer Verbindung mittels Volumenänderung bei Vermischung 232. — Molvolumen 232. — Molekelvolumen 232.	

§ 417. Ausdehnungskoeffizient 233. — Ausdehnungsmodul 233.	
§ 418. Zusammendrückbarkeit 233.	
§ 419. Nachwirkungen 234.	
§ 420. Spezifische Wärme 234. — Additivität der inneren Atomwärme gebundener Atome in Gasen 234. — Wärmetönung von Gasreaktionen 235. — Dulong-Petits Gesetz 236. — Spezifische Wärme der Kondensate gleich 0 bei $T = 0$ 236. — Joules Gesetz der Additivität der Atomwärmen in Kondensaten 236. — Wärmetönung „fester“ Reaktionen 236. — Molarwärme von Flüssigkeiten 237. — Temperaturkoeffizient der Molarwärmen 238.	
§ 421. Innere Reibung 238. — Oberflächenspannung 238.	
II. Optische Eigenschaften . . . . .	239
§ 422. „Paralleles“ Licht 239. — Räumlicher Winkel 239. — Lichtstrahl 239. — Elementarstrahl 239. — Schwingungszahl 239. — Polarisation 240. — Veränderungen des Lichts in materiellen Körpern 240.	
§ 423. Reflexion des Lichts 240. — Zerstreuung 240. — Brechung 240. — Brechungsindex 241. — Messung des Brechungsindex 241. — Berechnung der Messung 242. — Spezifische und Molekularrefraktion 242. — Additive Zusammensetzung aus Atomrefraktionen 243. — Elektrische Wellen 244. Lichtintensitätsverteilung bei Brechung und Reflexion 244. — Dispersion 244.	
§ 424. Drehung der Polarisationssebene 244. — Spezifische Rotation 245.	
§ 425. Zusammenfassung 245. — Zahl der Teilchen 245. — Art der Teilchen 245. — Bindung der Teilchen 245.	
Zusammenfassung. Molekulartheorie . . . . .	246
I. Verhalten der Molekeln im ganzen 246. — 1. Gase 246. — a) Grundbegriffe 246. — b) Wärmeleitung und innere Reibung 246. — c) Stoßzahl in Gasen 246. — d) Molarwärmen 247. — 2. Flüssigkeiten 247. — 3. Raumbitter 247. — II. Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften 248. — 1. Allgemeines 248. — 2. Thermische Eigenschaften 249. — 3. Optische Eigenschaften 249.	

## II. Chemische Gleichgewichtszustände.

### Chemische Dynamik.

#### Grundbegriffe.

- § 426. Abgeschlossenes System 250. — Exo- und endodynamische Gleichgewichte 251. — Thermodynamische Gleichgewichte 251. — Turbulente Vorgänge 251. — Thermodynamik der Materie 251. — Thermodynamik der Strahlung 251.
- § 427. Kriterien für Gleichgewichte 251. — Nutzbare Arbeit 251. — „Von selbst“ ablaufende Vorgänge 251. — II. Hauptsatz der Thermodynamik 252. — Definition der „äußeren Arbeit“ 252. — Druck-Volumenarbeit 252. — Beschränkte und unbeschränkte Umwandlung von Energiearten 252. — Quantitative Umwandlung von Wärme in Arbeit 253. — Wärme und nutzbare Arbeit 253.
- § 428. Molekulare Gleichgewichte dynamisch 253. — Statistisches Gleichgewicht 253. — „Molekulares Leben“ 253. — Thermodynamik ein integrierendes Bruttoverfahren 253. — Unanschaulichkeit der Thermodynamik 254.

#### A. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik.

- a) Sein Inhalt . . . . . 254
- § 429. Unmöglichkeit eines „Beweises“ 254. — Perpetuum mobile II. Art 254.

§ 430. Molekulare Bedeutung des Satzes 255. — Maxwells „kleine Geister“ (Dämonen) 255. — II. Hauptsatz ein Prinzip für multimolekulare Erscheinungen 255. — Gültigkeitsgrenzen 255.

§ 431. Reversible und irreversible Vorgänge 255. — Entspannung eines Gases ins Vakuum 256. — Reibungswärme 256. — Wärmeleitung 256.

§ 432. Reversibilität und Irreversibilität ist bestimmt durch die Art der Ausdehnung 257. — Adiabatische Ausdehnung 257. — Isotherme Ausdehnung 257. — Reversible Vermischung und Entmischung von Gasen 257. — Gibbssches Paradoxon 257.

§ 433. Reversibilität des Übergangs zwischen zwei Zuständen hängt von der Art des Übergangs ab 258. — Molekularprozesse in beiden Fällen dieselben 258. — Gerichtete Lokalisation der freiwerdenden Energie 258. — Schnelligkeits-Größenordnung der Wiedereinstellung Maxwell'scher Verteilung 259. — Integralcharakter thermodynamischer Begriffe 259.

§ 434. Nutzbare Arbeit isothermer Vorgänge nur abhängig von Anfangs- und Endzustand 259.

§ 435. Carnotprozeß für beliebigen Arbeitskörper 259. — ;  $\frac{dA}{Q} = \frac{dT}{T}$

260. — Differentialgleichung 261. — Integrationskonstante unbekannt 261. — Beförderte Wärmemenge im allgemeinen nicht identisch mit Wärmetönung des Vorgangs 261. — Beförderte = latente Wärme 261. — Molare Entropieänderung 261.

Zusammenfassung. Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik . . . 261

1. Allgemeines 261. — 2. Molekulare Deutung von Gleichgewichten 262. — 3. Der II. Hauptsatz 262. — 4. Verallgemeinerter Carnotprozeß 263.

Mathematik 5. Die Integrationskonstante I . . . . . 264

b) Anwendungen des II. Hauptsatzes . . . . . 264

Austauschgleichgewichte von Molekeln zwischen 2 Phasen . . . 264

I. Die Formel von Clausius. Multipartikulare Gebilde. (Innerlich ungeordnete Riesenmolekeln.) . . . . . 264

I. Einstoffsystem. Einfachster Fall der Dissoziation einer Riesenmolekel . . . . . 264

A. Die Verdampfung und Sublimation. Grundbegriffe . . . . . 264

§ 436. Dampfdruck und Sättigungskonzentration 265. — Dampfdruckmessung statisch für niedere Temperatur 265. — Durchströmungsmethode für sehr kleine Dampfdrucke 265. — Siedemethode 265. — Dampfdruckkurve 265.

§ 437. Verdampfungswärme 266. — Gesamtwärme 266. — Latente Verdampfungswärme 266. — Verdampfungswärme  $L_0$  bei  $T = 0$  267. — Nernsts Näherungsformel für die Verdampfungswärme 268. — Bedeutung der Temperaturkoeffizienten 268. — „Gabeln“ 269.

§ 438. Reduktion von Gas-Molarwärmen auf unendliche Verdünnung 269. Definition der molaren Entropiezunahme 269. — Molarwärmereduktion auf unendliche Verdünnung 270.

§ 439. Zahlwerte der Verdampfungswärmen 271. — Troutons Regel für die molekulare Entropieänderung bei Verdampfung 271. — Waldensche Regel für die molekulare Entropieänderung bei Schmelzung 271.

§ 440. Clausiusscher Kreisprozeß 271. — Clausiussche Formel unabhängig vom Gasgesetz 272. — Latente Wärme nicht gleich Gesamtenergieänderung 272. — Temperaturänderungen bei konstantem Volumen 273. — Die vereinigten beiden Hauptsätze 273. — Integration der Clausiusschen Gleichung 273. — Analytische Definition der Integrale 273. — Integrationskonstante 274. — Numerische Bestimmtheit der Konstante 274. — Dampf-

druckkonstante nicht gleich kritischem Druck 275. — Dampfdruckkonstante nicht aus II. Hauptsatz bestimmbar 275. — Festlegung der Integrationskonstante 275.

§ 441. Clausius'sche Formel für Gase 275. — Bedeutung bei  $T = 0$  endlicher latenter Wärmen 276. — Entropieänderung bei  $T = 0$  277. — Formale Integration der Clausius'schen Formel 278. — Wahl der Integrationsgrenzen 278. — Integration zwischen verschiedenen Grenzen 279. — Nullpunktsenergien 280. — Integrierte Clausius'sche Gleichung 281. — Graphische Ausführung der Integration 282. — Bedingungen für die Bestimmtheit der Integrationskonstante 282. — Graphische Veranschaulichung der Bedeutung der Integrationskonstante 283. — Genäherte Dampfdruckgleichung 283. — Konventionelle chemische Konstante 284. — Theoretische Berechnung einer chemischen Konstante 285.

§ 442. Temperaturgang von  $L$  und  $p$  289. — Unbestimmte Form  $T \cdot \frac{dp}{dT} = 0$  beim kritischen Punkt 289. — Postvulkanische Mineralbildung (Pegmatite) 289.

Zusammenfassung . . . . . 289

Mathematik 6 . . . . . 289

1. Die Integrationskonstante II 289. — 2. Doppelintegrale 290. — 3. Totale Differentiale und partielle Differentialquotienten 291. — 4. Unbestimmte Formen 291.

§ 443. Abhängigkeit des Dampfdrucks vom Aggregatzustand 291. — Koexistenz 291. — Gleichheit der Dampfdrucke bei Koexistenz 292. — Überschreitungerscheinungen 292. — Überhitzung 292.

§ 444. Dampfdruck anisotroper Körper 292.

§ 445. Abhängigkeit des Dampfdrucks von Zerteilung und Pressung 293. Pressung 293. — Berechnung aus dem II. Hauptsatz 293. — Dampfdruckvermehrung 294.

§ 446. Schwerkraft und Dampfdruck 295. — Isostatische Lagerung der Massen in der Erde 295. — Unabhängigkeit des Dampfdrucks von der Schwerkraft 295. — Relative Schweremessung mittels Thermometer und Barometer 296. — Genauigkeit von Schweremessungen 296.

§ 447. Dampfdruck zerteilter Körper 297. — Latente Wärme der Oberflächenvergrößerung 297.

§ 448. Form der Verdampfungsoberflächen 298.

§ 449. Dampfdruck über Gelen 298. — Hysteresis bei Gelen 299. — Aufgesogenes Volumen konstant 299. — Dampfdruckerniedrigung durch Kapillarkräfte 299. — Schrumpfung der Gele 300. — Randwinkel 300. — Berechnung der Größe der Hohlräume in Gelen 300. — Alterung und Glühen der Gele 301. — Dampfdruck und Quellung 301.

§ 450. Zusammenfassung 302.

B. Die Schmelzung und Umwandlung fester Phasen ineinander. Schmelzdruck und Umwandlungsdruck. Schmelzwärme und Umwandlungswärme . . . . . 302

§ 451. 1. Schmelzung 302. — Dichte der Kondensate nicht so veränderlich wie die der Dämpfe 302. — Schmelzdruck 302. — Messung 302. Mittels Erwärmungs- oder Ausdehnungsgeschwindigkeit 303. — Haltepunkte 303. — Methodik 303. — Manokryometer 303. — Dilatometer 304. — Schmelzdruckkurve 304.

§ 452. — Gesamtwärmen größer und kleiner als die latenten Wärmen 305. — Messung von Schmelzwärmen 305.

§ 455. Dem II. Hauptsatz ist der Begriff der reinen Molekelart ganz fremd 305. — Anwendung der Clausius'schen Formel auf den Schmelzvorgang 305. — Integration der Clausius'schen Gleichung praktisch nicht möglich für Schmelzung 306.

§ 454. Temperaturgang des Schmelzdrucks 306. — Rücklaufende Schmelzdruckkurven 307. — Tammanns Ergebnisse 307. — Rücklaufende Schmelzkurven bei Elementen unbekannt 307. — Betrag der Schmelzpunktsänderung durch Druck 307. — Eis 308. — Silikate der Steinrinde 308. — Zone der maximalen Schmelzpunkte 308.	
§ 455. Schmelzpunkt bei feiner Zerteilung und bei Pressung 308. — Pressung 308. — Dynamometamorphose der Gesteine 308. — Definitionsfragen bei Schmelzung und Pressung 309. — Gleitebenen 309. — Tribolumineszenz 310. — Mechanische Molekelzertrümmerung 310. — Streß 310.	
§ 456. Schmelzpunkt und Zerteilungsgrad 311. — Isotrope Nester in Kristallen 311. — Schmelzverzug 311. — Platzwechsel 311. — Clausiusse Gleichung sagt nichts aus über Assoziationsgrad 312.	
§ 457. 2. Umwandlung 312. — Zustandsdiagramm eines Einstoffsystems 312. Tripelpunkt 312. — Existenzgebiet 312. — Enantiotropie 313. — Monotropie 313. — Metastabilität 313.	
§ 458. Polymorphie 313. — Tammanns Theorie 313. — Polymorphe Gruppen 314. — Molekulare Deutung 314. — Fälle von Enantiotropie 314. Schwefel 314.	
§ 459. Eis.	
Zusammenfassung . . . . .	315
1. Clausiusse Formel 315. — 2. Schmelzung und Umwandlung fester Modifikationen 316.	
II. Die Zweistoffsysteme . . . . .	316
Thermodynamik binärer Gemische . . . . .	316
§ 460. Dampfdruck binärer Gemische 316. — Arbeitsleistung bei Mischung zweier Flüssigkeiten 317. — Mischungswärme und Temperaturkoeffizient der Dampfdrucke zweier Stoffe 318.	
§ 461. Gebrochene (fraktionierte) Destillation 319. — Trennbare Gemische 319. — Dolezaleks Theorem 319. — Konstant siedende Gemische 320.	
Verdünnte Lösungen . . . . .	320
§ 462. Verdünnte Lösungen 320. — Dampfdruckerniedrigung 321. — Molenbruch 321. — Solvation 321.	
§ 463. Einführung der Clausiussehen Gleichung 322. — Siedepunkterhöhung des Lösungsmittels 322. — Molekulargewicht der lösungsmittelfrei gedachten, gelösten Molekeln 322. — Molekulare Siedepunkterhöhung 323. — Versuchsmethode 323. — Fehlerquellen 323. — Fälle, wo die Methode nicht anwendbar ist 323. — Flüchtigkeit des gelösten Stoffes 323. — Zu hohe Konzentration 323.	
§ 464. Gefrierpunkterniedrigung des Lösungsmittels 323. — Anwendung des II. Hauptsatzes zum Übergang zur Dampfdruckkurve von der Schmelzkurve aus 324. — Molekulargewicht des gelösten Stoffes 324. — Molekulare Gefrierpunkterniedrigung 324. — Unterkühlung bei der Meßmethode 324. — Elektromagnetischer Hub-Rührer 325. — Kein Fehler durch Barometerschwankung 325. — Fälle, wo die Methode nicht anwendbar ist 325. — Gelöstes darf nicht ausfrieren 325. — Konzentration darf nicht zu hoch sein 325.	
§ 465. „Osmotische Methoden“ 325. — Anwendung auf Elektrolyte 325. van't Hoffscher Faktor $i$ . — Kriterium für Reinheit von Stoffen 326.	
§ 466. Schmelzdiagramme 326. — Eutektischer Punkt 326. — Zusammensetzung des Eutektikums hängt vom Druck ab 326. — Erstarrungsverlauf 327. — Existenzgebiete 327. — Liquiduskurven 327. — Soliduskurve 327.	
Das Tammannsches Gesetz der Lösungen . . . . .	327
§ 467. Binnendruck 327.	
Ideale konzentrierte Lösungen . . . . .	328

	Seite
§ 468. Andere Bedingungen der „idealen Konzentriertheit“ nicht bekannt 328. — Berechnung von Verdünnungswärmen aus Messungen 328.	
Zusammenfassung. Zweistoffsysteme. Thermodynamik binärer Gemische . . . . .	329
2. Austauschgleichgewichte von Molekeln zwischen zwei Atom- anordnungen (paucipartikulare Molekeln). Sog. chemische Umwand- lungen . . . . .	330
§ 469. Parallele zur Kolloidchemie 330.	
I. Homogene Systeme . . . . .	331
Beschränkt auf Gase und verdünnte Lösungen 331.	
1. Die Gleichung der chemischen Arbeit. Gleichgewichts-„Isotherme“.	331
§ 470. Umkehrbarkeit und hohe Verdünnung sind Bedingungen 331. — Konstante Temperatur 331. — Konstante Konzentration der Ausgangs- und Endstoffe 332. — Größenordnungen beim Gedankenexperiment 332. — Um- satz grammäquivalenter Massen 332. — Durchführung des Prozesses 332. Vermeidung von Irreversibilitäten 333. — Gleichgewichtskasten 333. — Konzentrationsverhältnis darin unendlich lange Zeit beständig, im übrigen beliebig 333. — Gleichgewichtskasten $\infty$ groß 334. — Belanglosigkeit der Herstellbarkeit halbdurchlässiger Wände 334. — Die nutzbare Arbeit stammt aus dem Wärmebad 335. — Das Bad gewann die Reaktionswärme 335. — Beide Vorgänge zeitlich und räumlich getrennt 335.	
§ 471. Anwendung des II. Hauptsatzes 335. — Anderer Gleichgewichts- kasten 336. — Gleichgewichtskonstante 336. — Thermodynamisches Massen- wirkungsgesetz 336.	
§ 472. Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes 337. — Isomeri- sation 337. — Schwierigkeit der Analyse von Gleichgewichtsgemischen 337. — Schnelligkeit der Analyse muß die der Gleichgewichtseinstellung über- treffen 338. — Chemische Methode meist nicht anwendbar 338. — Ein- friren von Gleichgewichten 338. — Vergiften von Reaktionen 338. — Wirkungsweise von Katalysatoren 338. — Einfache Molekularprozesse meist nicht ausreichend hemmbar 339.	
§ 473. Physikalische Methoden zur Messung von Gleichgewichten 339. — Dampfdrucke 339. — Manometrische Messung 339. — Leitfähigkeit 339. Katalytische Methoden 339. — Methode der halbdurchlässigen Wände 339. Optische Methoden 339. — Farbe 340. — Brechungsindex 340.	
§ 474. Definition der Verschiedenheit zweier Stoffe 340. — undefiniert- heit von Dichte und Temperatur in sehr kleinen Räumen über sehr kurze Zeiten 340. — Halbdurchlässige Wände 341. — Bedingung der Umkehr- barkeit 341. — Kriterium der Umkehrbarkeit 341. — „Dichte“ Reaktionen 341. — Nichtumkehrbarkeit von Explosionen 341. — Anwendung der Erwägungen auf die Isomerisation 341. — Vermutung von Isomerengemischen 342. — Ununterscheidbarkeit von Stoffgemischen von einheitlichem Stoff in ver- schiedenen Zuständen 342.	
§ 475. Fluorchlorid FICl 342. — Praktische Grenzen für die isotherme Gleichgewichtslehre 343.	
Technische Chemie III. Technische Gasgleichgewichte	343
a) Reaktionen ohne Molzahländerung . . . . .	343
§ 476. Luftsalpetersäure 343. — Wassergasgleichgewicht 344.	
b) Reaktionen mit Molzahländerung . . . . .	345
§ 477. Abnorme Dampfdrücke 345. — Essigsäure 345. — Stickstoff- tetroxyd 346. — Chlor-, Jod- und Bromdampfzerfall 346. — Ozon- und Hydroperoxydzerfall 347. — Ammoniakgleichgewicht 347. — Zerfall des Wasserdampfes 348.	
§ 478. Schreibweise für die Konzentrationen 348. — Verschiedene Dimension der Gleichgewichtskonstanten nur falls $\sum n \neq 0$ 348. — Um- rechnung von Drucken auf Konzentrationen 349.	

§ 479. Apparat zur manometrisch-volumetrischen Gasgleichgewichtsmessung 349. — Versuchsmethode 350. — Indifferentes Sperrgas 350. — Die Gase reagieren häufig sofort beim Zusammenbringen 351. — Manometrische Analyse der Gasgemische 351. — Ansatz der Berechnung 351.

§ 480. Kriterien für Erreichung von Gleichgewichten 352. — Erreichung „von beiden Seiten“ 352. — Langes Zuwarten 353. — Konstanz der Gleichgewichtskonstante 353. — Verdächtige Gleichgewichtskonstanten 353.

§ 481. Verwickeltere Reaktionen 353. —  $4\text{HJ} + \text{O}_2$  353. — Analytische Koeffizienten gleich denen der Massenwirkung 353. — Simultane Gleichgewichte 353. — Zweckmäßige Bezeichnungsweise der Anfangskonzentrationen 354.

### Elektrochemie. 3. Teil . . . . . 354

§ 482. Verdünnte Lösungen 354. — Empirisch gilt das Massenwirkungsgesetz auch oft genähert für Elektrolyte 354. — Beispiel einer einstufig-dreiteiligen Dissoziation 355. — Bedeutung für Analysenmethoden 355.

§ 483. Wirkung zweier Säuren aufeinander 355. — Zurückdrängung der Dissoziation 356.

§ 484. Indikatorwirkungen 357. — Sehr kleine Dissoziation des Wassers 357. — Ionenprodukt 357. — „Konzentration“ von Lösungsmitteln ihrem Dampfdruck proportional 357. — Hydrolyse 357.

§ 485. Säuregrad 357. — Natriumacetat hält ihn klein und konstant 357. — In basisch reagierenden Salzlösungen hat man undissoziierte Säure 358. — Störung von Farbumschlägen durch Hydrolyse 358. — Titration von Kohlensäure 358. — Reihe der Indikatoren 359. — Puffergemische 359. — Fällung von  $\text{ZnS}$  oder  $\text{Ferriacetat}$  359.

§ 486. Einfluß bloßer Verdünnung 359. — Ostwalds Verdünnungsgesetz 359. — Isohydriche Lösungen 359.

§ 487. Deutung der Abweichungen der Elektrolyse vom Massenwirkungsgesetz 359. — Ionenkraftfelder 359. — Osmotisches Gesetz für Ionen 360. — Solvate 360.

§ 488. Anwendungen der Gleichung der nutzbaren Arbeit 360. — Elektrische Arbeit chemischer Quellen 360. — Elektrische Gaskonstante 360. Voltzahl, ein Maß der maximalen Arbeit 361.

§ 489. Bestimmung der Gleichgewichtskonstante durch elektrische Messungen 361. — Wichtigkeit des Logarithmus 361. — Weit des Meßbereichs 361. — Elektrometrische Messung von Ionenkonzentrationen 361.

§ 490. Nutzbare Arbeit bei Gasketten 362. — Knallgaskette 362. — Polarisation der Gasketten zu einer bestimmten EMK 362. — Wichtigkeit der Platinierung 362. — Notwendigkeit der Asymmetrie an den Elektroden 362. — Notwendigkeit räumlicher Richtung der elektrischen Wirkungen 362. — Molekularer Vorgang derselbe, mit oder ohne Arbeitsleistung 362. — Folgeerscheinungen verschieden mit und ohne Arbeitsleistung 363. — Vorrichtung zur Entnahme von Arbeit 363. — Vorrichtung zur Arbeitsentnahme bei Wärmemaschinen 363. — Verschiedenheit der Wärmemaschinen von solchen, die unmittelbar Arbeit liefern 363. — Bedingung der Irreversibilität 363. — Schattenseite elektrochemischer Maschinen 363. — Frage nach dem technischen Nutzeffekt ohne inneren Zusammenhang 363. — EMK der Knallgaskette 364.

§ 491. Konzentrationsabhängigkeit 364. — Ionenschreibart 364. — Prüfung des Konzentrationsgesetzes 365.

§ 492. Wertigkeit der Mitwirkung eines Reaktionsteilnehmers 366.

§ 493. Mangelhafte Polarisation der Elektroden in Gasketten 366. — Einflußlosigkeit des Elektrolyten bei Reversibilität, Einfluß desselben auf Reversibilität 366. — Bestimmung einer EMK auf Umwegen 367. — Benutzung von Oxyden bekannten  $\text{O}_2$ -Drucks 367. — Chlorknallgaskette 367. — Ozon und Stickoxydul 367.

§ 494. Schnelligkeit stromliefernder Vorgänge 368. — Rolle der Diffusion 368.

§ 495. Inkonstante Konzentrationen 368. — Einfluß der logarithmischen Beziehung 368. — Polumkehrung der Gaskette 369. — Dynamische Gleichgewichte zwischen molekularen Vorgängen werden aperiodisch erreicht 369.

§ 496. Nichtexistenz quantitativer Reaktionen 370. — Alle chemischen Vorgänge sind umkehrbar 370. — Grundsätzliche Nichtumkehrbarkeit ist unbekannt 370. — Praktische Nichtumkehrbarkeit 370. — Radioaktive Zerfälle 370.

§ 497. Wärmetönung und nutzbare Arbeit bei verdünnten Gasen 371. — Wärmetönung in verdünnten Systemen unabhängig von der Konzentration 371. — Der Nullwert der Arbeit wird im Arbeit-Konzentrationsdiagramm nicht asymptotisch durchschritten 371. — Generatorgaskette 371.

§ 498. Flüssigkeiten 372. — Bloße osmotische Arbeit 372. — Diffusionspotentialdifferenzen 372. — Stromrichtung in Konzentrationsketten 373.

§ 499. Zersetzungsspannung 373. — Betrag, Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Zersetzungsspannung 373. — Zusammenhang mit der Gleichgewichtskonstante 373. — Elektrolyse mit gestuften Spannungen 374.

§ 500. Überspannung 374. — Reststrom 374.

Zusammenfassung. Chemische Gleichgewichte. Homogene Systeme . . . . . 375

2. Der Temperaturkoeffizient der chemischen Arbeit. Braun-Gibbs-v. Helmholtzsche Gleichung . . . . . 376

§ 501. Braun-Gibbs-v. Helmholtzscher Kreisprozeß 376. — Wärmetönung bestimmt zwar nicht den Betrag, aber den Temperaturkoeffizienten der nutzbaren Arbeit 377. — Abweichung von der v. Helmholtz-Thomson'schen Regel 378. — Temperaturkoeffizient kann bei derselben Kette durch 0 gehen (Akkumulator) bei Wechsel der Konzentrationen 378.

§ 502. Lorenz'sches Additivitätsgesetz der Atomwärmen in Salzschnmelzen 378.

3. Der Temperaturkoeffizient der Gleichgewichtskonstante. Gleichgewichts-„Isochore“ . . . . . 378

§ 503. Berechnung aus der Braunschen Gleichung 378. — Ableitung aus einem Kreisprozeß 379. — Integrationskonstante 380. — Dimension 380.

§ 504. Näherungsgleichung in Differenzform 380. — Bestimmte Integration 380. — van't Hoff'sche Näherung 380. — Einführung der Additivität der inneren Atomwärmen 380. — Knallgasgleichgewicht 381.

§ 505. Berechnung der EMK der Knallgaskette 381. — Berichtigung falscher EMK 381.

§ 506. Zerfall des  $\text{NOCl}$ . Berichtigung falscher Wärmetönungen 381.

§ 507. Beteiligung freier Atome 382. — Versagen des Additivitätsgesetzes 382. — Bromzerfall 382.

§ 508. Wird die Wärmetönung Null bei  $T = 0$ ? 382.

§ 509. Genaue Integration der Gleichgewichts-„Isochore“ 383.

§ 510. Das Nullwerden der Summe der Molarwärmeintegrale bei einer bestimmten Temperatur 386.

§ 511. Abweichung der strengen von der genäherten Integration 386. — Unmöglichkeit der Messung der Wärmetönung 386. — Jodzerfall 387. — Allgemeinheit des Zerfalls in Atome 387.

§ 512. Experimentelle Bestimmung der Integrationskonstanten 387.

Darstellende Chemie 11. Hochtemperaturgase . . . . . 388

Regeln über den Zahlwert der Integrationskonstanten 390. — Chemische Konstante von Gleichgewichten 390. — Experimentelle Messung von Molarwärme-Doppelintegralen an Gleichgewichten 390.



§ 513. Einfluß des Drucks auf Gleichgewichte 391. — Stabilität und Wärmetönung 391. — Regel von Le Chatelier, eine Form des II. Hauptsatzes 391.	
§ 514. Einfluß der Temperatur auf die Gleichgewichtskonstante 391. — Gleichgewichtskonstante bei sehr tiefer Temperatur 392. — Bei sehr hoher Temperatur 392. — Stickoxydbildung 392. — 2HJ-Umlagerung 394. — Die Integrationskonstanten sind die Grenzwerte der Gleichgewichtskonstanten bei Reaktionen ohne Molzahländerung 394. — Bedeutung der Integrationskonstante für binäre Zerfälle 394.	
§ 515. Temperaturkoeffizient der Molarwärmen 395. — Isomeriegleichgewichte 395. — Analogie zu den Dampfdichten 395. — Auftreten neuer Freiheitsgrade 395. — Ungleiche Zustände der Molekeln 395. — Verteilungsgesetz der inneren Zustände 396. — Prüfung der Isomeren- theorie 396. — Tautomerie, Desmotropie 396. — Wasserstoff 396. — Zwei- atomige Gase, die sich thermisch einatomig verhalten 396. — Struktur- änderung beim Auftreten der Rotation 397. — Verschiedene Energiestufen 397. — Temperaturkoeffizient der Isomerisationswärme 397. — Molarwärme der Differentialquotient des Wärmeinhalts nach der Temperatur 397.	
Mathematik 7. Transzendente Gleichungen . . . . .	398
Lösung durch Probieren 398. — „Gabeln“ 398. — Maxima der spezifischen Wärmen 399. — Chlorzerfall in Atome 400. — Empirische Beziehung zwischen Wärmetönung und Integrationskonstante 401. — Be- rechnung der Molarwärmen für tiefste Temperaturen 402. — Bewertung der Übereinstimmung mit der Erfahrung 403. — Isomerendutung des Temperaturkoeffizienten der Molarwärmen unumgänglich 403. — Freiheits- grade bei mehratomigen Molekeln 403.	
Zusammenfassung . . . . .	404
1. Temperaturkoeffizient der chemischen Arbeit 404. — 2. Tempe- raturkoeffizient der Gleichgewichtskonstante. Gleichgewichtsisochore 404.	
II. Heterogene Systeme. Gebilde aus mehreren Phasen im Gleichgewicht miteinander . . . . .	406
§ 516. Verteilungssatz; Phasengesetz von Gibbs 406. — Austausch- gleichgewichte zwischen 2 Phasen 406.	
a) Die allgemeinen Gesetze der Phasenlehre . . . . .	407
1. Das Innere makroheterogener Gebilde . . . . .	407
A. Der Verteilungssatz 407. — Löslichkeit 407. — Wahl der Einheit 407. — Meßmethode 407. — Jeder Bodenkörper hat seine eigene bestimmte Löslichkeit 407. — Henrys Gesetz der Gaslöslichkeit 407. — Henrykoeffizient 407. — Bunsenscher Absorptionskoeffizient 408. — Messung von Gaslöslichkeiten 408. — Fehlerquellen 408. — Dolezaleks Theorem 408.	
§ 517. Temperaturkoeffizient der Gaslöslichkeit 408. — Löslichkeits- isochore 408. — Gaslöslichkeit, eine einfache Exponentialfunktion der Temperatur 409.	
§ 518. Zerfall von $HgJ_2$ 410. — Umrechnung von Gasgleichgewichts- konstanten auf solche in Lösungen 411. — Verteilungssatz, beschränkt auf verdünnte Lösungen 411. — Unmöglichkeit überbestimmter Zustände 411.	
B. Das Gibbsche Phasengesetz 412.	
§ 519. Zahl der (unabhängigen) Bestandteile 412. — Zustand der Phasen 412. — Zahl der Freiheiten (nicht Freiheitsgrade) 412. — Phasen- gesetz 413. — Kalkbrennen 413. — Zweistoffsystem 413. — Reaktions- druck 413. — Konstante „Konzentration“ der festen Phasen 413.	
§ 520. Reaktionsdrucke 414. — Zeolithe 415. — Feste Lösungen 415.	
§ 521. Singuläre Punkte; Umwandlungspunkte 415. — Schwefel 415. — „Bloße“ Reaktionen 415.	
§ 522. Phasengesetz und halbdurchlässige Wände 416.	

	Seite
§ 523. Vollständige und unvollständige Gleichgewichte 416. — Zusammenfassung beachtenswerter Punkte bei Anwendung des Phasengesetzes 416.	
Zusammenfassung. Heterogene Systeme . . . . .	417
I. Löslichkeit; a) Definitionen 417. — b) Gesetze 417. — c) Anwendungen der Löslichkeitsgesetze 418. — II. Gibbs' Phasengesetz 418.	
2. Makroheterogene Grenzflächenerscheinungen. Allgemeine Behandlung galvanischer Ketten und Einzelpotentialdifferenzen	419
§ 524. Galvanische Ketten 419. — Bedingung für ihre Existenz und thermodynamische Berechnung 419. — Teilgleichgewichte 419. — Vereinfachung der Berechnungen durch Faradays Gesetz 419. — Potentialbildung in galvanischen Ketten 419. — Halbelemente 420. — Elektrolytischer Lösungsdruck 420. — Elektrische Doppelschicht 421. — Gleichgewichte zwischen Flächendichten 422. — Elektronendampfdruck 422.	
§ 525. Einzelpotentialdifferenz und Thermodynamik 422. — Integrationskonstante enthält den Lösungsdruck 422.	
§ 526. Anwendung aufs Daniellelement 423. — Bedeutung der Gleichgewichtskonstante und Ausscheidung der konstanten Konzentrationen 424. — Nernstsche Formel und Konzentrationsfunktion der EMK 425.	
§ 527. I. Konzentrationsketten 425. — 1. Konzentrationsdifferenz der Elektroden 425. — a) Reines Metall verschiedenen Dampfdrucks 425. — Schwereketten 425. — Pressungskette 425.	
§ 528. b) Metallgemische 426. — Gemenge 426. — Veredelung unedler Metalle durch feinzerteilte Mischung mit edleren 426. — Verbindungen 426. — Amalgame 426. — Bedingung der Umkehrbarkeit 426. — Einatomigkeit gelöster Metalle 426.	
§ 529. 2. Konzentrationsdifferenz der Ionenlösungen 427. — Konzentrationsketten ohne Überführung 427. — A. Einfache Konzentrationsketten ohne Überführung 427. — Reversibilität bezüglich verschiedener Ionen 427. — Konzentrationsbestimmung von Kationen 427. — Elektroden I. Art 427. — Löslichkeitsbestimmung von AgCl 427. — Empfindlichkeit der elektrometrischen Konzentrationsbestimmung 428. — Konzentrationsverringerung durch Komplexbildung 428. — Messung der Wertigkeit und Molekulargewichtsbestimmung von Metallionen 429. — Hg <sub>2</sub> <sup>++</sup> -Ion 429.	
§ 530. Säure-Alkalikette 429. — Elektrometrische Messung der Wasserdissoziation 429. — Ionenprodukt (H <sup>+</sup> )(OH <sup>-</sup> ) 429. — Elektrometrische Titration 430.	
§ 531. Elektroden III. Art 430.	
§ 532. Bezüglich des Anions reversible Elektroden (II. Art) 430. — Stromrichtung in Konzentrationsketten 431.	
§ 533. B. Konzentrationsdoppelketten 431. — Fehlen von Diffusionspotentialdifferenzen 432.	
§ 534. II. Phasengrenzkräfte und Einzelpotentialdifferenzen 432. — Normalelektrode 432. — Nernstsche Wasserstoffelektrode 432. — Vergleich mit der Kalomelektrode 432. — Spannungsreihe 433.	
§ 535. Sauerstoffelektrode 433. — Mittelbare Messung von Einzelpotentialsprüngen 434. — Sauerstoff-„Potential“ 434. — Umweg über Ag <sub>2</sub> O 434.	
§ 536. Potentialsprünge zwischen festen Elektrolyten 435. — Das Produkt Osmotischer Druck mal Teilungskoeffizient entspricht dem Lösungsdruck 435. — „Feste“ Ketten 436. — Größe der Phasengrenzkräfte läßt durch Summierung beliebige Steigerung zu 436. — Elektrische Organe der Fische 436.	
§ 537. Analogie zur Anwendung des Heßschen Gesetzes 437. — Affinität einer Reaktion 437. — Thermische Vorgänge an Phasengrenzflächen 437. — Peltiereffekt 437. — Umkehrung des Vorzeichens 437. — Latente Wärme galvanischer Elemente 437. — Teilweise Weghebung der Peltierwärmen 437.	

— Peltierwärme und Temperaturkoeffizient der EMK 438. — Faßbarkeit thermodynamischer Größen bei galvanischen Ketten 438.

§ 538. Elektrokapillarität 438. — Kathodische Polarisation von Hg 438. Kapillarelektrometer 438. — Einfluß der Polarisation auf Konzentration und Oberflächenspannung 439. — Elektrokapillarkurve 440. — Deutung der Kurve 440. — Maximum identisch mit der natürlichen Einzelpotentialdifferenz 441. — Theorien der Elektrokapillarität 441. — Nernsts Theorie 441.

§ 539. Tropfelektroden 441. — Einzelpotentialdifferenz an der Kalomel­elektrode 441. — Umrechnung von  $e_{0_n}$  und  $e_{0_c}$  auf absolute Einzelpotentialdifferenzen 442.

§ 540. Vorzeichen von Einzelpotentialen 442.

§ 541. III. Besondere chemische Anwendungen 442. 1. Die EMK als allgemeines Gleichgewichtskriterium 443. — Gleichgewichtskonzentrationen 443.

§ 542. Bloße Reaktionen 444. — Umwandlungselement 444. — Allgemeine Methode 444. — Affinität der Bildung von Ammoniumbleichlorid  $NH_4Cl.PbCl_2$  444. — „Additionskomponenten“ 445. — Elektrochemische Wirksamkeit von Nichtelektrolyten 445.

§ 543. 2. Elektrochemie der Oxydation und Reduktion. Die Knallgasketten. Oxydations- und Reduktionsketten. Konzentrationsketten von Wasserstoff und Sauerstoff 445. — Auffaßbar als Konzentrationsketten 446.

§ 544. Chemische Energietransformatoren 446. — Luthersche Stufenbeziehung 446. — Oxydation einer niederen Stufe zu einer mittleren durch eine höhere 446.

§ 545. Zerfall einer mittleren Oxydationsstufe in tiefere und höhere 447. — Hydroperoxyd 447. — Oxydations- und Reduktionspotential 447. — Nur Arbeits-, nicht Schnelligkeitsmaß 448.

§ 546. Unüberschreitbarkeit der durch die Knallgaskette gezogenen Potentialgrenze 448. — Einstellungsverzögerung an Elektroden 448. — Ozonelektrode 448. — Potentialvermittler 448.

§ 547. Weshalb entsteht der Wasserstoff bei Zinkauflösung am Platin? 449. — Überspannung 449.

§ 548. IV. Elektrolyse und Polarisation 450. — Abscheidungsspannungen 450. — Polarisationsspannung 450. — Hohe Stromdichte: Verarmung 450. — Löslichkeitsgrenzen, aus der EMK vorherzusagen 451. — Polarisationskapazität 451. — Akkumulatoren 451. — Bleiakкумуляtor nur möglich durch die Höhe der Überspannung am Blei 451.

Zusammenfassung. Heterogene Systeme . . . . . 452

    III. Galvanische Kräfte an Phasengrenzflächen 452. — IV. Elektrokapillarität 453. — V. Anwendungen 454.

        b) Phasenlehre und darstellende Chemie . . . . . 454

            A. Übersicht der Teilgebiete. . . . . 454

§ 549. Synthetische Analyse 454. — Übersicht der Teilgebiete 455.

§ 550. Einstoffsysteme 455. — Zweistoffsysteme 455. — Die  $p$ - $T$ - $x$ -Raumfigur 455. — „Komplex“ 456. — Schmelzdiagramme 456. — Hebelbeziehung 456. — Die 8 Typen 456.

§ 551. Keine Verbindung. Völlige Mischbarkeit des Flüssigen 456.

§ 552. Eine kongruent schmelzende Verbindung 457. — Kriterium für starken und schwachen Zerfall der Verbindung 457. — Tammans thermische Analyse 458.

§ 553. Eine inkongruent schmelzende Verbindung 458. — Bestimmung der Lage verdeckter Maxima aus der Zeittemperaturkurve 458. — Maximale Haltedauer 458.

§ 554. Schmelzen begrenzt mischbar, sonst Fall 1 458. — Beginn der Trübung durch Entmischung 459.

§ 555. Verbindung bildet beim Schmelzen zwei flüssige Schichten 460.	
§ 556. Beide Stoffe fest und flüssig unbegrenzt mischbar 460. Kein Maximum oder Minimum 460. — Gleichgewichte in den Kristallen selten 460. — Meist zonare Überkrustung 460. — Homogenisierung von Metallen durch Erwärmen 460. — Fraktionierte Kristallisation aus Schmelzen 461. — Analogien zu konstant siedenden Gemischen 461.	
§ 557. Minimum in der Kurve 461. — Eutektischer Mischkristall 461. — Abhängigkeit vom Druck 461.	
§ 558. Maximum in der Kurve 461. — Dystektischer Mischkristall 462. — Dystektische Punkte bei nicht mischbaren festen Phasen unmöglich 462.	
§ 559. Mischungslücke 462. — Liquiduskurven schneiden sich unter den Schmelzpunkten 462. — Einfluß von Überkrustung 462.	
§ 560. Mischungslücke Schnittpunkt der Liquiduskurven zwischen den Schmelzpunkten 462. — Bloße Reaktion dabei 463. — Vortäuschung eutektischen Punkts bei Überkrustung 463.	
§ 561. Einführung des Druckeinflusses 463. — 1 flüchtiger, 1 nichtflüchtiger Bestandteil 463. — Dreiphasenlinien 464. — Quadrupelpunkt 464.	
§ 562. Unmöglichkeit, manche Lösungen zum Sieden zu bringen 464. Zweiter Siedepunkt 464. — Retrogrades Sieden wichtig für Mineralbildung 465. — Ableitung aus der Clausius'schen Gleichung 465.	
§ 563. Zwei flüchtige Stoffe 465. — Faltenpunktskurve 465. — Durchschneidung der kritischen Kurve 466. — Lösung nichtflüchtiger Stoffe in überkritisch erhitzten Lösungsmitteln 467. — Pegmatite 467.	
§ 564. Dreistoffsystem 467. — Dreieckskoordinaten 467. — Seitenkurven, Mittelkurven, Konjugationslinien 468. — Rekurrenz der Phasen 468. — Magmatische Korrosion 468.	
§ 565. Vierstoffdiagramm 469. — Verdrängung rationeller Fragestellung durch Übermaß graphischer Darstellung 469.	
B. Darstellende Chemie 12. Darstellung mit thermischer Analyse . . . . .	469
I. Kryochemie. . . . .	469
§ 566. „Kryohydrate“ = Eutektika 469. — Einschränkung von Schlüssen aus Schmelzdiagrammen 469. — Praktische Unmöglichkeit, manche Diagramme zu messen 470. — Kryochemie betrifft vorwiegend sehr instabile Stoffe 470.	
1. Halogenverbindungen . . . . .	470
§ 567. Mit Schwefel und Selen 470. — Schwefelchloride 470. — Monochlorid 470. — Tetrachlorid 470. — Versagen des Diagramms beim Dichlorid 471. — Dauer der Schmelzversuche ist zu variieren 471. — Halogenide von Stickoxyd NOCl 472. — NOBr 472. — NO <sub>2</sub> 472. — Ursachen für Unauffindbarkeit von Stoffen im Schmelzdiagramm 472. — Halogenide von Schwefeldioxyd 474.	
2. Hydrate und Additionsverbindungen . . . . .	474
§ 568 Hydrate der Schwefelsäure 474.	
II. Die Welt der Salze . . . . .	475
§ 569. Ozeanische Salzablagerungen 476. — Durchweg Sättigung an NaCl 476. — Untersuchungsmethoden van't Hoff's 476. — Abdampfen, Sättigen, Dilatometrie, Dampfdruckmessungen 476. — Stufen bei Erforschung von Vielstoffsystemen 476. — KCl, NaCl, H <sub>2</sub> O, Diagramm 477. — Karnallit 477. — Reziproke Salzpaare 478. — Hauptperioden der Salzlagerbildung 478. — Annahme erreichten und ungestörten Gleichgewichts beim geologischen Thermometer 478. — Paragenese der Salze 478. — Hartsalzparagenese 479. Salzmetamorphose 479. — Die Grundfrage nach der Gleichgewichtserreichung und -erhaltung 479.	
§ 570. Gips- und Anhydritbildung 479. — Nachträglicher Zufluß kalkhaltiger Wässer 480.	

	Seite
-Zusammenfassung. Phasenlehre und darstellende Chemie . . . . .	480
III. Metallographie . . . . .	481
a) Allgemeine Eigenschaften der Metalle . . . . .	481
§ 571. Metalle setzen sich rasch ins Gleichgewicht 481. — Bedeutung, Entwicklung, Umfang der Metallographie 482.	
§ 572. Metalle kristallisiert 482. — Kristallite 483. — Metallographisches Mikroskop 483. — Gleitebenenbildung 483. — Fließen der Metalle keine Schmelzung 483. — Vermittlung zwischen der Hypothese der Schmelzung und den Tatsachen 484. — Energieinhalt von bearbeitetem Metall 484. — Temperaturkoeffizient der Ausflußgeschwindigkeit 484.	
§ 573. Zweierlei Eigenschaften der Metalle, beim Schmelzpunkt unetstige und solche, die dort unetstige Differentialquotienten haben 484. — Dichte, Wärmehalt, elektr. Leitwert 484. — Magnetische Eigenschaften 485. — Gaslöslichkeit 485.	
§ 574. Dampfdruck und seine Funktionen 485. — Schmelzung ändert stark die Eigenschaften 485. — Cromptonsche Regel über molekulare Entropieänderung beim Schmelzen 485. — Kornwachstum der Metalle beim Erhitzen (Rekristallisation) 485. — Oberflächenspannungswirkung 485. — Schrumpfung von Metallblättchen 486. — Bearbeitetes Metall ist im Ungleichgewichtszustand 486. — „Einförmung“ 486. — Ätzbilder nur durch verschiedene Löslichkeit ermöglicht 486.	
b) Wichtige Metalle. Beispiele . . . . .	486
§ 575. Überblick über die Metalle und ihre Verbindungen 486. — Wichtigkeit der Soliduskurven und Abkühlungskurven 486. — Metallide 486. — Versagen der normalen Valenz 487. — Häufigkeit des Typus $AB$ 487. — Regeln für Metallide 487. — Eigenschaften der Metallide 487. — Elektrische und Festigkeitseigenschaften 487.	
§ 576. Stahldiagramm 488. — Modifikationen reinen Eisens 488. — Rekaleszenz 488. — Cementit 488. — Typus 7 des Diagramms 488. — Austenit $\gamma$ -Mischkristalle 489. — Perlit $\alpha\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$ 489. — Martensit instabile $\gamma$ -Mischkristalle 489. — Ferrit reines Eisen 489. — Gußeisen 489. Perlit-Cementit 489. — Härten und Anlassen 489. — Osmondit instabiler $\alpha$ -Ferrit 489. — Unmagnetisierbare Mn- u. Ni-Stähle 490. — Hardenit ein Martensit 490. — Entstehung des Osmondits 490. — Umwandlung von Austenit in Martensit mittels flüssiger Luft 490. — Nickelstäble ohne thermische Ausdehnung für Quarzschliffe und Meßbänder 490. — Härtebestimmung 490. — Brinellhärte 490.	
§ 577. Bronzen 490. — Messing 490. — Lötzinn 490. — Magnalium 490. Pyrit und Magnetkies (feste Lösung von S in FeS) 491.	
IV. Silikatchemie . . . . .	491
a) Allgemeine Eigenschaften der Silikate . . . . .	491
§ 578. Elektrolytische Leitung der Silikate 491. — Elektrolyse von Glas 491. — Ein Teil der Kationen beweglich im Gerüst 491. — Abhängigkeit von der Achsenrichtung 492. — „Gittersysteme“ 492.	
§ 579. Chemische Formeln von Silikaten 492. — Systematik der Silikate 493. — Mineralisatoren 493.	
§ 580. Übersicht der wichtigsten Silikatminerale 494.	
§ 581. Silikate stellen ihre thermischen Gleichgewichte meist langsam ein 500. — Unschärfe Umwandlung und Schmelzung 500. — Oft inkongruentes Schmelzen 500. — Häufige Reaktionen dabei 500. — Umsetzungen von Silikaten 501. — Zerfall von Granat 501. — von Augit 501. — von Leucit 501. — von Albit 501. — Reaktionen mit Fluoriden 501. — Pneumatolyse 501. — Biotitbildung 501. — Lembergs Untersuchungen 501. — Reaktionen mit teilweiser Erhaltung der Gitter 501. — Sodalithbildungen 501. — Zeolithumwandlungen 502.	

	Seite
§ 582. Spezifische Wärme 502. — Kristallisationswärme 502. — Lösungen von Glas und Kristall in Säure waren identisch 503. — Waldensche Regel versagt 503. — Sinterung 503.	
§ 583. Kristallisationsgeschwindigkeit und -fähigkeit 503. — Kernzahl 503. — Kristallisatoren 503. — Kristallisation von Orthoklasschmelze 503. — Rosenbuschs Erstarrungsregel 504. — Löslichkeits- und Kristallisierbarkeitsfrage 504. — Wirkung der Temperatur 504. — Wirkung gleichförmigen Drucks 504. — Negative und positive Minerale 504.	
b) Wichtige Silikate und verwandte Stoffe . . . . .	505
§ 584. 1. Kieselsäure $\text{SiO}_2$ und die Stabilität von Quarzglas . . . . .	505
2. Das Porzellanmineral Sillimanit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ . . . . .	506
§ 585. Porzellan und das $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Diagramm 506.	
§ 586. 3. Die Augit-Hornblendereihe . . . . .	507
a) Wollastonit und die Cementminerale 508. — b) Irdischer Enstatit und kosmischer (Klino-)Enstatit 510. — c) Diopsid und die Stabilität der Augite. Erforschung von Vielstoffgleichgewichten mit Mischkristallen durch statistische Analysenberechnung 510. — Verschiedene Gläser gleicher Zusammensetzung 512.	
4. Die Feldspäte und Feldspatvertreter (Leucit, Nephelin, Sodalith, Hauyn) . . . . .	512
§ 587. Orthoklas 512. — Unrichtige Annahmen über Symmetriegrade 512. — Plagioklas 512. — Mischkristallreihe ideal verdünnter Lösungen 512. — Thermodynamische Berechnung der Schmelzwärme 512. — Leucit und Nephelin 512.	
5. Glimmer, Konstitutions- und Kristallwasser . . . . .	513
§ 588. Infrarotabsorption 513.	
6. Die Granatgruppe und die Regionalmetamorphose (Dynamometamorphose) der Gesteine und Minerale . . . . .	513
§ 589. Massenmorphismus 513. — Zahlreiche gleich zusammengesetzte Gesteine enthalten ihre Elemente ganz verschieden vergesellschaftet zu verschiedenen Mineralen 514. — Osannsche Dreiecksprojektion 514.	
c) Molekulargewicht und Konstitution der Silikate . . . . .	515
§ 590. Eigenart der Silikate 516. — Unlöslichkeit bei niederen Temperaturen 516. — Unmöglichkeit gestuften experimentellen Abbaus 516. — Zähle Gläser 516. — Analogie zu Boraten und Metaphosphaten 516. — Zusammensetzung 516. — Konstanz der Oxydationsstufe 516. — „Starrheit“ der Minerale 516.	
§ 591. Häufigkeit bestimmter Silikattypen 517.	
§ 592. Empirische Formel 517. — „Synthetische“ Schreibweise 517. — Komplexe Kieselsäureionen 517. — Echte Orthosilikate bei tiefer Temperatur 518. — Polymetasilikate bei hoher Temperatur 518. — Häufigkeit der 1,1-Silikate 519. — Al-Gehalt der Silikate 519. — Mg-Gehalt der Silikate 519. — Konvergenz der Silikateigenschaften nach denen von $\text{SiO}_2$ 519. — Borgehalt von Silikaten 520. — „Neutral“-Dissoziation geschmolzener Silikate in Oxyde 520.	
Darstellende Chemie 13. Gitterreaktionsprodukte (Silikate, Zeolithe und Sodalithe im besonderen) . . . . .	520
§ 593. Synthetische Reaktionen 520. — Eine Grundlage die Sodalithbildung aus Nephelin 521. — Bedenken gegen die Trimerie von Nephelin 521. — Nächst wahrscheinlich ist hexamerer, enneamerer usf. Nephelin 521. — Eukryptit als zweite Grundlage 522.	
§ 594. Umlagerungen in der Natur 522. — Leucitzerfall 522. — Verglimmerung von Orthoklas 523. — Hexamerie von Quarz 523. — Ver-	

glimmerung von Albit 523. — Skapolithisierung der Plagioklasse 523. — Skapolithe 523. — Zoisitisierung der Plagioklasse 523.

§ 595. Laumontit- und Analcimbildung aus Leucit 524. — Prehnitbildung aus Laumontit 524. — Natrolith aus Prehnit 524. — Ca-Substitution im Laumontit 524. — Bestätigung an Natrolithbildung aus Nephelin 525.

§ 596. Andalusitgruppe nicht aufgeklärt 525.

§ 597. Mg-haltige Silikate 525. — Amphibole und Pyroxene 525. — Talkisierung der Pyroxene 525. — Quarz-, Olivin-, Pyroxengleichgewicht 526. — Talkisierung der Pyroxene 526. — Chlorite 526. — Augite 526. — Hornblenden 526.

§ 598. Granatgruppe 526. — Umwandlungen 526. — Raumformel des Granats 527.

§ 599. Turmalin 527. — Verglimmerung des Turmalins 527. — Jakobs Turmalinformel 528. — Analogie von Turmalin und Granat 528. — Verglimmerung von Granat 528. — Epidotbildung 529.

§ 600. Jakobs Ansätze zur Benutzung der Koordinationslehre 529. — Kieselwolframsäure 529. — Hexaoxysilikate 529. — Penta-oxysilikate 529. — Andalusit und Topas 530. — Tetraoxysilikate 530. — Trioxysilikate 530. — Monosilicohexaoxysilikate 530. — Disilicohexaoxysilikate 530. — Trisilicohexaoxysilikate 530. — Tetra- und Ennesilicohexaoxysilikate 530. — Tetraoxysilikatosalze 531. — Penta- und Hexaoxysilikatosalze 531. — Trisilicotetraoxysilikatosalze 531. — Hexasilicotetraoxysilikatosalze 531. — Trisilicopentaoxysilikatosalze 532. — Hexasilicopentaoxysilikatosalze 532. — Trisilicohexaoxysilikatosalze 532.

§ 601. Kritik der bisherigen Übertragungsweise der Koordinationslehre auf Silikate 533. — Koordinationslehre gut für dünnflüssige Tieftemperaturlösungen, die elektrochemisch untersuchbar 533. — Systematik zu weit 533. — Rolle des Al und Mg unrichtig 533. — Annahme von Zentralatomen willkürlich, z. T. unrichtig 533. — Raumformeln ohne Zwang zu Zentralatomen einwandfreier 534. — Empirische Fragestellung 534.

§ 602. Molekelgitter für vielatomige Silikate wahrscheinlich 534. — Atomgitter für einfache Silikate 534. — Empirische Aufgaben der Silikatchemie 535.

Zusammenfassung. I. Metallographie. II. Silikatchemie . . . 535

### B. Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik.

Theorem von Nernst (1906).

§ 603. Gibt die Integrationskonstante des II. Hauptsatzes 537. — Geschichtliches 537. — Induktives Gesetz 537. — Extrapolation auf  $T = 0$  538. — Theorem für reine Kondensate 538.

I. Nernsts Theorem und die Molarwärmen . . . . . 538

§ 604. Schwefelumwandlung 539. — Spezifische Wärmen von Kondensaten fallen bei  $T = 0$  auf Null 539. —  $C_p$  auch der Gase fällt wohl bei  $T = 0$  asymptotisch auf 0 539. — Temperaturkoeffizient der Molarwärmen bei tiefen Temperaturen 539. — Debyes Gesetz 539.

II. Nernsts Theorem und die Zustandsgleichung . . . . . 540

§ 605. Ausdehnungskoeffizient wird Null bei  $T = 0$  540. — Entartung der Gase 540.

III. Nernsts Theorem und die Integrationskonstante des II. Hauptsatzes 540

1. Allgemeine Formulierung. . . . . 540

§ 606. Integration des II. Hauptsatzes 540. — Einführung des Theorems 541. — Integrationskonstante ist Null 541. — Temperaturabhängigkeit von Arbeit und Gesamtenergie 543.

2. Berechnung von Umwandlungspunkten. Kondensierte Reaktionen 543

	Seite
Aus Wärmetönung und spezifischen Wärmen ist die Umwandlungstemperatur zu berechnen 543. — Umwandlung von rhombischem in monoklinen Schwefel 543. — II. Hauptsatz für konstanten Druck 543. — Umwandlung von Diamant in Graphit 544. — Diamant immer instabil in bezug auf Graphit 544. — Allgemeine Berechnung von Stabilitäten 544. — Berechnung elektromotorischer Kräfte „kondensierter“ Ketten aus Nernsts Theorem 545. — Rechnung mit Helmholtz-Thomsonscher Regel 545. — Jodbleibildung 545. — Löslichkeit und EMK 545. — Zersetzungsspannung gesättigter Lösungen 545. — Clarkelement 546.	
3. Die Berechnung von Gasgleichgewichten . . . . .	547
Kreisprozeß 547. — Gegenwart der festen Körper 547. — Integrationskonstante der Gleichgewichtsisochores 548. — Integrationskonstante gleich der stöchiometrischen Summe der chemischen Konstanten 549. — Umrechnung auf Drucke 549. — Versagen der Isochores im Entartungsgebiet 549. — Chemische Konstante eines Dampfs dieselbe für alle seine Kondensate 549. — Schmelzdruck-Integrationskonstante 549. — Ermittlung der chemischen Konstante 550. — Aus einer Dampfdruck-Näherungsformel 550. — Aus einer empirischen Beziehung 550. — Konventionelle Zahlenwerte 550. — Abhängigkeit von der angenommenen Molarwärme 550. — Vergleichung mit den berechneten chemischen Konstanten 551. — Reaktionen mit Molzahlabnahme 1 551.	
4. Die Berechnung heterogener Gleichgewichte . . . . .	552
Konzentration der Kondensate konstant 552. — „Siedetemperatur“ von Zerfallsprodukten 552. — Regel von Le Chatelier-Matignon analogen von Trouton und Walden 552. — Nutzbare Arbeit der Kohleverbrennung 552. — Berechnung ohne Nernsts Theorem 552. — Anwendung des Theorems 553.	
5. Die chemischen Konstanten für einzelne Molekelarten . . . . .	554
Beispiel Wasserstoff 554. — Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes 554. — Die Temperaturabhängigkeit der Molarwärmen erteilt vielen Größen bloßen Mittelwertscharakter 554.	
Zusammenfassung. 1. Nernstsches Theorem. 2. Folgerungen aus Nernsts Theorem . . . . .	555
Thermodynamik der Strahlung . . . . .	556
1. Die Grundbegriffe und Definitionen . . . . .	556
§ 607. Energie eines divergenten Strahlenbündels 557. — Unabhängigkeit der Ausstrahlung eines Körpers von seiner Umgebung 557. — Zerstreuung 557. — Absorption 557. — Schwarzer Körper hat 3 Eigenschaften 557. — Weiß 557. — Spiegelnd 557. — Ausdruck für den räumlichen Winkel in Polarkoordinaten 558. — Intensität von Licht 558. — Räumliche Strahlungsdichte 558.	
2. Anwendungen des II. Hauptsatzes auf Strahlungsfragen . . . . .	559
§ 608. Kirchhoffs Strahlungsgesetz 559. — Emissionsvermögen 559. — Absorptionsvermögen 560. — Verwirklichung des schwarzen Körpers 560. — Strahlung um so stärker, je stärker die Absorption 560. — Selektive Emission gleich selektive Absorption 560. — Fraunhofersche Linien 560. — Beschreibung von Absorptionsspektren 561.	
Darstellende Chemie 14. Die seltenen Erden . . . . .	561
§ 609. Ytter- und Gadolinerden 561. — Ceriterden 562. — Rohstoffe 562. — Orthit 562. — Monazit 562. — Auerstrümpfe 562. — Cer-Feuerzeuge 562. — Optische Abnormität seltener Erden 562. — Reflexionspektroskopie 563. — Periodisches System 563.	
Seltene Erden der IV. Gruppe. Ce, Tb, dazu Th 563.	
§ 610. Cerium 565. — Thorium 565. — Acetylacetonate 566. — Terbium 566.	



	Seite
Seltene Erden der III. Gruppe. a) Sc, Y, La . . . . .	566
§ 611. Scandium 566. — Yttrium 566. — Nernststifte 566. — Lanthan 566.	
Farblose seltene Erden im eigentlichen Sinn. b) Gd, Cp (III. Gruppe), dazu Ad = Yb (aus der II. Gruppe) . . . . .	567
§ 612. Gadolinium 567. — Aldebaranium 567. — Cassiopeium 567.	
Farbige seltene Erden im eigentlichen Sinn. c) Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tu, . . . . .	567
§ 513. Samarskit 568.	
Darstellende Chemie 15. Die spektralanalytisch ent- deckten Elemente . . . . .	569
§ 614. Helium 569. — Nebulium 569. — Koronium 569. — Sonne, Sterne 569. — Kometen 569. — Nordlicht 569. — Identität der Elemente im Weltall 569. — Strahlungsdruck 570. — Erregungsarten von Spektren 570. Dopplereffekt 570. — Empfindlichkeit von Spektralreaktionen 570. — Rb, Cs, Ga, In, Tl 570. — Galliumgewinnung und -benutzung 571. — Thallium 571. — Vorkommen 571. — Benutzung 571.	
Strahlungsgesetze (Fortsetzung) . . . . .	571
§ 615. Physikalische Bedeutung der „unbestimmten Form“ $\frac{0}{0}$ 572. — Möglichkeit beliebiger Strahlung im diathermanen Medium 572. — Licht- geschwindigkeit im Vakuum $3 \cdot 10^{10}$ cm/sec 572. — Kirchhoffscher Satz über die Energie im Kubus einer Wellenlänge 572. — Krügers Theorie der elektrolytischen Dissoziation 572. — Hohe Strahlungsdichte in Wasser 572. — Verschiedenheit des Zustands bei gleicher Energiedichte, je nach ihren Ursachen 572. — Elektrische Deutung desselben Sachverhalts 573. — Proportionalität der Gleichgewichtskonstanten zu den Kuben der Dielektri- zitäten der Lösungsmittel 573.	
§ 616. Schwarze Strahlung 574. — Lichtdruck 574. — Vollkommene Spiegel leiten Elektrizität widerstandsfrei und sind unmagnetisierbar 574. — Hohlraumstrahlung 574. — Stefan-Boltzmanns Gesetz 574. — Den Kirch- hoffschen Gesetzen folgende Strahlung heißt Temperaturstrahlung 574.	
§ 617. Reversible Kompression schwarzer Strahlung 574. — Doppler- effekt 575. — Strahlungstransformator 575. — Strahlungskompression 575. — Strahlungstemperatur 575. — Wiensche Verschiebungsgesetze 575. — Zusammenfassung der Ergebnisse des II. Hauptsatzes 576. — Wichtigkeit von Wahrscheinlichkeitsrechnungen 576.	
3. Wahrscheinlichkeitslehre und Strahlungsfragen. Natürliche Strah- lung. Quantentheorie . . . . .	576
§ 618. Zustand eines Gases thermodynamisch und molekulartheoretisch 576. — Thermodynamisch gleicher Zustand entspricht sehr verschiedenen molekularen Anordnungen 577. — Hohlraumstrahlung thermodynamisch und elektrodynamisch 577. — Annahme der Ungeordnetheit 577. — Zustands- statistik 577. — (Mikro-)zustand 577. — Makrozustand 577. — Verteilungs- dichte 577. — Mathematische Wahrscheinlichkeit für Lage einer Molekel im $i$ -ten Elementargebiet 578. — „Komplexionen“ 578. — Thermodynamische Wahrscheinlichkeit 578. — Wahrscheinlichkeit für bestimmte Eigenschaften 579. — Unstetige Stufung der Eigenschaften 579. — Beispiel: Chemische Um- lagerung von $H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ$ 579. — Zustandsfeld 579. — Zustandsraum 579. — Quantelung des Zustandsraums 580.	
4. Die thermodynamischen Funktionen. Die Entropie . . . . .	580
§ 619. Definition der Entropieänderung 580. — Entropiesumme für unabhängige Systeme 580. — II. Hauptsatz läßt die absolute Entropie un- bestimmt 580. — Thermodynamisches Potential 580. — Freie Energie 580. — Entropie wächst immer 581. — Entropie und Wahrscheinlichkeit 581. — Entropiekonstante gleich der Integrationskonstante vom II. Hauptsatz 582.	

— Strahlungsgesetz 582. — Form und Größe der Elementargebiete 583. — Größe endlich 583. — Plancks Strahlungsgesetz für die Energieverteilung im schwarzen Spektrum 583. — Der Oszillator 583. — Beziehung zwischen Strahlungsdichte und mittlerer Oszillatorenenergie 583. — Aktivitätsgrad 583. — Ableitung des Strahlungsgesetzes mittels der Isochore 583. — Einführung der Schwingungszahl zufolge Wiens Verschiebungsgesetzen 584. — Schwarze Strahlungsdichte für die Schwingungszahl  $\nu$  584. — Intensität eines Strahls von der Wellenlänge  $\lambda$  584. — Plancks Gesetz 584. — Kern der Quantentheorie 585. — Verknüpfung von Energiemengen und Schwingungsperioden 585. — Quantentheoretische Beziehung zwischen Molarwärme und Infrarotabsorption 585. — Vorzug der quantentheoretischen Ansätze: Beziehung zur Schwingungszahl 585. — Erste Plancksche Theorie: Emission und Absorption von Strahlung quantenhaft 586. — Zweite Plancksche Theorie: Emission quantenhaft, Absorption stetig 586. — Nullpunktsenergie 586. — Strahlungsquantentheorie der Wärmetönung 586. — Bedeutung der Quantentheorie 586. — Quantentheorie die Physik der chemischen Vorgänge 586. — Große Energien in kurzen, kleine in lange Zeiten umgesetzt 587. — Quantelung der Vorgänge. Bedeutung für den Atombau 587.

§ 620. Quantentheorie der chemischen Konstanten 587.

§ 621. Chemische Konstante mehratomiger Gase 590.

Theorie der Wärmetönung III . . . . . 591

§ 622. Chemische Konstante für Sättigungskonzentrationen 591. — Quantentheorie der Isomerisationswärme 591. — Temperaturdimension in den chemischen Konstanten 592.

§ 623. Ableitung der Theorie der thermischen Isomeren aus Thermodynamik und Quantentheorie 592.

§ 624. Isomerisationswärme als Funktion der chemischen Konstanten 593. — Unterschied der Isomerentheorie von anderen Molarwärmetheorien 593. — Endliches  $Q_0$  593. — Thermodynamisch strenge Temperaturfunktion 593.

§ 625. Quadratwurzelgesetz der Zerfallswärme 595.

§ 626. Praktische Berechnung von Wärmetönungen aus der Isochore 595. — Notwendigkeit des Arbeitens bei 2 Temperaturen 595. — Ergebnisse am Chlor 595. — Berechnung von  $Q_0$  aus dem Temperaturkoeffizienten von  $K$  596. — Für ungenaue Größen gibt man 2 Grenzwerte an 596. — Berechnung der Doppelintegrale 597. — Einflußlosigkeit der Molarwärmen bei  $Q_0$ -Berechnung aus  $K_2/K_1$  598. — Berechnung von  $Q_0$  aus dem Absolutwert der Gleichgewichtskonstante 598. — Sehr großer Einfluß der Molarwärmen auf Berechnung von  $Q_0$  aus  $K$  selbst 598. — Chemische Konstante für „normalen Zustand“ 599.

§ 627. Vereinfachung der Isochore durch die Isomerentheorie 600. — Anschauliche Deutung der Doppelintegrale 601.

Zusammenfassung. 1. Strahlungstheorie. 2. Entropie und Wahrscheinlichkeit. 3. Quantentheorie . . . . . 602—603

## Zweiter Band.

### Zustände.

Zustände

§ 264. Man unterscheidet von alters her verschiedene Zustände der Stoffe: Sie können luftförmig sein als Gase, können sich zu Flüssigkeiten verdichten und aus diesen in Kristallen sich abscheiden. So kommt man zu den drei Aggregatzuständen oder Formarten; *Gas, Flüssigkeit, Kristall*. Daneben kann ein Stoff auch noch in einem anderen verteilt auftreten. Entweder in Molekeln verteilt, dann heißt er (molekular) *gelöst*, oder in mikroskopisch nicht mehr sichtbaren, aber doch noch so großen Teilchen, daß das Einbettungsmittel trübe erscheint. Dann hat man eine *kolloidale Lösung* des Stoffs. Oder endlich kann der Stoff einfach in sichtbaren Teilchen aufgeschwemmt vorliegen, dann hat man es mit einer *Aufschwemmung* oder Suspension zu tun. Auch diese verschiedenen Erscheinungsformen des Stoffs zählen zu seinen „Zuständen“. Je nach seinem Zustand hat ein Stoff verschiedene Reaktionsfähigkeit. Zwischen den verschiedenen Zuständen bestehen vielfach stetige Übergänge. Nur zwischen den verschiedenen kristallisierten (richtiger anisotropen) untereinander und auch zwischen ihnen und dem nicht kristallinen Zustand liegt eine Kluft.

Aggregat- und Verteilungszustände

Die Untersuchung der Zustände ist gegenüber der der Stoffe nicht als die einer anderen *Erscheinung* anzusehen. Es hat dementsprechend keinen Sinn, darüber zu streiten, ob ein Stoff in zwei verschiedenen Zuständen, bloß zufolge der Verschiedenheit der Zustände derselbe Stoff sei oder nicht.

Stoff und Zustand zwei Gesichtspunkte derselben Sache

Vielmehr läßt sich die Untersuchung der Zustände gegenüber der der Stoffe als die einer gleichfalls stofflichen Verschiedenheit auffassen unter einem anderen Gesichtspunkt als dem des Stoffs. Hat man dies einmal erkannt, so übersieht man mit einem Blick, daß ein sehr großer Teil aller Streitigkeiten über „Erklärung“ von Zustandsverschiedenheiten durch Stoffunterschiede (und umgekehrt) nicht durch Erfahrung zu entscheiden, sondern durch Logik als inhaltslos zu erweisen ist.

Entsteht ein Körper aus seinen Ausgangsstoffen unter starker Änderung ihrer Eigenschaften und zeigt er laut Analyse und Dampfdichte ein Bestehen aus nur wenigen Atomen an, so ist die stoffliche Betrachtung vorteilhaft. Solche Körper haben wir bisher in den Vordergrund

Vorteile beider Betrachtungsweisen in Grenzfällen

Stoff-  
Betrachtung  
vorteilhaft  
für kleine  
Komplexe,  
verdünnte  
Materie

gestellt. Ändern sich aber die Eigenschaften des Körpers nur wenig, wenn er sich aus dem Ausgangsstoff bildet und sind zugleich die Dämpfe (des Körpers und seines Ausgangsstoffs) ganz identisch, so erscheinen uns Körper und Ausgangsstoff nur als verschiedene Vergesellschaftungsformen derselben Molekeln, daher als stofflich gleich und nur dem „Zustand“ nach verschieden. Es wäre jedoch genau so richtig, in diesen Vergesellschaftungsformen einfach Polymere von außerordentlicher Molekelgröße zu sehen, die leicht in ihre Teile zerfallen (Verdampfung) und sich leicht ineinander umwandeln (flüssig in Kristall). Nun ist hier die Molekelgröße, d. h. die Menge einer Flüssigkeit in beliebigen Grenzen veränderlich und hat also nicht die Eigenschaft einer gewissen, allerdhand Einflüsse standhaft überdauernden Größe, und deshalb ist sie hier eine ungeeignete Größe, um die Erscheinungen beschreiben zu helfen. Im Gegensatz dazu war eben die (durch die Dampfdichte gegebene) Molekelgröße bei den kleinen (sogenannten chemischen) Molekeln das fast unveränderliche und deshalb dort höchst zweckmäßig.

Zustands-  
Betrachtung  
für große  
Komplexe,  
verdichtete  
Materie

Sobald also sehr große Komplexe aus zahlreichen Molekeln sich bilden, wird diejenige Beschreibungstechnik unvorteilhaft, die sich für Komplexe aus einem bis rund 6—8 Molekeln (meist nur 2—3) allgemein bewährt hatte. Hier also muß jetzt ein anderes Verfahren eintreten, das sich um die Zahl der verklumpten Molekeln überhaupt nicht kümmert, soweit wenigstens diese Verklumpung die Verdampfung der Substanz nicht überdauert. Und dies Verfahren ist die Betrachtung und Untersuchung der „Zustände“. Man sieht, daß es eine Art integrierende Betrachtung sein muß, erstreckt über Gebilde aus jeweils sehr vielen schwach aufeinander wirkenden Molekeln.

Man kann nun auch die *chemischen Verbindungen*, die uns im vorigen Buch beschäftigten, etwa ihren Ausgangsstoffen gegenüberstellen und so jeweils die verschiedenen Formen des chemisch (stöchiometrisch) ineinander umwandelbaren als bloß verschiedene Zustände desselben Stoffs auffassen. Also beispielsweise ein  $H_2 + J_2$ -Gemisch als einen anderen Zustand desselben Stoffs, der auch im HJ-Zustand bekannt ist. Diese Betrachtung ist nicht oft zweckmäßig und zwar aus einem anderen Grund, der begrifflich sehr an das vorhin gesagte erinnern wird.

Stetige  
Übergänge  
zwischen  
manchen  
Aggregatzu-  
ständen, ma-  
kroskopisch

Zwischen verschiedenen Aggregatzuständen kann man nämlich vielfach Übergänge herstellen, z. B. zwischen *Dampf* und *Flüssigkeit* und auch zwischen den verschiedenen Formen, in denen ein Stoff sich lösen kann (*echt, kolloidal, bloß aufgeschwemmt*). Dagegen kann man zwischen einem Jod-Wasserstoff-Gemisch und Jodwasserstoffgas, die brutto gleichfalls stetig ineinander übergehen, an einem Molekelpaar Übergangszustände nicht verwirklichen, weil der Übergang, wie man mittelbar zu schließen gezwungen ist, immer viel zu schnell geht, wenn er überhaupt sich zu vollziehen beginnt. Nur wenn wir die Zustände zwischen dem normalen und dem „Indifferenzzustand“ (Aktivierungszustand S. 405, I, s. a. Bd. III) für längere Zeit erhalten könnten, dann hätten wir stetige

Übergänge zwischen Jod und Wasserstoff und Jodwasserstoff selbst und dann hätten wir natürlich wegen dieser stetigen Übergänge hier nicht den starren Stoffbegriff, sondern den des Zustands zugrunde gelegt, worin die Möglichkeit der Abstufung dem Sinn nach enthalten ist.

Vorgänge  
praktisch  
unstetig fürs  
einzelne  
Molekular-  
ereignis

Wie unzureichend das Wort ist, um den aus der ungeheuren Mannigfaltigkeit der sinnlichen Anschauung erfließenden Erfahrungsinhalt leidlich darzustellen, wie sehr es nur Skizze ist, deren Striche nur wenige Züge des kontinuierlichen und so viel unermeßlich reicheren Bilds zu decken vermögen, zeigt diese Erwägung eindringlich. Immerhin ist soviel leicht zu sehen, daß die Stoffbetrachtung bei praktisch unetiger Umwandlung und bei Komplexen aus wenigen Bausteinen (Atomen oder Molekeln), die geordnet liegen, die Zustandsbetrachtung dagegen bei praktisch stetiger Umwandlung und bei Komplexen aus zahlreichen ungeordneten Bausteinen den Vorzug hat.

Daraus folgt aber bereits ein anderes. Jede von beiden Betrachtungen kann und soll aufs ganze Gebiet angewendet werden, schon weil es nach dem Gesagten ein Zwischengebiet geben muß, wo beide gleich zweckmäßig bzw. gleich unzweckmäßig sind.

Haben wir bisher das Umgewandelte als neuen Stoff betrachtet, so betrachten wir es jetzt als denselben Stoff in einem neuen Zustand.

**Stoff und Zustand sind somit die Kennworte für zwei verschiedene Betrachtungsweisen der in sich ruhenden Materie.** Beiden gegenüber steht die Frage nach ihren Umwandlungsvorgängen. Insofern hat man mit Recht von Zustands- (worin auch der Stoffbestand inbegriffen) und von Vorgangseigenschaften gesprochen.

§ 265. Einteilung des Gebiets. Aber selbst bei Betrachtung der Vorgänge verzichtet man noch immer nicht auf die Begriffe der Zustände oder Stoffe, sondern verfolgt die zeitlichen Änderungen der Zustände und ihre funktionale Verknüpfung untereinander und mit anderen Größen. Freilich, indem man jetzt nach dem Gesetz der Änderungen fragt. Die Zustände, die uns Chemiker interessieren, sind nicht solche des Äthers, sondern der Materie, d. h. der materiellen Teilchen. Und sobald wir auf diese Bezug nehmen, drängt sich von selbst folgende Einteilung auf;

1. **Zustände turbulenter, stürmischer Änderung.** Hier ist zwar der Zustand jedes einzelnen Teilchens in einem gegebenen Augenblick noch vollkommen bestimmt, aber da dieses uns im allgemeinen nicht faßbar ist, vollends bei stürmischen Geschehnissen, so können wir nicht mehr von einem *Gesamtzustand* reden. Und nur ein solcher, erstreckt über zahlreiche Teilchen oder über eine lange Frist der Geschehnisse an einem herausgegriffenen Teilchen, wird dem Wortsinn und der Übereinkunft gemäß als ein „Zustand“ bezeichnet. Die Ausdrücke: Zustand eines Gebildes und **mittlere** Beschaffenheit eines großen Haufens von Teilchen (bzw. eines Teilchens genommen über eine

lange Zeit hin) bedeuten mithin dasselbe. Wenn man die Stellen in einem Gebilde herausgreift, wo die molekularen Geschehnisse sich abspielen, so sind diese immer Stellen stürmischer Umwandlung. Denn alle molekularen Geschehnisse gehen sehr rasch. Und mithin dürfen in einem Gebilde, dessen Zustand überhaupt angebbar sein soll, nur sehr wenig Molekularereignisse sich abspielen, so daß man sie vernachlässigen kann. Oder aber es müssen die ihnen entgegengesetzten Molekularereignisse ebenso häufig sein, so daß sich insgesamt überhaupt nichts merkliches am Durchschnittsverhalten des ganzen Gebildes ändert. Damit erst haben wir die Klasse der eigentlichen Zustände.

2. **Zustände nicht stürmischer oder anderseits sich jeweils im Mittel aufhebender Änderungen.** Diese nun lassen sich in zwei große Klassen scheiden. Es ruhen nämlich die molekularen Ereignisse der Molekelschwingungen und Zusammenstöße in keinem Augenblick (solange die Temperatur nicht sehr tief ist). So lange nun bloß solche Molekularereignisse sich abwickeln, aber keine inneren Umwandlungen der Molekeln statthaben, solange spricht man von **physikalischen Zuständen**, ausführlicher von physikalischen Gleichgewichtszuständen der Molekelgeschehnisse. Andernfalls von chemischen. In beiden Fällen sind die **Mittelwerte der Eigenschaften der Molekeln** angebbar, weil alle Änderungen an den Molekeln (Ausschließung der Klasse 1) verhältnismäßig selten stattfinden. Dann haben wir **Molekulare Mittelwertzustände**. In diesem Fall ist Druck, Temperatur und Konzentration der Stoffe in den betreffenden Gebilden definiert, und jede dieser kennzeichnenden Zustandsgrößen ist angebbar.

Wenn dagegen nicht bloß diese Bedingung erfüllt ist, sondern alle Geschehnisse im Innern eines Gebildes mit den ihnen gerade entgegengesetzten gleich häufig sind, also auch alle chemischen Geschehnisse, alle Strömungs- und Diffusionsbewegungen, dann bezeichnet man die Zustände als *Gleichgewichtszustände*. Wir unterscheiden also den allgemeineren Fall:

1. **Molekulare Mittelwertzustände** (Die Temperatur ist definiert) von dem besonderen und engeren, der dem ersten untergeordnet ist:

2. **Gleichgewichtszustände** (Der Zustand bleibt bei völligem Abschluß des Gebildes von der Außenwelt unendlich lange erhalten).

Diese beiden Abschnitte 1 und 2 bilden den Gegenstand dieses Buchs. Zustände, die nicht hierunter fallen, behandeln wir bei den Umwandlungen.

# I. Molekulare Mittelwertzustände.

## A. Die allgemeinen Gesetze der Zustände.

§ 266. Ein Körper kann aus homogenen Teilen bestehen, die verschiedene Aggregatzustände haben. Ein Glas mit Salzwasser und Salzkristallen auf dem Boden besteht aus 4 jeweils homogenen Anteilen, Glas, Lösung, Salz und Dampf. Jeder für mikroskopische Untersuchung homogene Anteil heißt eine Phase (s. Bd. I. S. 10). Bei jeder Phase hat man das Innere von der Grenzschicht zu unterscheiden, die sich in gewisser Hinsicht anders als jenes verhält. Die Molekularkräfte haben einen Wirkungsradius von  $10^{-7}$  bis rund  $10^{-8}$  cm. Deshalb ist die Dicke der Grenzschicht ähnlich bemessen. Sehr kleine Teilchen bestehen daher ebenso wie sehr dünne Häutchen praktisch nur aus „Grenzschicht“. Wir sehen daher bei der Betrachtung der Gesetze des Phaseninneren von Gebilden ab, deren Abmessungen in diese Größenordnung fallen, betrachten also nur größere Gebilde.

Allgemeine  
Gesetze der  
Zustände

Phase,  
Inneres und  
Grenzschicht

### 1. Die Zustände ohne Berücksichtigung von Grenzschichten.

#### Gesetze des Phaseninneren.

Ist der Stoff einer Phase gegeben, so hängt ihr Zustand davon ab, wie hoch ihre Temperatur und der Druck ist, der auf ihr lastet. Aber nur dann, wenn beide ausreichend lange Zeit geherrscht haben. Im anderen Fall beobachtet man oft noch eine Abhängigkeit des Zustands von der *Vorgeschichte* der Phase. Er kann dann also eine *Zeiterscheinung* sein. Wir wollen in diesem Buch, wo nicht ausdrücklich anders bemerkt, immer annehmen, daß jeweils genug Zeit verstrichen sei, daß sich die Phasen mit ihren „Zustandsveränderlichen“ (Zustandsvariablen) ins Gleichgewicht gesetzt hätten.

Gesetze des  
Phasen-  
inneren

Vor-  
geschichte.  
Zeit-  
erscheinung

Ebensogut, wie wir Temperatur und Druck eine Zeitlang konstant hielten, hätten wir das auch mit Temperatur und Volumen oder mit Druck und Volumen tun können.

Temperatur,  
Druck,  
Volumen

Die Zustandsveränderlichen oder thermischen Größen sind Temperatur, Druck, Volumen ( $T$ ,  $p$ ,  $v$ ).

Man bedarf allgemeiner Beziehungen zwischen ihnen, die sie gesetzmäßig verknüpfen, wir haben solche beim Gasgesetz von Gay-Lussac-Boyle-Avogadro kennen gelernt. Aber auch den Energie-

inhalt der Gase verbinden wir durch gewisse Gesetze mit der Temperatur. Und da für ihn die spezifische Wärme maßgebend ist, so müssen wir uns bei Behandlung der Zustände auch mit dieser Größe beschäftigen.

Unser Gegenstand besteht also in der Besprechung der Frage: Wie hängen

### Äußerer Druck und Innere Energie

Äußerer  
Druck und  
innere  
Energie

von der Temperatur und dem Volumen ab?

Man nennt die spezifischen Wärmen **kalorische Veränderliche** und stellt sie den **thermischen**  $p$ ,  $v$ ,  $T$  gegenüber.

Am einfachsten werden die Gesetze für *reine Stoffe*, verwickelter für *Mischungen (Lösungen)*. Damit ist die Einteilung des Kapitels gegeben.

### Einteilung.

Einteilung

#### I. Gase und kondensierte reine Stoffe.

1. Gase.  $p$ ,  $v$ ,  $T$ ; Zustandsgleichung; Analyse von Gasgemischen;  $C_v$ ,  $C_p$ ; die Edelgase.
2. Flüssigkeiten. Verflüssigung der Gase, allgemein.  
 $p$ ,  $v$ ,  $T$ ;  $C_v$ ,  $C_p$ . Zustandsgleichung.  
Kritische Erscheinungen und Daten.  
Technik der Verflüssigung.  
Zähe Flüssigkeiten; innere Reibung. Öle.
3. Kristalle. Flüssige und starre Kristalle.  
Kristallographie.

#### II. Mischungen. Molekulare (echte) Lösungen. Der osmotische Druck.

- a) Verdünnte Lösungen. Neutrale Molekeln. Salzlösungen.
- b) Konzentrierte Lösungen.

### I. Gase und kondensierte reine Stoffe.

#### 1. Gase.

##### a) Gasgesetze und ihre Anwendung.

Gasgesetze

§ 267. 1. Wir fassen die *Gasgesetze von Boyle-Gay-Lussac-Avogadro* für eine gegebene Gasmasse zusammen: Bedeutet  $p_0$  den Druck,  $v_0$  das Volumen der Gasmasse bei  $0^\circ \text{C}$ , so ist für jede andere absolute Temperatur  $T$  der Druck  $p$  und das Volumen  $v$  aus der Gleichung zu berechnen:

$$p \cdot v = \frac{p_0 \cdot v_0}{273,09} \cdot T .$$

Diese Gleichung wird meist so geschrieben, daß man *eine ganz bestimmte Gasmasse* ins Auge faßt, nämlich 1 Mol. Da ein Mol bei  $p_0 = 1$ , d. h. bei 1 Atmosphäre Druck das Volumen  $v_0 = 22,412$  Liter erfüllt, so wird

$$p \cdot v = 0,08207 \cdot T$$



das Gasgesetz für je 1 Mol eines beliebigen Gases, wenn man den Druck in Atmosphären, das Volumen in Litern mißt. Die Größe 0,08207 pflegt man durch den Buchstaben  $R$  abzukürzen und kommt so zu dem Gasgesetz

$$p v = R T.$$

Nimmt man  $n$  Mole, so wird  $v_0$  bei 1 Atm.  $n$  mal so groß, und man hat dann das allgemeine Gasgesetz in der stets benützten Form

$$\underline{p v = n R T.} \quad (106)$$

Dies ist die sogenannte **Zustandsgleichung der idealen Gase** und ein Gesetz von größter Wichtigkeit.

Zustands-  
gleichung  
der idealen  
Gase

Wir wollen es in etwas anderer, an das Energieprinzip erinnernder Form ausdrücken: Es ist unmöglich, bei einer gegebenen chemisch sich nicht ändernden, verdünnten Gasmasse den Quotienten  $\frac{\text{Druck} \cdot \text{Volumen}}{\text{absolute Temperatur}}$  zu verändern.

Die Größe  $R$  heißt die **Gaskonstante** und hat die Dimension

Gas-  
konstante  $R$

$$[R] = \frac{\text{Energie}}{\text{Temperatur}}. \quad (107)$$

Wir haben bereits eine Größe derselben Dimension kennen gelernt, die spezifische Wärme. *Die Gaskonstante ist also der Art nach eine Molarwärme.*

2. Der Betrag der Gaskonstante, die keineswegs bloß im Gasgesetz, sondern in den verschiedensten anderen Naturgesetzen erscheint und eine der wichtigsten Naturkonstanten überhaupt ist, hängt nur noch von den Maßeinheiten ab. Wir wollen sie in andere wichtige Einheiten umrechnen.

Verschiedene  
Zahl-  
werte von  $R$

1. Ihr Betrag in Literatmosphären/Grad war

$$R = 0,08207 \text{ Literatm/Grad.} \quad (108)$$

$R = 0,08207$   
Liter-  
Atm./grad

2. Wir wollen ihn in  $\text{erg/grad}$  umrechnen. Dazu bedürfen wir der Umrechnung von Atmosphären in  $\text{Dyn/qcm}$ . Eine Atmosphäre ist der Druck einer senkrecht in Meereshöhe unter  $45^\circ$  geogr. Breite aufgestellten Quecksilbersäule von  $0^\circ$  und 76 cm Höhe. Hierbei wiegt 1 ccm Metall 13,59545 g. Die Masse der 76 cm hohen Säule ist 76 mal so groß, also gleich 1,033254 kg, und die von ihr ausgeübte Schwerkraft wird durch Multiplikation mit der Schwerebeschleunigung, also mit 980,616 erhalten. Daher ist die Kraft der Säule in Dyn

$$13,59545 \cdot 76 \cdot 980,616 = 1013226 \text{ dyn/qcm.}$$

Soviel mal größer muß also jetzt  $R$  sein, da  $p_0$  in diesem Verhältnis größeren Zahlwert erhielt, und ferner 1000 mal größer, weil  $v_0$  in Kubikzentimetern gezählt wird. Daher ist

$$R = 0,8316 \cdot 10^8 \text{ erg/grad.} \quad (109)$$

$R =$   
 $0,8316 \cdot 10^8$   
erg/grad

Diese Zahl spielt bei allen Rechnungen mit Molekeln eine große Rolle, weil man hier alles in cm-g-sec und Celsiusgradintervallen zählt.

3. Wir wollen  $R$  in cal/grad umrechnen. Dazu bedenken wir, daß  $10^7$  erg = 1 Joule sind und daß 1 Joule 0,2389 cal. Daher muß  $R$  in cal/grad  $0,2389 \cdot 10^{-7}$  mal so groß sein, als  $R$  in erg/grad. Man findet daher

$$R = 1,987 \text{ Cal/grad}$$

$$R = 1,9867 \text{ cal/grad} = \text{rund } 2 \text{ cal/grad.} \quad (110)$$

Damit haben wir die drei wichtigsten Zahlwerte für  $R$  bestimmt.

Praktische  
Anwendung  
des Gas-  
gesetzes

§ 268. 3. Wir wollen jetzt die praktische Anwendung des Gasgesetzes an einer Aufgabe kennen lernen, die in allerlei Gestalt oft wiederkehrt.

Eine Gasmasse sei in einem Gefäß (Abb. 211) I eingeschlossen bei der Temperatur  $T_1$  und dem Volumen  $v_1$ , wobei es den Druck  $p_1$  ausübt. Durch sehr enge Röhren, deren Volumen man vernachlässigen

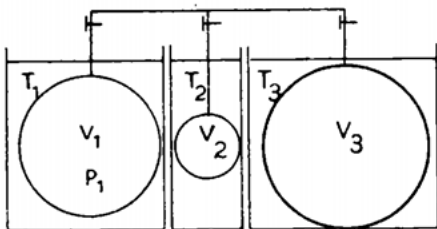


Abb. 211.

Beispiel zur Anwendung des Gasgesetzes: Verteilung von Gasmengen, in Mol gemessen, zwischen Gefäßen verschiedenen Inhalts und verschiedener Temperatur.

kann, soll das Gefäß mit zwei leeren Gefäßen vom Volumen  $v_2$  und  $v_3$  und den Temperaturen  $T_2$  und  $T_3$  verbunden sein. Aber der Hahn sei noch geschlossen. Es wird jetzt gefragt:

1. Wieviel Mole Gas sind in I?

2. Wieviel Mole Gas bleiben

in I, wenn man den Hahn aufdreht, und wieviel Mole gehen in II und III?

3. Wie groß ist der Enddruck dabei?

Man geht hier am vorteilhaftesten ganz formal vor und setzt einfach für jeden neuen Raum oder jeden neuen Zeitpunkt die Gasgleichung neu an.

1. In I sind nach  $p_1 v_1 = n R T_1$   $n = \frac{p_1 v_1}{R T_1}$  Mole.

2. Dreht man den Hahn auf, so verteilen sich die  $n$  Mole, ohne an Masse abzunehmen, auf alle drei Gefäße. Sei der unbekannte Enddruck, der allen gemeinsam ist, gleich  $P$ , so hat man in den drei Gefäßen:

$$\text{In I } n_1 = \frac{P v_1}{R T_1}; \quad \text{in II } n_2 = \frac{P v_2}{R T_2}; \quad \text{in III } n_3 = \frac{P v_3}{R T_3}. \quad (111a)$$

Daraus folgt, daß der Druck im Verhältnis  $P/p_1$  oder im Verhältnis  $n_1/n$ , im Verhältnis der Molzahlabnahme in I gesunken sein muß. D. h. es muß sein

$$P = p_1 \cdot n_1/n.$$

Nun muß wegen der Erhaltung der Masse, an die hier immer als zweite Gleichung zu denken ist, auch gelten:

$$n = n_1 + n_2 + n_3. \quad (111b)$$

Also ist

$$n_1/n = \frac{P r_1 : R T_1}{\frac{P v_1}{R T_1} + \frac{P v_2}{R T_2} + \frac{P r_3}{R T_3}} \quad (111 c)$$

Aus dieser Gleichung hebt sich  $R$  und  $P$  weg und man hat daher jetzt eine Gleichung, die uns den Wert von  $P$  angibt:

$$P = p_1 \cdot \frac{v_1 : T_1}{\frac{v_1}{T_1} + \frac{v_2}{T_2} + \frac{r_3}{T_3}} \quad (111 d)$$

D. h. der Druck sank im Verhältnis der durch die absoluten Temperaturen dividierten Volumina.

Damit haben wir die Antwort auf die zweite Frage. Die dritte erledigt sich durch bloßes Ansetzen des Gasgesetzes mit dem nun bekannten Wert von  $P$  von selbst.

Das soeben beschriebene Verfahren verdient den Vorzug vor allen Ansätzen, die nicht das sich *erhaltende*, konstant bleibende an die Spitze der Erwägung stellen, wie das hier mit der Masse, bzw. der Gesamt-molzahl geschah.

Das sich erhaltende tritt im „Ansatz“ in den Vordergrund

Es ist nur historisch zu erklären, daß man sich noch immer mit Formeln bemüht, die nicht unmittelbar die absolute Temperatur, sondern den Faktor  $1 + \alpha t$  enthalten.

Alle Rechnungen über Drucke und Volumina von Gasen führt man nur mit der Gleichung  $p v = n R T$  durch. Zahlreiche Beispiele werden uns später noch begegnen.

## Analytische Chemie IV.

### Die Analyse der Gase und ihre volumetrische Bestimmung.

Analyse der Gase

§ 269. Man bestimmt Gasmengen volumetrisch, um die Menge gasförmiger Bestandteile oder Analysenprodukte bequem quantitativ zu ermitteln, oder man verknüpft damit die Analyse von Gasgemischen.

#### 1. Gasvolumetrie in Anwendung auf analytische Fragen.

Gasvolumetrie

Ist das Reaktionsgut fest und entbindet es bei Berührung mit einer Flüssigkeit ein Gas, so bringt man es entweder zuerst unter eine indifferente Flüssigkeit und läßt dann die andere in den mit Gas-aufangrohr verbundenen im übrigen geschlossenen Apparat hinzutreten oder man bringt das Reaktionsgut in ein Becherglas, das sich auf dem Boden eines kleinen Fläschchens erhebt, umflossen von der angreifenden Flüssigkeit, die man nach Anschluß des Fläschchens ans Gasmeßrohr durch Kippen mit dem Reaktionsgut zusammenbringt. Beispiele dafür sind folgende:

*Wertbestimmung von Zinkstaub.* (Abb. 212.) Es kommt nur sein Reduktionsvermögen in Frage, das bei reinem, d. h. höchstens oxydhaltigem

Wertbestimmung von Zinkstaub

Zinkstaub nur von seinem Metallgehalt abhängt. Es läßt sich mithin an der entwickelbaren  $H_2$ -Menge messen. Man bringt ihn abgewogen in ein Kölbchen, das man vollkommen mit Wasser füllt (vorher auskochen), setzt einen durchbohrten Gummistopfen auf, noch besser einen eingeschliffenen Glasstopfen, wovon das Rohr

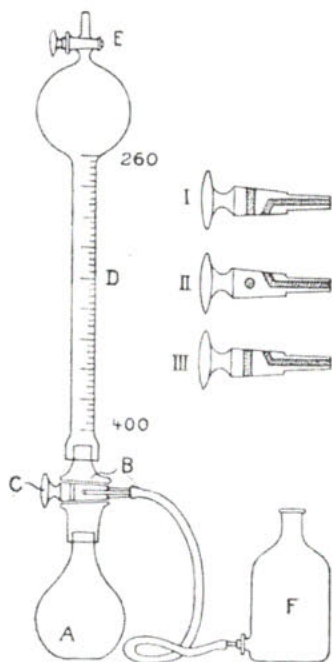


Abb. 212. Gasbürette zur Wertbestimmung von Zinkstaub.

zu einem Gasmeßrohr von ca. 500 ccm Inhalt führt, oben zur Kugel von 250 ccm erweitert, unten in  $\frac{1}{2}$  ccm geteilt, zylindrisch, während vom unteren Ende des Meßrohrs ein zweiter Tubus mit einem Schlauch zu einer am Boden tubulierten Flasche führt, die gleichfalls mit Wasser beschickt ist und zum Einstellen dient. Das Gasmeßrohr ist mit verdünnter  $H_2SO_4$  gefüllt. Öffnet man nach Zusammensetzen des Apparats den Hahn zwischen Meßrohr und Zinkflasche, so sinkt die  $H_2SO_4$  allmählich durch den Hahn zum Zn, entwickelt  $H_2$ , der ins Meßrohr steigt und von da Säure durch den Schlauch in die Einstellflasche drängt. Hat die Gasentwicklung aufgehört, so bringt man die Flüssigkeit in Meßrohr und Flasche durch Heben der letzteren in gleiche Höhe und liest das Volumen ab. Zugleich mißt man die Temperatur der Flüssigkeit in der Flasche und addiert 273 zu ihr, um die absolute Temperatur zu erhalten. Man liest ferner den Barometerstand ab, reduziert

ihn auf  $0^\circ$  und subtrahiert von ihm den Wasserdampfdruck für die betreffende Temperatur, den man in Tafeln findet und der einige 11 mm beträgt. Denn dieser Wasserdampfdruck addiert sich zu dem Druck des Gases im Meßrohr, und ihrer beider Summe hält bei gleichem Stand der Flüssigkeit in Meßrohr und Einstellflasche dem Luftdruck das Gleichgewicht. Nennen wir

$b - e = p$  den Druck des Gases im Meßrohr, genommen in mm Hg,  
 $t + 273 = T$  die Temperatur des Gases im Meßrohr und

$v$  das Volumen in Liter, so haben wir im Meßrohr nach der Gasgleichung:

$$n = \frac{pv}{RT} = \frac{pv}{62,37 \cdot T} \text{ Mol } H_2, \quad (112)$$

wovon aus man leicht die Gramm Wasserstoff berechnet, da 2,016 g = 1 Mol.

Man sieht, daß diese Rechnungsweise weit sicherer, kürzer, leichter und dem Gedächtnis fügsamer ist als die üblichen, schwerfälligen und

von Fall zu Fall mindestens scheinbar verschiedenen Formeln. Wendete man z. B. 1 Gramm Zn an, so ist dies rund  $1/65$  Mol (Grammatom) und aus der chemischen Gleichung  $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$  ist danach leicht die Prozentigkeit an Zn für jedes gemessene Volumen  $v$  zu berechnen. Denn die Sollausbeute beträgt offenbar dieselbe Molzahl wie die des angewandten „Zinks“. Man hat also nur die gefundene Gasmolzahl durch die benützte Zinkmolzahl zu dividieren, um zu erfahren, welcher Bruchteil des „Zinks“ wirklich Metall war.

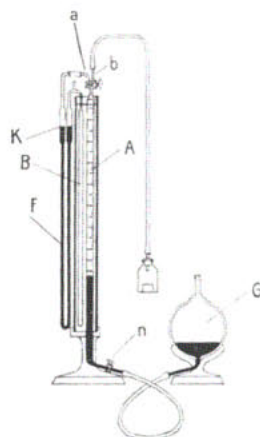
Ein kleiner Fehler geht in alle diese Bestimmungen ein. Er rührt von der Löslichkeit der gesuchten Gasmenge im Sperrmittel, hier Wasser (ob etwas Säure dabei ist, macht neben den unvermeidlichen Fehlern weder für die Löslichkeit des Gases, noch für den Wasserdampfdruck etwas merkliches aus, wie eine leichte Überschlagsrechnung zeigt). Da die Löslichkeit des Wasserstoffs und aller leidlich idealen Gase im allgemeinen in Wasser und in Schwefelsäure etwa 0,02 beträgt, so absorbieren rund 700 ccm Flüssigkeit, die mit dem Gas in Berührung kommen, etwa 15 ccm Gas, was 2 v. H. ausmacht. In der Tat aber ist der Fehler kleiner, denn das Gas kommt auf seinem Weg, den es beim Aufsteigen zurücklegt, längst nicht mit der ganzen Flüssigkeitsmenge in Berührung. Man wird daher den Fehler sicher auf etwa  $1/3$  des berechneten, also auf höchstens 1 v. H. veranschlagen dürfen, eher auf noch weniger.

Gaslöslichkeitsfehler

Um die Gasmenge mit einem gegebenen Apparat noch messen zu können und nicht zu viel Gas zu erhalten, muß man immer dem Versuch eine Überschlagsrechnung vorausschicken, die angibt, wieviel Zn-Staub höchstens zu nehmen ist.

Dieselben Erwägungen beherrschen grundsätzlich jede gasvolumetrische Arbeit.

§ 270. Man kann nun mit einer sehr einfachen von Lunge angegebenen, Gasvolumeter genannten Vorrichtung die Umrechnung von Druck und Temperatur für eine größere Messungsreihe umgehen, wenn man sie gewissermaßen apparativ ein für allemal ausführt (Abb. 213). Freilich muß dann der Apparat für die ganze Reihe der Messungen vollkommen dicht halten, was bei unvollkommenem Hahnfett nicht immer sicher zu erreichen ist. Das Verfahren ist sehr einfach. Man zweigt zwischen Meßrohr und Einstellrohr noch ein drittes Rohr ab, worin man vor Anstellung der Versuche eine bekannte Luftmenge (gleichen Feuchtigkeitsgehalts wie das zu messende Gas sie bekommt) abschließt. Wählen wir z. B. eine Menge, die 100 ccm entspräche, falls kein Wasserdampf zugegen wäre, der äußere Druck



Lunges Gasvolumeter

Abb. 213. Lunges Gasvolumeter zur selbsttätigen Reduktion von Gasvolumina auf  $0^\circ$  und 760 mm.

760 mm (reduziert) betrage und die Temperatur  $0^{\circ}$  C herrsche. Man berechnet die hierzu abzusperrende Gesamtluftmenge, indem man mit dem Verhältnis der absoluten Temperaturen  $T$  und der auf  $0^{\circ}$  und Normalschwere reduzierten Drucke  $p$  multipliziert und davon den Wasserdampfdruck  $e$  für die Versuchstemperatur subtrahiert:

$$V = 100 \cdot \frac{T}{273,1} \cdot \frac{760}{(b-e)}. \quad (113)$$

Hat man alsdann in der Gasbürette eine gewisse Menge Gas gesättigt mit Wasserdampf erhalten, so braucht man nur das Einstellrohr so hoch zu heben, daß im Normalrohr das Volumen genau 100 ccm beträgt. Dann ist der Druck und die Temperatur, sowie  $e$  in Normal- und Meßrohr einander gleich und das im Meßrohr abgelesene Volumen ist dann natürlich unmittelbar gleich dem auf  $0^{\circ}$  und 760 mm reduzierten und auf wasserfreies Gas bezogenen, also gleich dem gesuchten reduzierten Volumen. Dies ist die apparative Reduktion auf Normalzustand.

Apparative  
Reduktion  
auf Normal-  
zustand

Die *Absperrung einer Gasmenge*, die man messen will, erfolgt praktisch auf viererlei Weisen. Am vorteilhaftesten mit Hg; selten mit Wasser oder Öl, weil beide die Gase zu sehr zu lösen pflegen. Wo Hg angegriffen wird, kann man es mit wenig  $H_2SO_4$  bedecken und darüber absperren. Wo auch darin die Auflösung noch zu stark und schnell erfolgt, da

Sperrmittel

bleibt nur übrig, das Gas in ein Vakuum bestimmten Volumens sich entspannen zu lassen, dieses dann durch eine mit  $N_2$  gefüllte Kapillare mit einem Manometer (z. B. Hg) in Verbindung zu setzen und so den durchs indifferente Sperrgas übertragenen Druck zu messen.

Die *Entwicklung der Gase*, die man messen will, erfolgt meist im sogenannten *Anhängefläschchen*, das den einen Teil des Reaktionsguts aufnimmt (Abb. 214). Es ist ein Fläschchen mit weitem Hals und einem auf seinen Boden innen festgeschmolzenen Becherchen, das den anderen Reaktionsteilnehmer enthält. Das Fläschchen wird mittels eines guten Druckschlauchs oder einer Glasfeder mit Schliff an die Meßbürette angeschlossen, nachdem man eine gewogene oder mit der Pipette abgemessene Menge Ausgangsstoff eingebracht und es dann zunächst für einige Zeit in einen Becher mit Wasser von Zimmertemperatur eingetaucht hat. So erteilt man der Luft in ihm eine bestimmte an einem Thermometer ablesbare Temperatur. Es ist vorteilhaft, einen dabei etwa entstehenden Druckunterschied gegen die Atmosphäre durch den oben am

Anhänge-  
fläschchen

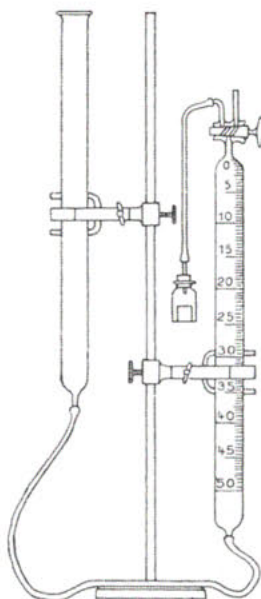
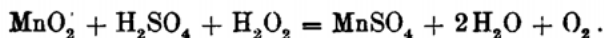


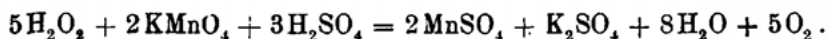
Abb. 214. Gasbürette mit Anhängeschiffchen für gasentbindende Reaktionen zwischen zwei anfangs getrennten Stoffen.

Fläschchen oder an der Bürette angebrachten Schwanz- oder Dreiweghahn auszugleichen. Dann wird Anfangstemperatur und Druck (= Luftdruck) im Fläschchen + Meßrohr und allenfalls auch der Stand am Normalrohr abgelesen (also Barometer und seine Temperatur, Zimmertemperatur und Badtemperatur) und vorteilhaft durch Senken des Einstellrohrs ein kleiner Unterdruck hergestellt, um die Hähne dichthalten zu lassen. Alsdann kippt man das Fläschchen soweit, daß die Stoffe zusammentreten und das Gas sich entwickelt. Nach Ablauf der Reaktion taucht man das Fläschchen wieder für die Dauer der Messung in das Wasserbad ein, das die Zimmertemperatur gewährleistet.

So bestimmt man z. B. die *Menge des Superoxydsauerstoffs im Braunstein* durch Vermischen einer kleinen Probe von ihm (Überschlagsrechnung, wieviel höchstens für eine Gasbürette gegebenen Volumens genommen werden darf) mit angesäuertem  $H_2O_2$  (rd 20 ccm  $H_2O_2$  3 v. H.). Es ist nützlich, die  $H_2SO_4$  (5 ccm verdünnte) zuerst zum Braunstein zu geben, um Karbonate zu zersetzen, deren  $CO_2$  sonst zuviel  $O_2$  vortäuscht. Die Reaktion geht insgesamt so:

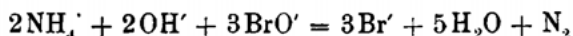


Auch die *Wertbestimmung von  $H_2O_2$*  selbst gelingt nach dem Umsatz:

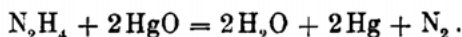


Zuletzt muß noch  $KMnO_4$  übrig sein, sonst blieb  $H_2O_2$  unzersetzt übrig.

Aus *Ammoniumsalzen und Hydrazinsalzen* kann man den ganzen  $N_2$  freimachen nach den Reaktionen:



(Bromlauge tritt zu Ammoniumsalzlösung) und

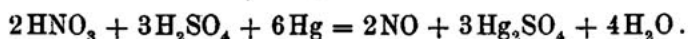


Man gibt zum Hydrazinsalz konz. Kalilauge und füllt ins innere Gefäß 20 ccm gesättigte Lösung von  $HgCl_2$  in  $NaCl$ -Lösung.

§ 271. Die *Bestimmung von Nitrit- und Nitratstickstoff* erfolgt mit dem *Lungeschen Nitrometer* grundsätzlich auf gleiche Weise wie bisher beschrieben, doch ohne Anhängeläschen. Das Meßrohr selbst wird hier als Reaktionsraum benützt. Denn die Reaktion setzt nicht sofort ein, nachdem man die Ausgangsstoffe, konzentrierte  $H_2SO_4$ , die Nitrite oder Nitrate beigefügt enthält, mit dem als Sperrflüssigkeit dienenden  $Hg$  in Berührung gebracht hat. Das Meßrohr trägt oben einen Friedrichshahn, dessen zwei Wege nach oben münden. Der eine endet in einen kleinen Trichter, worein man rund 2 ccm der zu prüfenden stickstoffhaltigen Säure gibt, nachdem man das  $Hg$  zuerst durch den Hahn bis in den Trichter steigen ließ, dann den  $Hg$ -Überschuß aus dem Trichter abgoß. Senken des Niveaurohrs und vorsichtiges Öffnen des Hahns zum Trichter läßt die „Nitrose“ eintreten. Jedoch läßt man keine Luft mitkommen, sondern füllt zum Rest 1 ccm  $H_2SO_4$ , läßt auch diesen ein

Nitrometer  
zur Nitrit-  
und Nitrat-  
bestimmung

und wiederholt dies 1–2 mal. So ist alles hereingespült. Dann verschließt man den Trichterhahn fest und neigt das Meßrohr langsam, bis es fast wagrecht liegt, aber eben die Säure noch nicht bis zum Schlauch kommen läßt. Richtet man es jetzt schnell senkrecht auf, so löst diese Bewegung die Gasentwicklung aus, die man in derselben Weise weiter fördert. Die Reaktion liefert insgesamt den Umsatz:



Zu der Manometerhöhe des Hg im Meßrohr ist zuletzt die durch 7 dividierte Höhe der darüberstehenden  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu addieren und für

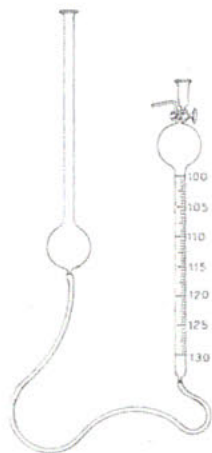


Abb. 215. Lunges-Nitrometer zur Messung von Nitrat- oder Nitritgehalt.

genaue Messungen ist dem abgelesenen Volumen noch das des absorbierten Gases, das man aus Tafeln der NO-Löslichkeit entnimmt, zuzuschlagen. Will man größere NO-Volumina messen, so muß das Meßrohr unter dem Hahn in eine Kugel ausgeblasen sein, die den Hauptteil des Gases aufnimmt und gewissermaßen als Pipette wirkt, unterhalb der dann das Meßrohr, die Burette, als Fortsetzung sich anschließt (Abb. 215). Liegt noch keine Nitrose vor, sondern feste Salze, so muß man sie abgewogen in möglichst wenig Wasser im Hahnbecher lösen, eintreten lassen, mit wenig Wasser mehrfach nachspülen und zuletzt langsam und vorsichtig die nötige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dazutreten lassen. Ist dabei die Säure zu verdünnt geworden, so erhält man viel Schaum und anfangs unter Umständen starke Erhitzung. Diese Beispiele zeigen, wie man Gasvolumetrie der Analyse dienstbar macht.

## Absorptionsanalyse von Gasgemischen 2. Absorptionsanalyse von Gasgemischen und Analyse durch Verbrennung.

Schwierigkeit der Gasanalyse auf alle Molekelarten

§ 272. Die qualitative Analyse chemisch reaktionsfähiger Gase wird in ähnlicher Weise wie die anderer Stoffe, durch Einleiten des Gases in Lösungsmittel vollzogen, die kennzeichnende Fällungen oder Färbungen geben. Da Gase, der Kleinheit ihrer Molekeln entsprechend, meist sehr vielfältiger Reaktionen fähig sind und auch oft schnell reagieren, so ist die auch nur qualitative Analyse von Gasgemischen auf die in ihnen enthaltenen Molekelarten meist unmöglich, wenigstens mit chemischen Mitteln. Denn während der Analyse ändert sich infolge der Analyse in der Mehrzahl der Fälle die Zusammensetzung. Dieser Umstand wird viel zu wenig beachtet. Die vollständige Analyse der Gase in den Bleikammern ( $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ;  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , Dämpfe der Schwefelstickstoffsäuren, dazu die Tröpfchen der Kondensate), wie die der Aushauchungen an Vulkanen ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , Schwefel- und Halogenverbindungen, Selen-, Stickstoff- und Arsenverbindungen, Wasserstoffver-



bindungen, Edelgase usf.) ist einfach unmöglich. Die Elementaranalyse selbstverständlich nicht. Sie kann man durchführen. Aber sie lehrt auch oft sehr wenig über die Natur eines Gasgemischs.

In der sog. **praktischen Gasanalyse** kann es sich mithin fast stets nur um Nachweis und Mengenbestimmung nicht allzu reaktionsfähiger bestimmter Gasarten in Gemischen handeln. Dabei folgte die Entwicklung vor allem den technisch wichtigen Gasen. Ferner medizinischen Gesichtspunkten, kurz, bestimmten Anwendungen. Vielfach nennt man dabei auch Verfahren Gasanalyse, die gar keine Analysen sind, sondern bloß Stücke und Ansätze zu solchen. Es genügt technischen Zwecken vielfach die Feststellung, daß ein Gasgemisch gegenüber gewissen Reagentien ein bestimmtes, quantitativ reproduzierbares Verhalten zeigt, ohne daß dies Verhalten durch Anwesenheit bestimmter Prozentgehalte bestimmter bekannter Molekelarten wissenschaftlich deutbar wäre. So ist die Analyse der Bleikammerngase gewiß keine wirkliche Analyse in jeder Hinsicht, sondern zum Teil eine rein empirische Feststellung, daß der und der Teil des Gases durch dies Absorptionsmittel weggenommen wird, ein anderer Anteil durch jenes. Woraus jedoch diese Anteile bestehen, spielt dabei keine Rolle, weil nur die Konstanterhaltung der Betriebsweise gewünscht wird. Dies Verfahren ist also nicht viel wissenschaftlicher, als die Konstanterhaltung bei Zubereitung, sagen wir eines japanischen Lacks, wofür das Rezept vom Vater auf den Sohn vererbt wurde. Aber berechtigt ist dies wie jenes Verfahren. Denn für verwickelte Gemische gibt es keine „analytische Wissenschaft“ im gewöhnlichen Sinn und kann keine geben:

„Berechnen Sie mir das“, sagte d'Alembert zu einem Arzt, der ihn um eine Formel für das Verhalten des menschlichen Körpers anging, und schüttelte seine Wasserflasche, so daß Schaum darin entstand.

§ 273. Wir wollen hier nur die **Heiz- und Verbrennungsgase** untersuchen. Sie können durch einen Acetylen- oder CO-Gehalt gefährlich werden, wenn sie in Wohnräume ausströmen. *Acetylen* weist man nach, indem man das Gas durch *ammoniakalische CuSO<sub>4</sub>-Lösung* saugt (1 g CuSO<sub>4</sub> . 5 aq; 4 ccm 20proz. NH<sub>4</sub>OH; wenig Wasser, dazu nach Auflösung 3 g NH<sub>2</sub>OH . HCl, nach Entfärbung auffüllen auf 50 ccm). Braunrotes explosives Cu<sub>2</sub>C<sub>2</sub> . aq fällt aus. Aus ammoniakalischer Ag-Lösung ein weißer Niederschlag entsprechender Zusammensetzung. *Kohlenoxyd* reduziert braunrote PdCl<sub>2</sub>-Lösung unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung und Pd-Abscheidung. Häufiger benützt man die *Blutnachweise*. Man leitet das Gas durch defibriniertes Blut, wobei aus dem Oxyhämoglobin das heller gefärbte CO-Hämoglobin entsteht und prüft auf dieses entweder mit dem Spektroskop, indem man eine schwach rötliche Lösung in Wasser herstellt und sie durch ein Spektroskop betrachtet, das dann bei reinem Blut zwei dunkle Absorptionsstreifen aufweist (die 2—3 Tropfen Schwefelammonium zu einem breiteren zusammenrücken läßt); bei CO-Blut liegen

Grenzen und  
Zwecke der  
praktischen  
Gasanalyse

Analyse auf  
Acetylen und  
Kohlenoxyd

die Streifen etwas mehr nach Grün und ändern sich bei  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Zusatz nicht (Abb. 216). Schärfere sind chemische Proben:

Hoppe-Seyler fügt zu 10 ccm unverdünntem Blut (mit und ohne CO) gleichviel  $\text{NaOH}$  (1,3 spez. Gew.), wobei CO-Blut eine hellrote geronnene Masse, normales einen schwarzen schleimigen Niederschlag gibt. Unempfindlich. Kunkel und Welzel verdünnen auf  $\frac{1}{4}$ , fügen dann  $\frac{1}{4}$  Volumen 20proz.  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  zu und  $\frac{1}{20}$  starke *Essigsäure*. Wieder



Abb. 216. Absorptionsspektrum von frischem und CO-Blut.

Rot links; violett rechts; die schwarzen Berge bedeuten Absorptionsgebiete.

wird der normale Niederschlag grau, der andere hellrot. Noch bei 1:12 (CO-Blut:Normal-Blut) nachweisbar. Oder man fügt zu den auf  $\frac{1}{4}$  verdünnten Blutlösungen je  $\frac{3}{4}$  einer 1proz. *Tanninlösung*. Der normale Niederschlag wird bräunlich, schließlich nach 2 Tagen grau, der vom CO-Blut bleibt hellrot. Sehr empfindliche und haltbare Färbung.

Bei anderen Gasen dienen meist Reaktionen ähnlich den bei  $\text{C}_2\text{H}_2$  genannten zum Nachweis, d. h. man führt sie in wägbare feste Körper über. Die Nachweise durch bloße Löslichkeit in bestimmten Absorptionsmitteln treffen oft verschiedene Gasarten zugleich, so daß das Ergebnis mehrdeutig bleibt.

Absorptions-  
methoden

§ 274. Zur quantitativen Gasanalyse dienen in der chemischen Praxis und Technik meist zwei Verfahren: **Absorption durch auswählende Lösungsmittel** und andererseits **Verbrennung mit  $\text{H}_2$**  (bei Oxydationsmitteln)

Absorptions-  
mittel

oder  **$\text{O}_2$**  (bei Reduktionsmitteln). Als **Absorptionsmittel** dienen für

- Sauerstoff:*
1. *Glühendes Cu* (nur zu genauen Analysen).
  2. *Kupferoxydulammoniak* (absorbiert auch CO).
  3. *Alkalische Pyrogallol-Lösung*, 5 Pyr. 95  $\text{H}_2\text{O}$  120 g KOH (absorbiert langsam, vor allem in der Kälte, außerdem nur geringe Mengen).
  4. *Phosphor* (absorbiert in der Kälte schlecht, kann sich in großer Wärme entzünden, versagt bei Gegenwart von  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , Terpentinöl usw.).
  5.  *$\text{CrCl}_2$ -Lösung* (einziges Mittel bei  $\text{H}_2\text{S}$ -Gegenwart, umständlich herzustellen).
  6. *Alkalische Natriumhyposulfitlösung* ( $50\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 250\text{H}_2\text{O} + 40$  ccm Natronlauge ( $50\text{NaOH} : 70\text{H}_2\text{O}$ ), am all-gemeinsten verwendbar).

*Kohlenoxyd:*  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  (7 g) in (100 ccm) *Ammoniak* (spez. Gew. 0,97) bildet  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CO}$ . Oder man nimmt *salzsaure  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ -Lösung* oder *Cuproformiat-Lösung* ( $\text{H.COOcu}$  in *Ammoniak*).

*Kohlendioxyd:* *Kalilauge*.

Äthylen, andere Olefine, Acetylen, Benzol, Toluol, sog. schwere Kohlenwasserstoffe: Bromwasser mit ein paar Tropfen Brom zur Sättigung. Benzol und Toluol werden einfach gelöst, die anderen lagern Brom an.

Man kann die Absorption außerhalb des Meßrohrs in „Absorptionspipetten“ vornehmen (Hempel, Orsat u. a.) oder im Meßrohr (Bunte-Bürette). Absorptions-  
apparate

Man fängt das Gas zuerst in der Meßbürette, dem Meßrohr durch Verdrängen des Sperrmittels (meist Wasser) auf, mißt Druck, Temperatur und Volumen und treibt dann das Gas in große, pipettenartige Gefäße über, die das betreffende Absorptionsmittel enthalten. Man sperrt darin ab (Abb. 217) und schüttelt die Pipette, bis nach wenig Minuten die Ab-

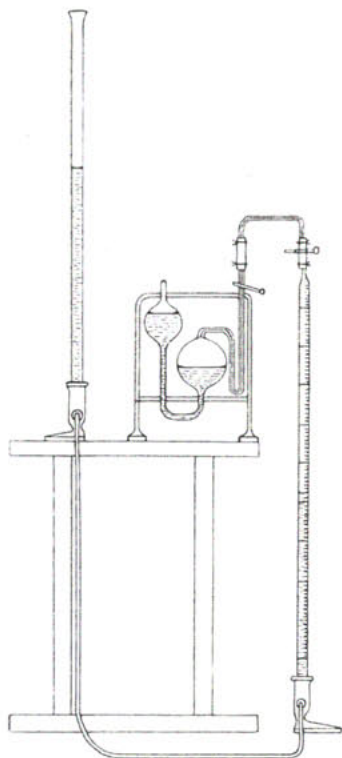


Abb. 217.  
Hempel-Apparatur zur praktischen Gasanalyse.

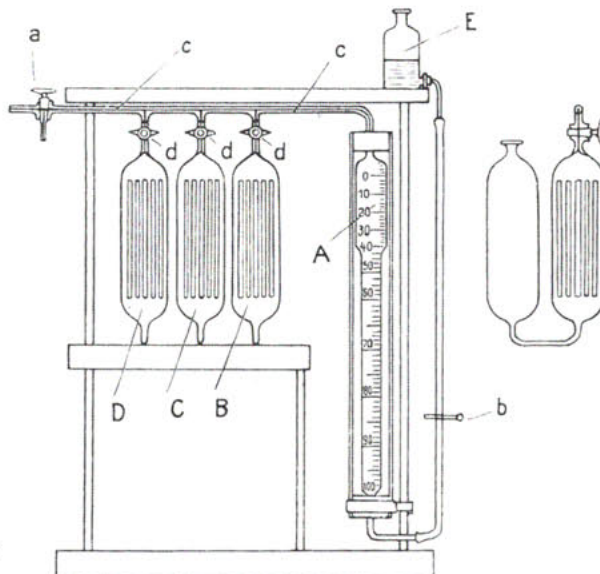


Abb. 218. Orsat-Apparat zur Rauchgasanalyse.  
Die 3 Pipetten enthalten Phosphor,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ -Lösung und Kalilauge.

sorption vollständig ist. Dann treibt man wieder ins Meßrohr, danach in eine andere Absorptionspipette usf. Dies ist das *Hempelsche Verfahren*. Oder die Absorptionspipetten stehen fest (Abb. 218) und sind zur Vergrößerung der gaslösenden Flüssigkeitsfläche mit Glasröhren beschickt (nur zu Heizgasanalysen). Dann hat man den *Orsat-Apparat* mit Kalilauge, Pyrogallol und ammoniakalischer  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ -Lösung. Die Reihenfolge ist  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ . Die Probenahme erfolgt durch ein Rohr, das zwischen die Kohlen in die Feuerung gesteckt oder etwa in den

„Fuchs“ geführt wird. Ein Glaswolle- oder Asbeststopfen im Rohr filtert Flugstaub ab.

Die Hempelapparatur erlaubt auch noch mit Bromwasser die schweren Kohlenwasserstoffe zu absorbieren, also z. B. Leuchtgas darauf zu analysieren. Man absorbiert sie nach dem  $\text{CO}_2$  und entfernt den dadurch eingebrachten Bromdampf in der Kalipipette, mißt erst dann

die Volumenabnahme. Zum Hin- und Hertreiben dient bei Hempel Heben und Senken des Stellrohrs am Meßrohr, bei Orsat ein Gummigebläse, eine Birne mit zwei entgegengesetzt wirkenden Ventilen, die beim Drücken nach einer Richtung bläst, beim Nachlassen von der anderen Richtung ansaugt.

Am handlichsten ist die *Bunte-Bürette* (Abb. 219), wo die Absorption in der bereits angegebenen Reihenfolge, jedoch im Meßrohr selbst erfolgt. Man saugt durch den freien Ast des oberen Hahns unter Abfließenlassen von Wasser die Gasprobe ein, läßt dann aus dem oberen Trichter soviel nachfließen, daß der Überdruck bis zum Maßstrich in der Bürette herrscht und liest ab. Dann schließt man durch einen guten kleinen Druckschlauch eine kleine Waschflasche an und saugt durch einen an ihren Luftraum angeschlossenen Druckschlauch mit Mundstück (Zigarrenspitze) einige 10 ccm Wasser ab. Dies *Nutschen* will gelernt sein wie das einigermaßen entgegengesetzte Lötrohrblasen. Man saugt an *e* unter festem Anlegen der Zunge an die Vorderzähne die Lippen an diese fest und benützt so die Zunge als Verschlussventil. Man saugt mit den Wangen

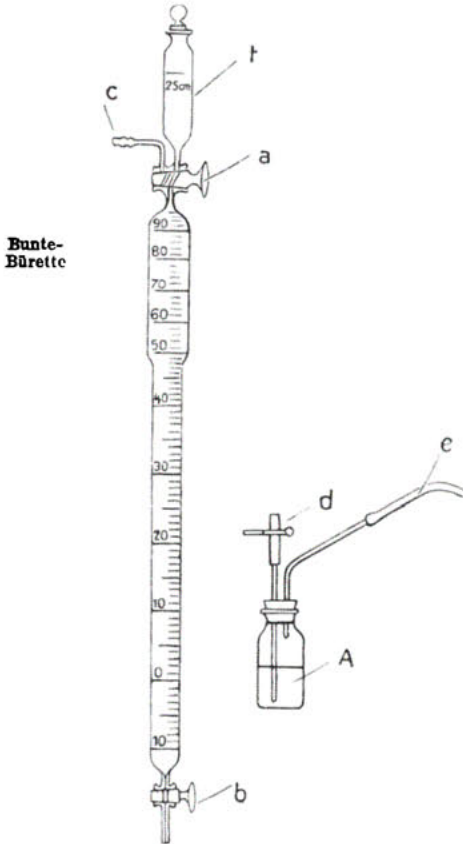


Abb. 219. Buntische Gasbürette mit Nutschfläschchen A.

und der Zunge, nicht mit der Lunge. Einige Übung lehrt dies Nutschen, so daß man schließlich gegen  $\frac{1}{2}$  Atmosphäre fertig bringt. Allerdings kommt man leicht nur bis zu rund 15 cm Hg, und das ist meist genug. Man nimmt dann die Nutschflasche ab und hält ein mit einigen 5–10 ccm Absorptionsmittel gefülltes Schälchen unter die Abflußspitze der Bürette. Vorsichtiges Öffnen ihres Hahns läßt die Lösung eintreten. Man schüttelt 3 Minuten, spannt die Bürette wieder ein, saugt das Absorptionsmittel ab, läßt von oben Wasser nachfließen, saugt nochmals ab. Je nur wenige Kubikzentimeter, aber mehrmals. Dann füllt

man zum Normaldruck auf wie anfangs und mißt das neue Volumen. Die Abnahme entspricht dem absorbierten Gas. Nötigenfalls absorbiert man mehrmals mit gleichem Lösungsmittel. Das CO muß man hier, um nutschen zu können, in salzsaurer Cu-Lösung absorbieren (10 g  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , 1 Cu-Spirale, dazu 250 ccm konzentriertes HCl, Aufbewahrung an dunklem Ort, bis entfärbt). Man wäscht dann zuerst mit konzentriertem HCl die Bürettenwände ab, sonst scheidet sich weißes  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  ab, das schlecht zu entfernen ist.

§ 275. Alle diese Verfahren erlauben noch nicht,  $\text{N}_2\text{O}$  neben  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$  neben  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$  zu bestimmen. Dazu dienen die **Verbrennungsverfahren**.

Die bloße Verbrennung von  $\text{H}_2$  erfolgt sehr einfach in einer Art *Hempelscher (Explosions-)Pipette* (Abb. 220), worein man das Gas mit

Ver-  
brennungs-  
verfahren  
Explosions-  
Pipette

mindestens dem 2,5fachen des darin enthaltenen  $\text{H}_2$ -Volumens an Luft gemischt (die Mischung erfolgt natürlich im Meßrohr unter Ablesung der Gas- und der Luftmenge) durch einen Induktionsfunken entzündet. Dabei muß man in der Pipette, die hier mit Hg gesperrt ist, einen Unterdruck herstellen, um die zerstörende Wirkung der Verpuffung zu verhüten. Es bildet sich Wasser, das sich verdichtet und somit schrumpfen 2 Mole  $\text{H}_2$  mit 1 Mol  $\text{O}_2$  zu (praktisch) Null Volumen  $\text{H}_2\text{O}$  zusammen. Zwei Drittel der eingetretenen Kontraktion sind auf Rechnung des  $\text{H}_2$  zu setzen,  $\frac{1}{3}$  auf die des  $\text{O}_2$ ;  $\frac{2}{3}$  der Kontraktion geben

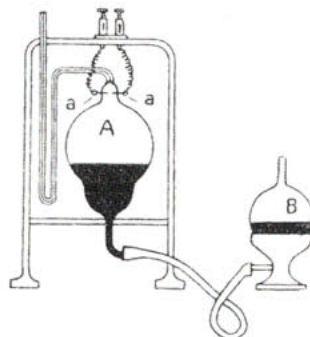
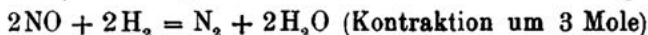


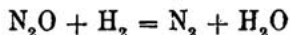
Abb. 220. Hempelsche Explosionspipette zur  $\text{H}_2$ -Verbrennung.

also die Menge des ursprünglich anwesenden  $\text{H}_2$  an. Die Abmessung des Luftzusatzes geschieht einfach nach der des Ausgangsgasvolumens durch Messung des Gesamtvolumens nach Einlassen einer passenden Luftmenge (Senken des Stellrohrs, Heben des dabei eben geöffneten Meßrohrs).

Ebenso ist die Menge von NO beim Verbrennen mit  $\text{H}_2$  nach:



gleich  $\frac{2}{3}$  der Kontraktion, die von  $\text{N}_2\text{O}$  beim Verbrennen mit  $\text{H}_2$  nach:



gleich der vollen Kontraktion. Stets ist natürlich ein gewisser Überschuß des Zusatzgases anzuwenden, also hier von  $\text{H}_2$ . Als  $\text{H}_2$  nimmt man am besten elektrolytisch bereiteten, ebenso für reinen  $\text{O}_2$ . Für nicht allzu hohe Genauigkeit reicht Luft statt  $\text{O}_2$  aus.

Man kann auch zwei *Platinspitzchen* in die *Bunte-Bürette* einschmelzen und so die Verbrennung darin durchführen. Oder man treibt das Gas durch die *Drehschmidtsche Pt-Kapillare*, die an beiden Enden in Kupferröhrchen ausgeht. Sie wird zwischen Meßrohr und Pipette gesetzt und durch einen Schnittbrenner zum Glühen erhitzt. Beim Durchleiten des

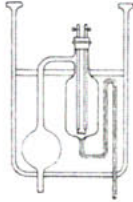
Bunte-  
Bürette

Drehschmidt-  
Kapillare

Gases wird so das ganze Stickstoffoxyd verbrannt.  $N_2O$  ist so wasserlöslich, daß man Hg als Sperrmittel braucht.

$H_2$ -Ver-  
brennung

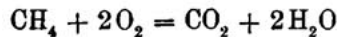
Wasserstoff wird vielfach durch eine Kapillare getrieben, die ein Pfröpfchen Pd-Asbest enthält, gelinde durch einen Mikrobrenner auf rund  $300^\circ$  erhitzt, also längst nicht bis zum Glühen oder Weichwerden des Glases. Man treibt entweder aus dem Hempel-Meßrohr in eine Pipette oder aus einer Bunte-Bürette in eine zweite über. Das vordere



Methanver-  
brennung

Abb. 221.  
Winklers Ex-  
plosionspipette  
zur Methan-  
verbrennung.

Ende des Asbests glüht dabei lebhaft. Man treibt wegen des unvermeidlichen Gasrests zweimal hin und her. Die Schläuche müssen dabei gut schließen, was hier ab und zu versäumt wird.  $CH_4$  wird bei dieser Methode nicht mit verbrannt, ebenso Äthan und seine Homologen. Das geht aus dem Fehlen einer Kontraktion beim Überführen der Verbrennungsprodukte in eine Kalipipette hervor. Man verbrennt das  $CH_4$  nach Mischung des Gases mit einem ausreichenden Luftüberschuß an einem glühenden Pt-Draht (*Winkler-Pipette*, Abb. 221). Man probiert zuerst die passende Stromstärke aus, um ihn in Luft zum Glühen zu bringen, läßt dann abkühlen, füllt mit Wasser, schließt jetzt, wenn der Draht bedeckt ist, den Strom an und läßt langsam das Gasgemisch eintreten. Es entzündet sich sofort, wenn das Wasser unter den Draht sinkt, der dann glüht und hier wartet man zuerst, bis die Verbrennung sich mildert und führt erst dann das Gas langsam nach, um einer heftigen Explosion vorzubeugen. Man absorbiert die entstandene  $CO_2$  und bestimmt die bei Verbrennung des  $CH_4$  eintretende Gesamtkontraktion. Nach



entstehen dann aus 3 Volumina Null und von den dreien war eines  $CH_4$ . Also ist  $\frac{1}{3}$  der Gesamtkontraktion als  $CH_4$  zu buchen. Der Gasrest ist Stickstoff + Argon.

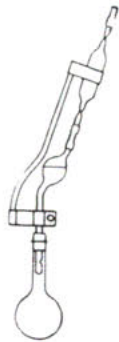


Abb. 222.  
Apparat zur  
Gasgehalts-  
bestimmung in  
Wasser.

Ozeano-  
graphische  
Methoden  
Analyse in  
Wasser ge-  
löst enthal-  
teter Gase

§ 276. Will man, was z. B. in der Ozeanographie von Wichtigkeit ist, die Menge und Zusammensetzung der im Wasser gelösten Gase bestimmen, so treibt man sie durch Auskochen in eine Pipette, die man dann abschmelzt und bis zur Untersuchung aufbewahren kann. Die Pipette muß jedoch vorher luftfrei gemacht sein; das erreicht man mittels durchgetriebenem Wasserdampf. Den Apparat, den die Norwegische Nordatlantische Expedition (1876—1878) z. B. benützte, zeigt Abb. 222. Seine Benützungsweise ist nach dem Gesagten leicht zu erraten. Die Siedekugel dient zum Luftvertreiben, die untere Flasche wird danach schwach erwärmt und gibt ihre Gase ab, die sich in der Pipette ansammeln.

Damit sind die wesentlichen Grundzüge der praktischen Gasanalyse besprochen.

b) Arbeitsleistung idealer Gase durch Volumenänderung.

§ 277. Für Technik und Theorie, Chemie wie Physik ist die Berechnung der Arbeit grundlegend, die bei der Ausdehnung eines Gases gewonnen werden kann. Am einfachsten wird die Aufgabe, wenn man die Temperatur des Gases dabei konstant hält, also nach der *isothermen Arbeitsleistung eines idealen Gases* fragt.

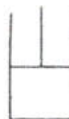
Arbeitsleistung idealer Gase durch Volumenänderung

## A. Isotherme Arbeitsleistung eines Gases.

Isotherme Arbeit

## Der thermodynamische Zylinder.

1. Schließt man ein Gas in einen Zylinder ein, der in ein Wärmebad eingesetzt wird, so kann man den Stempel (Abb. 156, S. 400, Bd I) höher oder tiefer stellen und dadurch einen mehr oder minder starken Druck auf das Gas ausüben. Zieht man ihn hoch, so kann man dadurch ein Gewicht heben. *Das Gas leistet also dann Arbeit.* Denn es drückt den Stempel von unten her. Verkleinert man aber das Gasvolumen, so wächst der Gasdruck, und man muß dazu etwa ein Gewicht absinken lassen, verliert also Arbeit. Im allgemeinen freilich wird man auch noch Arbeit aufwenden, um die *Reibung* im Zylinder zu überwinden. Baut man den Stempel technisch vollkommener, so kann man diese Reibung verkleinern. Und *es ist keine untere Grenze bekannt und kein allgemeines Gesetz, das die Verkleinerung der Reibung unter einen bestimmten „Schwellenwert“ unmöglich machte.* Deshalb ist es kein Fehler und kein Widerspruch gegen die Erfahrung, wenn man einen Stempel als möglich annimmt, der überhaupt keine Reibung erfährt, einen **reibungslosen** Stempel.



Thermodynamischer Zylinder.

2. Der Stempel wird nun auch nicht vollkommen dicht schließen, und da auch hier kein Schwellenwert für das Dichthalten anzugeben ist, so darf man den Stempel auch im Grenzfall als **vollkommen dicht schließend** annehmen.

Es fehlt ein unterer Schwellenwert für Reibung  
Stempel reibungslos

Dicht schließend

3. Endlich bekommt doch der Stempel bei jeder Änderung seiner Lage eine gewisse Geschwindigkeit. Und wenn man ihn dann in einer bestimmten Lage festhalten will, so muß man diese Geschwindigkeit zu Null machen, den Stempel also zum Halten bringen und ihn festklemmen. Dazu ist eine gewisse Arbeit erforderlich, die uns ebensowenig interessieren wird wie die für zufällige Reibungsverluste verschwendete. Deshalb lassen wir in allen solchen Fällen den Stempel nur **unendlich langsam** seine Stellung verändern und gewinnen damit die Möglichkeit, ihn schon durch ein unendlich kleines Übergewicht zu bewegen. Denn ein solches erzeugt eine bloß unendlich kleine Lageänderung. Nehmen wir es weg und bringen es am Stempel in umgekehrter Richtung ziehend an, so wird dieser seine Bewegungsrichtung innerhalb einer unendlich kleinen Zeit umkehren. Unendlich langsame Bewegung des Stempels bezeichnen wir daher auch als **umkehrbar** (genauer in jedem Augenblick umkehrbar).

Umkehrbarkeit

Unendlich langsamer Vorgang

4. Wir können uns endlich denken, daß die Feststellung des Stempels in bestimmter Lage durch einen seitwärts eingesteckten Zapfen bewirkt wird und können grundsätzlich keine untere Grenze für die hierfür benötigte Arbeit angeben. Daher geben wir unserem Stempel für den Grenzfall die Eigenschaft, ohne Arbeit in jeder Lage feststellbar zu sein.

Wir haben somit einen Zylinder mit vollkommen dicht schließendem, reibungslos verschiebbarem und ohne Arbeit in jeder Lage feststellbarem Stempel, der bei allen nun mit ihm vorgenommenen Bewegungen nur unendlich langsam, also umkehrbar bewegt werden soll. Das wollen wir in Zukunft den thermodynamischen Zylinder nennen.

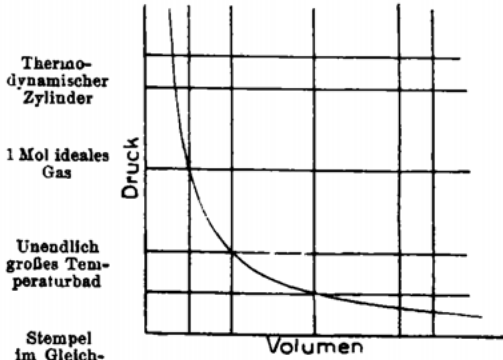


Abb. 223. Gasgesetz von Boyle-Mariotte durch eine gleichseitige Hyperbel dargestellt.

5. Um die folgenden Rechnungen zu vereinfachen, denken wir uns jetzt 1 Mol eines idealen Gases in den Zylinder eingefüllt und den Stempel eingesetzt.

6. Das Ganze in einem unendlich großen Temperaturbad von der absoluten Temperatur  $T$ .

7. Ferner Gleichgewicht zwischen dem von außen und innen auf den Stempel wirkenden Druck, so daß er in Ruhe ist.

Verschieben wir jetzt den Stempel durch Auflegen von Übergewichten nach unten, so wächst der Druck, und das Volumen des Gases nimmt ab; denn wie die Abb. 223 zeigt, ist nach dem Boyleschen Gesetz Druck und Volumen in gegenseitiger Abhängigkeit durch eine gleichseitige Hyperbel dargestellt. Fragen wir nach der Arbeit, die der auf dem Gas lastende Druck leistet, wenn er das Volumen von  $v_0$  auf  $v_1$  verkleinert. Die Arbeit ist zwar offenbar durch das Produkt des jeweils herrschenden Drucks in die Änderung des Volumens gegeben, da dies Produkt eine Arbeit darstellt, aber wir können sie offenbar nicht durch ein Produkt  $p(v_0 - v_1)$  darstellen, weil  $p$  im Intervall  $v_0$  bis  $v_1$  ja immer andere und andere, nämlich größere Werte bekommen muß. Deshalb benützt man hier das Prinzip der Differentialrechnung.

Arbeit des Gases

### Mathematik 3.<sup>1</sup>

Prinzip der Differentialrechnung

#### Prinzip der Differentialrechnung.

§ 278. Man zerlegt den ganzen Vorgang der Drucksteigerung und Volumenverringern in Stufen, die sehr klein sind. Z. B. soll zuerst das Volumen  $v_0$  um eine sehr kleine Differenz  $-dv$  verringert werden, Mit dem  $d$  ist nicht ein Faktor gemeint, sondern es ist eine Abkürzung des Worts *Differenz* und  $dv$  bedeutet einen kleinen Zuwachs von  $v$ .

<sup>1</sup> Vgl. Bd. I. S. 367, 372 und 398.



Der Zuwachs des Volumens ist hier negativ, daher haben wir die Änderung  $-dv$  zu schreiben. Ist der Zuwachs sehr klein, so hat sich während seiner Herstellung der Druck prozentual kaum geändert und so dürfen wir ihn für dies erste Intervall einfach mit demselben, unveränderlichen Wert  $p$  einsetzen. Dann ist die von uns aufgewendete Arbeit, die wir  $-dA$  nennen wollen,

$$-dA = -p dv. \quad (114)$$

Für das nächste Intervall werden wir ein etwas größeres  $p$  ansetzen müssen, wenn wir wieder das Volumen von  $v_0 - dv$  ebenfalls um  $dv$  abnehmen lassen wollen. Und so erhielten wir eine Reihe von Summanden

$$(p dv)_1 + (p dv)_2 + \dots = \sum_{v_0}^{v_1} (p dv) \quad (115)$$

beginnend bei  $v_0$  und endend bei  $v_1$ . Es ist klar, daß der Grenzwert dieser Summe ein Integral ist und

$$\int_{v_0}^{v_1} p dv \quad (116)$$

geschrieben werden kann. Wir können also den Zahlwert dieses Integrals nach dem bei Gelegenheit der spezifischen Wärmen und Wärmehalte gesagten auswerten, wenn wir wissen, wie  $p$  von  $v$  abhängt. Wir brauchen dann nur  $p$  nach oben,  $v$  nach rechts aufzutragen und den Inhalt der zwischen  $v_0$  und  $v_1$  liegenden Fläche zu ermitteln (Abb. 224). Insoweit also kommt hier nichts neues in Betracht. Aber wir wollen dabei doch zwei neue Dinge erfahren.

§ 279. 1. Wenn wir die Temperatur nicht konstant hielten, unser Zylinder also nicht in einem Wärmebad säße, dann könnten wir überhaupt nicht angeben, wie der Druck vom Volumen abhinge. Denn ohne Angabe allenfalls dabei stattfindender Temperaturänderungen hat der Druck überhaupt keine bestimmte Abhängigkeit vom Volumen. Er ist vielmehr dann noch unbestimmt, wie der Wert einer Unbekannten in einer einzigen Gleichung mit zwei Unbekannten. Man sagt dann,  $p dv$  sei ein unvollständiges Differential. Denn der Zahlwert des Integrals hängt bei unbestimmten Temperaturverhältnissen offen-

bar noch vom Integrationsweg, d. h. eben von dem Weg der  $p$ - $v$ -Kurve ab, der ja noch unbestimmt ist. Nun haben wir aber oben bei unserer Aufgabe die Temperatur als konstant angenommen, also festgelegt und

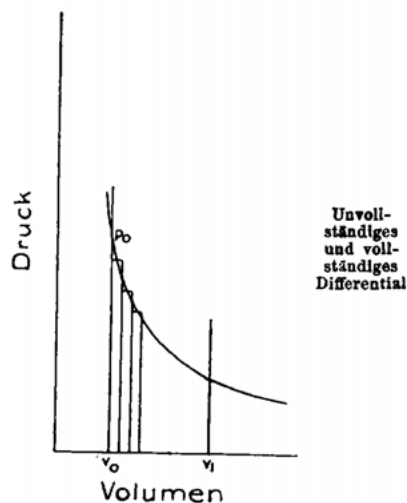


Abb. 224.  
Graphische Integration zur Gewinnung der Druckvolumenarbeit von Gasen.

damit  $p dv$  für unseren Fall zu einem vollständigen Differential gemacht. Deshalb konnten wir auch graphisch integrieren und uns so das Integral veranschaulichen. Denn wir setzten das Differential  $dT$  der zweiten Veränderlichen  $T$  zum Wert Null fest, indem wir  $T$  konstant hielten.

Rechnerische  
Integration

§ 280. 2. Wir wollen jetzt das Integral rechnerisch lösen, weil es der Form nach das wichtigste Integral der ganzen Thermodynamik und der ganzen theoretischen Chemie überhaupt ist. Wir gehen dazu vor die Integration zurück bis zu unserer Summenüberlegung mit der Summe  $\sum(p dv)$ .

Da wir 1 Mol eines idealen Gases vor uns haben, so ist  $p = \frac{RT}{v}$  und da  $RT$  jedem Summanden gemeinsamer Faktor ist, so erhalten wir die Summe

$$\sum_{v_0}^{v_1} RT \left( \left( \frac{dv}{v} \right) + \left( \frac{dv}{v} \right)' + (\dots)' + \dots \right), \quad (117)$$

wobei die Summierung bei  $v = v_0$  beginnen und bei  $v = v_1$  enden soll. Wir haben also jetzt die Aufgabe, diese Summierung durchzuführen. Das ist eine rein mathematische Aufgabe, aber eine von großer Wichtigkeit. Ihr Kern ist folgender:

Zuordnung  
von Größen-  
reihen durch  
funktionale  
Verknüpfung

Jeder unserer Summanden  $dv/v$  besteht aus dem Faktor  $dv$  und dem Faktor  $1/v$ . Der letztere heißt eine Funktion von  $v$ . Denn zu jedem Wert  $v$  gehört natürlich auch ein durch ihn definiertes  $1/v$ . Ist  $v$  gleich 1, so ist  $1/v$  auch gleich 1; ist  $v = 2$ , so ist  $1/v = 1/2$ , ist  $v = 5$ , so ist  $1/v = 1/5$  usw. Ganz ebenso sind  $v^2$ ,  $\sqrt{v}$  und  $\log v$  alles Funktionen von  $v$ . Man kann sich unendlich viele verschiedene Formen von Funktionen von  $v$  denken.

Gehen wir zu  $dv$ , dem Differential von  $v$ , über und rufen wir uns ins Gedächtnis zurück, was über den Begriff des Differentials (S. 367 ff. I.) gesagt war. Wir untersuchten eine Funktion  $y = f(x)$ , d. h. eine Größe  $y$ , deren Einzelwerte den Einzelwerten von  $x$  zugeordnet waren, so daß zu jedem  $x$  ein bestimmtes  $y$  gehörte, wie zwei Zahlen in einer Tabelle zusammengehören. Dann bildeten wir den Differentialquotienten von  $y$  nach  $x$  nach der Definitionsgleichung des Differentialquotienten

$$\frac{dy}{dx} = \frac{df(x)}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}. \quad (118)$$

Nennen wir diesen Differentialquotienten abgekürzt  $q$ , so haben wir

$$\frac{dy}{dx} = q = \text{Differentialquotient}. \quad (119)$$

Dann heißt das Produkt  $q dx$  das Differential von  $y$ , es ist

$$dy = q dx = df(x). \quad (120)$$

Summierung  
von Differ-  
entialen

Nun greifen wir auf das Integral zurück und erinnern uns, daß doch immer unter einem jeden Integral ein Ausdruck der Form  $q dx$  steht. Und so läuft denn auch das dabei nötige Summieren von Ausdrücken  $q dx$  immer auf ein Summieren von Differentialen  $dy$  heraus.

Und wenn diese Diffèrentiale zwischen den Werten  $x = x_0$  und  $x = x_1$  summiert werden sollen, so bedeutet dies ein Addieren aller Zuwüchse zu  $f(x)$ , beginnend bei  $f(x_0)$  und endend bei  $f(x_1)$ . Aber das ist nichts anderes als einfach das Wachsenlassen von  $f(x_0)$  auf  $f(x_1)$ . Und die Summe der Zuwüchse zwischen beiden ist einfach die Differenz der beiden Größen

$$f(x) \text{ von } x_0 \text{ bis } x_1 = f(x_1) - f(x_0). \quad (121)$$

Sobald man also weiß, von welcher Funktion  $f(x)$  die Größe  $q \, dx = dy = df(x)$  das Differential ist, braucht man nur noch die Differenz der Zahlwerte dieser Funktion  $f(x)$  zu bilden, die sie an den Integrationsgrenzen annimmt, um rechnerisch zwischen diesen Grenzen die Integration durchgeführt zu haben. Allgemeines Verfahren zur bestimmten Integration durch Rechnung

§ 281. Damit kehren wir zu unserer Aufgabe zurück. Denn der Weg zu ihrer Lösung liegt jetzt offen.

Wir müssen erfahren, von welcher Funktion von  $v$  der Ausdruck  $\frac{dv}{v}$  das Differential ist.

Jede solche Aufgabe bedeutet eine Integration. Diese kann man überhaupt definieren als die Bestimmung derjenigen Funktion, wovon der jeweils vorgegebene Integrand der Differentialquotient ist. Diese Bestimmungen lassen sich nur a posteriori machen und darin liegt der Unterschied zwischen dem Integrieren und den aus der Elementarmathematik bekannten Operationen. Bei letzteren verfolgt man einen methodisch vorgegebenen Weg und kann dabei immer zum Ziel kommen. Die Integration dagegen ist ein (zwar immer noch tunlichst methodisches) Erraten der gesuchten Funktion, wobei man von Erinnerungen an Ergebnisse früher durchgeführter Differentiationen (also an die umgekehrte Operation) sich leiten läßt. Deshalb gelingt denn auch die unbestimmte Integration nicht selten nicht, weil die gesuchte Funktion oft genug überhaupt noch nie differentiiert wurde, und also auch keine Erinnerung an sie vorliegen kann. Sehr häufig ist sie dabei so verwickelt gebaut, daß man sie auch kaum erraten oder durch Probieren herausfinden kann. Auch dafür werden uns noch Beispiele begegnen. Es ist wichtiger, diese Umstände zu kennen und in ihren Ursachen zu verstehen, als eine große Menge mathematischer Formeln im Gedächtnis zu bewahren. Unbestimmtes Integral

In unserer Aufgabe liegt nun ein Integral vor, das sehr leicht gefunden wird, weil man mit der gesuchten Funktion viel zu tun hat.  $\int \frac{dx}{x}$   
Es ergibt sich nämlich, daß

$$\frac{dv}{v} = d \ln v, \quad (122)$$

d. h. daß  $dv/v$  dem Differential des Logarithmus von  $v$  gleich ist und zwar des sog. natürlichen Logarithmus, dessen Basis die Zahl  $e$  ist = Natürliche Logarithmen 2,718281828459... Bevor wir den Beweis führen, daß die Differen-

tiation von  $\ln v$  wirklich zu  $dv/v$  führt, wollen wir einige logarithmische Rechenregeln wiederholen.

Definition  
des Logarithmus

§ 282. Zunächst die Definition des Logarithmus einer Zahl. Der **Logarithmus**  $x$  einer Zahl  $n$  zur Basis  $b$  ist die Zahl, zu der als **Exponent** man die Basis  $b$  potenzieren muß, um die Zahl  $n$ , den **Numerus** zu erhalten.

$$b^x = n. \quad (123)$$

Logarithmische  
Rechenregeln

Daraus kann man sogleich ableiten, daß für die *Logarithmen die Rechenregeln von Exponenten gelten*. Denn ein Logarithmus ist seinem Wesen nach ein Potenzexponent. Also werden Logarithmen addiert, bzw. subtrahiert, wenn man die Numeri multipliziert, bzw. dividiert. Und ebenso wird bei Potenzierung und Radizierung der Numeri eine Multiplikation, bzw. Division der Logarithmen eintreten.

Wahl einer  
anderen Logarithmenbasis

Aber man kann auch aus obiger Formel ableiten, *wie man von einer Logarithmenbasis zu einer anderen übergeht*. Denn es muß gelten:

$$b^x = n; \text{ daher } x = \log_b n, \text{ also } b^{\log_b n} = n. \quad (124)$$

Bei Wahl einer anderen Basis  $a$  erhält man analog  $a^{\log_a n} = n$ , also besteht die Gleichung:

$$a^{\log_a n} = b^{\log_b n}. \quad (125)$$

Wir wollen beide Seiten zur Basis  $a$  logarithmieren. Dann ergibt sich

$$\log_a n \cdot \log_a a = \log_a b \cdot \log_a n. \quad (126)$$

Der Logarithmus aber einer Zahl zu dieser selbst als Basis muß 1 sein, denn nur wenn man eine Zahl zur Potenz 1 erhebt, bleibt sie sich selbst gleich, wie die Definitionsgleichung des Logarithmus

$$b^x = b \quad (127)$$

für diesen Fall verlangt. Also ist in der vorletzten Gleichung  $\log_a a = 1$  und man erhält daher

$$\log_a n = \log_a b \cdot \log_b n. \quad (128)$$

Diese Gleichung erlaubt sogleich die Umrechnung von einem Logarithmensystem auf ein anderes. Sei z. B.  $a = 10$  und  $b = e = 2,718\dots$ , so hat man

$$\log_{10} n = \log_{10} e \cdot \log_e n \quad (129)$$

Dekadische  
Logarithmen

und kann mithin  $\log_e n$  ausrechnen, sobald man die beiden *dekadischen* oder *Briggs'schen Logarithmen*  $\log_{10} n$  und  $\log_{10} e$  kennt. Dekadische Logarithmen pflegt man durch  $\log$  schlechtweg zu bezeichnen, solche mit der Basis  $e$  durch  $\ln$  (Logarithmus naturalis). Der Zahlwert  $\log_{10} e = \log e = 0,4343\dots$  ist natürlich bei dieser Umrechnung immer

derselbe. Er ist leicht zu behalten und diese sehr wichtige Zahl heißt <sup>0,4343 ..</sup> der *Modul der natürlichen Logarithmen*. Man erinnere sich immer, daß zur Gewinnung natürlicher aus dekadischen Logarithmen *letztere* durch 0,4343 zu *dividieren* sind. Das prägt man am bequemsten ein, indem man sich der (grundsätzlich wichtigeren) *natürlichen* Logarithmen als <sup>Natürliche Logarithmen sind größer als die dekadischen</sup> der *größeren* erinnert.

§ 283. Nach diesem Abschweifen auf die Definition des Logarithmus wollen wir ihn differenzieren und dabei einsehen lernen, wieso der natürliche Logarithmus trotz der „unnatürlich“ erscheinenden Basis 2,71828 ... doch diesen auszeichnenden Namen verdient. <sup>Differenziation des natürlichen Logarithmus</sup>

Wir bilden nach der Vorschrift den Differentialquotienten

$$\frac{d \log x}{d x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\log (x + \Delta x) - \log x}{\Delta x}, \quad (130)$$

vereinfachen nach den logarithmischen Rechenregeln zu

$$\frac{d \log x}{d x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\log \left( \frac{x + \Delta x}{x} \right)}{\Delta x} \quad (131)$$

und setzen zur Abkürzung  $x/\Delta x = n$ , so wird:

$$\frac{d \log x}{d x} = \lim_{(n \rightarrow \infty)} \left[ \frac{\log \left( 1 + \frac{1}{n} \right)^n}{x} \right]. \quad (132)$$

Wir müssen daher den Grenzwert eines Produkts aufsuchen. Denn  $\frac{1}{x}$  ist der eine Faktor, der log der andere. Der erstere Faktor ist konstant, d. h. von  $n$  nicht abhängig und behält mithin beim Grenzübergang seinen Zahlwert. Das Produkt aber geht beim Übergehen zur Grenze in *das Produkt der Grenzwerte der beiden Faktoren* über. D. h. es ist allgemein, wie mathematisch leicht zu beweisen:

$$\lim a \cdot b = \lim a \cdot \lim b. \quad (133) \quad \lim a \cdot b = \lim a \cdot \lim b$$

§ 284. Daher haben wir nur noch die Aufgabe zu lösen, den  $\lim$  des  $\log$  zu bestimmen. Und dazu bestimmen wir den  $\lim$  des Logarithmanden. Wir bedürfen dazu des *binomischen Lehrsatzes*, da es sich um <sup>Binomischer Satz</sup> die Potenzierung eines Binoms  $\left( 1 + \frac{1}{n} \right)$  handelt. Es ist

$$\begin{aligned} (1+y)^1 &= 1+y && = 1 + \frac{1y}{1} \\ (1+y)^2 &= 1+2y+y^2 && = 1 + \frac{2y}{1} + \frac{(2.1)}{1.2}y^2 \\ (1+y)^3 &= 1+3y+3y^2+y^3 && = 1 + \frac{3y}{1} + \frac{(3.2)}{1.2}y^2 + \frac{(3.2.1)}{1.2.3}y^3 \\ (1+y)^4 &= 1+4y+6y^2+4y^3+y^4 && = 1 + \frac{4y}{1} + \frac{(4.3)}{1.2}y^2 + \frac{(4.3.2)}{1.2.3}y^3 + \frac{(4.3.2.1)}{1.2.3.4}y^4. \end{aligned} \quad (134)$$

Also kann man jetzt den Schluß von  $n$  auf  $n + 1$  machen und allgemein schreiben:

$$(1 + y)^n = 1 + \frac{ny}{1} + \frac{n(n-1)}{1 \cdot 2} y^2 + \frac{n(n-1)(n-2)}{1 \cdot 2 \cdot 3} y^3 + \dots \quad (135)$$

Setzt man darin jetzt den Wert für  $y$  ein, der in unserem logarithmischen Ausdruck stand, nämlich  $1/n$ , so erhält man:

$$\left(1 + \frac{1}{n}\right)^n = 1 + \frac{1}{1} + \frac{\left(1 - \frac{1}{n}\right)}{1 \cdot 2} + \frac{\left(1 - \frac{1}{n}\right)\left(1 - \frac{2}{n}\right)}{1 \cdot 2 \cdot 3} + \dots \quad (136)$$

Und es ist klar, daß für immer wachsendes  $n$  die Subtrahenden in den Klammern immer kleiner werden, so daß man für sehr großes  $n$  den Zahlwert erhalten muß:

$e$  = Summe der Reihe  $\left(1 + \frac{1}{n}\right)^n$  für  $n = \infty$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n = 1 + \frac{1}{1} + \frac{1}{1 \cdot 2} + \frac{1}{1 \cdot 2 \cdot 3} + \dots \quad (137)$$

Die Summe dieser Reihe hat den Zahlwert

$$e = 2,718281828459 \dots \quad (138)$$

und ist eine irrationale Zahl. Wir erhielten also das Ergebnis

$$\frac{d \log x}{dx} = \frac{1}{x} \cdot \log e. \quad (139)$$

Nur, wenn wir als Basis des Logarithmus die Zahl  $e$  selbst nehmen, wird der  $\log$  gleich 1 und fällt weg. Deshalb heißt die Zahl  $e$  die Basis der natürlichen Logarithmen und deshalb tritt sie so häufig in wichtiger Rolle in der Mathematik auf. Wir haben dann:

Differentialquotient des natürlichen Logarithmus

$$\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x} \quad \text{oder} \quad d \ln x = \frac{dx}{x}. \quad (140)$$

§ 285. Damit haben wir unsere Integration grundsätzlich beendet. Denn wir hatten nach der Summe

$$\sum_{v_0}^{v_1} \left[ R T \left( \frac{dv}{v} + \dots \right) \right] \quad (141)$$

gefragt, falls die Summierung bei  $v_0$  beginnen und bei  $v_1$  enden sollte. Da nun  $dv/v$  sich als  $d \ln v$  ergeben hat, so haben wir nach unseren obigen Ableitungen nur noch die Differenz  $\ln v_1 - \ln v_0$  zu bilden, um die Summe der Zuwächse  $d \ln x$  zu erhalten. Unser Integral wird also:

Isotherme Arbeit zwischen  $v_0$  und  $v_1$

$$\text{Isotherme Arbeit } A = R T \ln \frac{v_1}{v_0}. \quad (142)$$

Wenn auch damit unsere Aufgabe erledigt ist, so wollen wir doch noch zeigen, daß man sich die wichtige Formel

Differenzenquotient von  $\log x$

$$d \log x = \frac{dx}{x} \cdot \log e \quad (139)$$

Zahlenrechnung

auch noch mit Zahlen sehr nahe bringen kann. Sie ist zwar eine Differentialformel, aber sie gilt noch für endliche Differenzen mit recht befriedigender Näherung

wenn diese nur nicht gegenüber  $x$  selber zu groß sind. Wir müssen also die Gleichung auch in der Form:

$$\log x_2 - \log x_1 = \left( \frac{x_2 - x_1}{x_1} \right) \cdot 0,4343 \quad (143)$$

mit Hilfe jeder Logarithmentafel bestätigen können. Man hat so folgende Ergebnisse:

$$x_2 = 3; x_1 = 2.$$

Also wird

$$\left( \frac{\log 3 - \log 2}{1} \right) \cdot 1 = 0,17609.$$

Hier ist die Differenz zu groß gegenüber den  $x$  selbst. Denn man hat statt 0,4343 die Zahl 0,1761. In gleicher Weise hat man für

$$\left. \begin{array}{l} x_2 = 10; x_1 = 9 \quad 0,4118 \\ x_2 = 100; x_1 = 99 \quad 0,4321 \\ x_2 = 1000; x_1 = 999 \quad 0,4341 \end{array} \right\} \quad (144)$$

Die Zahlen nähern sich also bereits bei  $dx$  gleich  $x/10$  sehr dem Wert 0,4343. Man kann also, wenn man will, den Grenzübergang auch bereits hier beenden, nicht mathematisch, aber praktisch, weil bei praktischer Benützung mathematischer Formeln durch die Versuchsfehler eine Grenze für die Genauigkeit gezogen ist.

Damit schließen wir die Besprechung der isothermen Arbeitsleistung eines Gases. Wenn die Volumenänderung des Gases im selben Zylinder, aber ohne Wärme-Zu- oder -Abfuhr erfolgt, haben wir die

### B. Adiabatische Arbeitsleistung eines Gases.

Adiabatische Arbeit

§ 286. Hier stammt jedenfalls die ganze Arbeit, wenn sie vom Gas geleistet (abgegeben) wird, aus dem Energievorrat, der „inneren Energie“

Innere Energie

des Gases. Da er durch  $\int_0^T C_v dT$  gegeben ist, wenn das Gas sein Volumen

nicht ändert, so erhebt sich die Frage, ob der Betrag von  $C_v$ , je nach dem Volumen des Gases, verschieden ausfällt. Ob also ein Gas bei kleinem Volumen z. B. einen höheren Energieinhalt hätte als bei größerem Volumen. Diese Frage ist nur experimentell zu beantworten, und hier stoßen wir auf eine ganz grundlegende Erfahrung, auf ein neues Gesetz, das sechste oder kalorische Gasgesetz.

#### 1. Das Gesetz von der Unabhängigkeit der inneren Energie idealer Gase vom Volumen.

Gesetz der Unabhängigkeit der inneren Energie idealer Gase vom Volumen

Gay-Lussac schloß Wasserstoff in ein festes Gefäß ein und verband es durch einen geschlossenen Hahn mit einem zweiten, aber leerpumpten Gefäß. Beide Gefäße und der Hahn waren in ein Bad gesetzt, das gut nach außen isoliert und mit genauen Thermometern versehen war. Wurde der Hahn geöffnet, so strömte der Wasserstoff ins leere Gefäß, wo er zuerst keine Arbeit leistete, dann aber den schon hineingelangten Wasserstoff verdichtete, während im Vorratsgefäß das Gas immer verdünnter wurde. Das eine Gas also verlor Energie, das

Versuch von Gay-Lussac - Joule-Kelvin

andere gewann solche, und es fragte sich, ob Gewinn und Verlust in summa einander decken. Das war offenbar dann der Fall, wenn in summa keine Änderung der Temperatur im Bad auftrat. In der Tat war die beobachtete Änderung gering. Später haben Joule und Lord Kelvin den Versuch mit genaueren Mitteln wiederholt und fanden, daß jede Temperaturänderung um so vollkommener und genauer ausbleibt, je verdünnter das benützte Gas ohnehin war, je vollkommener es also dem Gasgesetz  $pv = nRT$  gehorcht. So war das wichtige Gesetz gefunden, daß die innere Energie idealer Gase nicht mehr von ihrer Raumerfüllung abhängt. Nennt man die innere Energie  $U$  und

Differentialquotient der inneren Energie nach dem Volumen

das Volumen  $v$ , so kann man den Differentialquotienten von  $U$  nach  $v$  anschreiben. Aber man muß dabei bedenken, daß die innere Energie doch jedenfalls, wie schon die Schreibweise des Wärmeinhalts  $\int_0^T C_v dT$ ,

andeutet, auch von der Temperatur abhängt. Man muß daher im allgemeinen und wenn man nicht gerade nur Gase betrachtet, die innere Energie  $U$  als eine von Volumen und Temperatur abhängige Größe ansehen. D. h. es läßt sich schreiben:

$$U = f(v, T). \quad (145)$$

Innere Energie eine Funktion von 2 Veränderlichen

Eine solche Funktion von 2 unabhängigen Veränderlichen haben wir bereits kennen gelernt, als wir nach der Arbeit eines Gases fragten, die es bei Volumenänderung leistete, falls auch die Temperatur sich dabei ändern darf. Dann war der Druck des Gases abhängig von Volumen und Temperatur. Man konnte also für ihn schreiben:

$$p = \varphi(v, T). \quad (146)$$

Darin ist  $\varphi$  das Symbol für diese neue Funktion.

Nun haben wir bisher noch von Funktionen mehrerer unabhängiger Veränderlicher keine Differentialquotienten gebildet. Und wir wollen sie auch einstweilen nicht ausrechnen, sondern nur eine Schreibweise kennen lernen, die man hier benützt, wenn man die eine Veränderliche willkürlich konstant hält. Halten wir nämlich bei Volumenänderung eines Gases willkürlich die Temperatur konstant, beispielsweise in einem Eiskalorimeter beim Gay-Lussac-Joule-Kelvin-Versuch, so können wir darin sehr scharf feststellen, ob Wärme aufgenommen oder abgegeben wird. Nennen wir die bei Volumenzunahme aufgenommene Wärmemenge  $\partial U$ . Wir benützen das runde  $\partial$ , das sog. partielle Differentialzeichen, um anzudeuten, daß bei der Änderung von  $U$  nur die eine unabhängige Veränderliche variiert wurde. Wir schreiben den partiellen Differentialquotienten von  $U$  nach  $v$  bei konstantem  $T$ :

Partieller Differentialquotient

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T \quad (147)$$

und meinen mit dem Index  $T$ , daß diese letztere Veränderliche während der Änderung von  $U$  mittels  $v$  nicht verändert wurde. Die konstant



gehaltene Veränderliche wird als Index angehängt. Für Gase gilt jetzt, wie wir sahen, nach Gay-Lussac-Joule-Kelvin das Gesetz der Unabhängigkeit der inneren Energie der Gase vom Volumen: Konstanthaltung der einen Veränderlichen

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0. \quad (148)$$

(sprich:  $\partial U$  nach  $\partial v$ ,  $T$  konstant, gleich Null.)

Dies Gesetz ist mindestens von derselben Wichtigkeit wie das Gasgesetz  $p v = n R T$  und soll als **kalorisches Gasgesetz** bezeichnet werden. Es besagt, daß der Energievorrat in einer gegebenen Gasmenge bei allen isothermen Vorgängen, einerlei ob diese umkehrbar erfolgen oder nicht, immer derselbe sei, einerlei wie man das Volumen der Gasmenge abändert. Man kann das Gesetz in die Unmöglichkeitensform bringen: Kalorisches Gasgesetz

Es ist unmöglich, die innere Energie einer gegebenen Gasmenge durch isotherme Volumenänderungen zu verändern. Unmöglichkeitensform des Gesetzes

Der Ausdruck *innere Energie* könnte noch zu Mißverständnissen führen. Deshalb soll er noch besprochen werden. Außer innerer Energie kann ein Gas auch wie jeder andere Masse besitzende Körper Energie der Lage erhalten. Z. B. gewinnt das Gas mehr Energie der Lage, wenn wir den Zylinder mit ihm höher stellen. Oder man kann den Zylinder mit dem Gas durch den Raum schleudern, dann hat das Gas als Ganzes lebendige Kraft, ebenso wie das es umschließende Gefäß. Selbstverständlich berührt beides die innere Energie des Gases nicht. Die innere Energie eines gegebenen Körpers kann also danach abhängen von Druck, Volumen, Temperatur, also vom Zustand und außerdem vom Stoff. Aber nicht von den Lage- und Bewegungseigenschaften, die er als ganzer Körper, nicht vermöge seiner inneren Beschaffenheit besitzt.

Wir ziehen aus unserem Gesetz einen wichtigen und anschaulichen Schluß:

Die innere Energie eines Mols Gas ist durch  $\int_{v_0}^T C_v dT$  gegeben. Da sie vom Volumen nicht abhängt, so hängt auch  $C_v$  nicht vom Volumen ab. Also gilt der Satz:

Die spezifische Wärme verdünnter Gase wird durch Änderung der Verdünnung nicht verändert. Spezifische Wärme verdünnter Gase nicht abhängig von der Verdünnung

Mithin kann die

## 2. Adiabatische Arbeitsleistung eines Mols eines idealen Gases

nur durch die Änderung seines Wärmehalts gegeben sein, die wiederum durch seine Temperaturänderung bestimmt ist.

Dehnt sich ein Gas adiabatisch aus und leistet dabei Arbeit, so bekommt es für die zu leistende Ausdehnungsarbeit keine Wärme geliefert, muß sie also aus seinem eigenen Wärmehalt entnehmen und kühlt sich daher ab. War seine Temperatur vor der Ausdehnung  $T_0$ , ist sie nachher  $T_1$ , so hat das Gas die Energie

Adiabatische Arbeit bedingt Abnahme des Wärmeinhalts

$$\int_{T_0}^{T_1} C_v dT \quad (149)$$

verloren. Dieser Energiebetrag muß also gleich der vom Gas geleisteten Arbeit sein.

Gasdruckänderung bei adiabatischer Ausdehnung ohne Arbeitsleistung. Isotherme Arbeit eines Gases stammt nicht aus ihm, sondern aus dem umgebenden Bad

Die Gasdruckänderung bei adiabatischer Ausdehnung *ohne* Arbeitsleistung findet aber einfach im Verhältnis  $v_1/v_0$  statt.

Wir fügen hier einen außerordentlich wichtigen Schluß an, der erst unsere Besprechung der isothermen Arbeitsleistung von Gasen abschließt. Da wir nämlich durch isotherme Änderung des Volumens die innere Energie des Gases nach unserem neuen Satz nicht vergrößern konnten, so muß das isotherm arbeitende Gas alle Arbeit, die es leistet, aus dem Wärmebad geholt haben und alle, die es empfangt, an dieses abgegeben haben. Die Energiebeförderung aus dem Bad in unsere Hand und umgekehrt, ist am Energieinhalt des Gases spurlos vorübergegangen. Dieses Satzes bedarf man bei allen thermodynamischen Erwägungen, insbesondere den Kreisprozessen. Und zum wichtigsten Kreisprozeß, dem Carnotschen, müssen wir jetzt übergehen.

C. Arbeitsleistung bei Beförderung einer Wärmemenge von höherer zu tieferer Temperatur mittels Maschinen, die mit idealen Gasen betrieben werden.

(Carnotscher Kreisprozeß.)

Carnotscher Kreisprozeß

§ 287. Es ist bekannt, daß man mittels Temperaturunterschieden, die eine Wärmeströmung hervorrufen, Maschinen treiben kann. Man kann jetzt versuchen, das Wesentliche bei dieser Arbeitsleistung mittels Wärmeströmung herauszuschälen und diese schwierige begriffliche Arbeit hat S. Carnot vor etwa einem Jahrhundert geleistet. Sein Vorgehen ist zum Vorbild für thermodynamische Erwägungen geworden. Es ist ein überaus eigentümliches Verfahren, ein Gedankenexperiment, das geradezu unabsehbare Folgen gehabt hat. Da wir später hierauf aufbauen, so wollen wir dem Carnotschen Gedankengang in einer vereinfachten Form hier folgen.

Thermodynamische Gedankenexperimente

Fragestellung

Wir werfen zuerst die Frage auf:

Eine gewisse Wärmemenge  $Q$  soll aus einem Wärmebad entnommen und einem tiefer temperierten anderen Wärmebad zugeführt werden. Der Vorgang soll in allen seinen Teilen umkehrbar geleitet sein, so daß wir nichts mit Reibung u. dgl. zu tun haben. Er soll mittels eines idealen Gases als Arbeitskörper, das sich in einem thermodynamischen Zylinder befindet, durchgeführt werden, und diese (nicht die beiden Bäder) sollen am Ende des Versuchs genau in ihren Anfangszustand zurückgekehrt sein, also einen Kreisprozeß durchgemacht haben.

Es wird gefragt, welche Druck-Volumenarbeit in maximo bei der Beförderung der Wärmemenge  $Q$  gewonnen werden kann.

Wir liefern zuerst Wärme mittels unseres Zylinders (+ Gas) ins erste Wärmebad, dessen Temperatur tiefer sei ( $T$ ), als die des zweiten ( $T + dT$ ). Dann bringen wir den Zylinder ins zweite, entziehen diesem so viel Wärme, daß das Gas sein altes Volumen wieder bekommt und bringen dann den Zylinder ins erste Bad zurück. Dann hat er seine alte Temperatur, und das Gas sein Anfangsvolumen wieder, und mithin ist dann in summa bloß Wärme aus dem zweiten ins erste Bad geflossen und vielleicht Energie in unserer Hand verblieben.

Allgemeiner  
Verlauf des  
Kreis-  
prozesses

§ 288. Wir gehen jetzt zur Rechnung über.

Berechnung

1. Das Gas hat das Volumen  $v_0$  und die Temperatur  $T$  im ersten Bad. Es wird auf  $v_1$  komprimiert, wobei die ganze Verdichtungsarbeit

$$A = RT \ln \frac{v_0}{v_1} \quad (150)$$

ins Bad geht, da die innere Energie des Gases vom Volumen nicht abhängt. Die Verdichtung wird unendlich langsam vorgenommen.

2. Der Stempel wird festgestellt, was ohne merkliche Arbeit geschieht, und der ganze Zylinder ebenfalls ohne merkliche Arbeit ins zweite Bad gesetzt, wo er sich bei konstantem Volumen des Gases um  $dT$  erwärmt. Ist seine Wärmekapazität + der des Gases =  $K$ , so gewinnt Gas + Zylinder die Wärmemenge

$$K dT. \quad (151)$$

3. Das Gas wird wieder unendlich langsam auf das alte Volumen ausgedehnt, wobei die wegen Eintritt von  $T + dT$  statt  $T$  von  $A$  verschiedene Arbeit

$$A + dA = R(T + dT) \ln \frac{v_0}{v_1} \quad (152)$$

von uns gewonnen wird.

4. Der Stempel wird ohne merkliche Arbeit festgestellt, und ebenso das Gefäß mit dem Gas ins erste Bad zurückgebracht, wo es wegen seiner Wärmekapazität  $K$  die Wärmemenge

$$K dT \quad (151)$$

wieder verliert.

Wir stellen die Wärmebilanz auf.

Wärme-  
bilanz

$$\left. \begin{array}{l} \text{Bad } T \text{ gewann} \quad RT \ln \frac{v_0}{v_1} + KdT, \\ \text{Bad } T + dT \text{ verlor} \quad R(T + dT) \ln \frac{v_0}{v_1} + KdT. \end{array} \right\} \quad (153)$$

Gewinn und Verlust sind also um so genauer einander gleich, je kleiner der Temperaturunterschied  $dT$  beider Bäder ist. Denn **prozentual ändert das additive Glied  $RdT \ln \frac{v_0}{v_1}$  an  $RT \ln \frac{v_0}{v_1}$  nur verschwindend wenig** und für unendlich kleines  $dT$  unendlich wenig.

Also ist die beförderte Wärmemenge

$$A = Q = RT \ln \frac{v_0}{v_1}. \quad (154)$$

Arbeits-  
bilanz

Wir stellen die Arbeitsbilanz auf.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Wir gewannen die Arbeit } R(T + dT) \ln \frac{v_0}{v_1}, \\ \text{Wir verloren die Arbeit } R T \ln \frac{v_0}{v_1}. \end{array} \right\} \quad (155)$$

Wir gewannen in summa die Arbeit

$$dA = R dT \ln \frac{v_0}{v_1}, \quad (156)$$

Vernach-  
lässigungen

also eben jenen Betrag, den wir vorhin neben den anderen Wärmemengen bei Berechnung der beförderten Wärmemenge vernachlässigen durften und mußten, da er dort additiv neben anderen Größen auftrat, die ihn eine Größenordnung übertrafen. Jetzt aber, bei der Berechnung der Arbeit, erscheint er allein für sich, nicht additiv neben anderen Größen, und kann daher hier auf keinen Fall vernachlässigt werden. Diese Erwägung über das Wesen der Vernachlässigung ist hier grundlegend, und hier allein pflegt wohl der Ungeübte anfangs Schwierigkeiten zu fühlen, bis er die Erwägungen scharf durchgedacht hat.

Verhältnis  
der nutz-  
baren Ar-  
beit zur  
beförderten  
Wärme-  
menge

§ 289. Wir bilden jetzt einmal willkürlich das Verhältnis der nutzbaren Arbeit, die wir gewannen, zu der Wärmemenge, die zu diesem Behuf befördert werden mußte, und finden

$$\frac{dA}{Q} = \frac{R dT \ln v_0/v_1}{R T \ln v_0/v_1}, \quad (157)$$

woraus sich als wichtigstes Ergebnis des Carnotschen Prozesses durch einfaches Kürzen von  $R$  und dem  $\ln$  ableiten läßt:

$$\frac{dA}{Q} = \frac{dT}{T}. \quad (158)$$

Beim Absinken einer Wärmemenge  $Q$  von der Temperatur  $T + dT$  auf  $T$  und bei Benützung idealer Gase als Arbeitskörper, sowie bei umkehrbarer Leitung aller Vorgänge und bei Rückkehr der Arbeitsmaschine in ihren Anfangszustand kann man nur den Teil der abgesunkenen Wärmemenge  $Q$  in maximo als Arbeit erhalten, der durch die Gleichung

$$dA = Q \cdot \frac{dT}{T} \quad (158)$$

gegeben ist. Er ist also der absoluten Temperatur verkehrt, dem Temperaturgefälle direkt proportional.

Ganz besonders kennzeichnet die idealen Gase hierbei die Tatsache, daß Arbeit und Wärme bei jeder Arbeitsleistung einander gleich sind; natürlich wegen der Unabhängigkeit der inneren Energie vom Volumen. Beim Kreisprozeß fanden alle Temperaturänderungen des Gases bei konstantem Volumen statt. Also ist genauer geschrieben

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_v = \frac{Q}{T} \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v = \frac{Q}{T}. \quad (159)$$

c) Gasdichte und Molargewicht.Formu-  
lierung der  
Gasdichte

§ 290. Die Bestimmung der **Gasdichten** hat uns schon anfangs bei der Stöchiometrie beschäftigt. Wir definierten als Gasdichte das Verhältnis der Dichte eines Gases zu der von Luft gleicher Temperatur und gleichen Drucks. Die Dichte eines Gases erhalten wir aus unserer Gasgleichung

$$p v = n R T,$$

wenn wir zuerst den Ausdruck für die *Konzentration des Gases* (Mol/Liter) bilden:

$$\frac{p}{R T} = \frac{n}{v} = C, \quad \text{woraus} \quad p = C R T \text{ folgt.} \quad (160)$$

Dann bedenken wir, daß die Molzahl gleich ist der Masse  $m$ , dividiert durch das Molargewicht  $M$ , und mithin wird die *Dichte des Gases* gleich Masse/Volumen, gleich

$$\frac{n M}{v} = M C, \quad \text{da} \quad n = m/M.$$

Umgekehrt liefert also das Gasgesetz die Mittel zur *Molargewichtsbestimmung*. Denn offenbar erhält man das Molargewicht  $M$  aus der Gleichung

$$p v = \frac{m}{M} R T \quad \text{zu} \quad M = \frac{m R T}{p v}, \quad (161)$$

worin nur die meßbaren Größen Masse  $m$ , Druck  $p$ , Volumen  $v$ , Temperatur  $T$  und die Gaskonstante vorkommen. Die Gasdichte wird durch Division der auf gleiches  $T$  und  $p$  bezogenen Dichte der Luft in die Dichte des Gases erhalten.

Also:

$$\frac{M p}{R T} : \frac{M' p}{R T}. \quad (162)$$

Die **Gasdichte** ist also das Verhältnis des Molargewichts  $M$  zu dem Molargewicht von Luft  $M'$ . Letzteres aber ist die Koppsche Zahl 28,98. Damit haben wir den formalen Anschluß an alle früher benutzten Begriffe.

Bestimmung  
der Molzahl  
aus der  
Gasdichte

Nach dem Avogadroschen Gesetz bedeutet eine Halbierung der Dampfdichte eine Spaltung der betreffenden Molekel in zwei Teile (die übrigens natürlich im allgemeinen verschiedene Masse haben werden); es kommt nur auf die Zunahme der Molzahl an.

d) Molarwärme der Gase und Bestimmung der Atomzahl in der Molekel.

## A. Messung der Molarwärme bei konstantem Volumen.

§ 291. Die **Molarwärme der Gase** muß uns jetzt noch eine allgemeine Beziehung von großer Wichtigkeit liefern und eine besondere Gesetzmäßigkeit, die zur *Bestimmung der Atomzahl in der Molekel* dient.

Molarwärme  
der Gase

Man bestimmt die Molarwärme der Gase grundsätzlich auf zwei verschiedenen Wegen. Entweder läßt man das Gas bei der Erwärmung

Experimentelle Definition von  $C_v$  (Molarwärme bei konstantem Volumen)

um  $t_1 - t_0$  mittels einer Wärmemenge  $Q$  keine Arbeit leisten. Dazu muß man das Volumen konstant halten. Dann bedeutet die spezifische

Wärme  $\frac{Q}{m(t_1 - t_0)}$  einfach den Zuwachs der Masseneinheit an innerer Energie und heißt die *spezifische Wärme bei konstantem Volumen*. Multiplikation mit dem Molargewicht liefert die *Molarwärme bei konstantem Volumen*  $C_v$ . Grundsätzlich einfach und genauer als alle anderen Verfahren ist folgende Methode (Trautz) zur Bestimmung dieser Größe durchzuführen.

Experimentelle Messung von  $C_v$

Man schließt das Gas in eine hohe, auf dem Kopf stehende Flasche von 30 bis 80 Liter Inhalt ein. Die Flasche enthält in ihrem unteren Teil einen aus sehr dünner Platinfolie gefertigten Heizkörper, und trägt ein ziemlich schnell reagierendes und genaues Manometer zur Messung

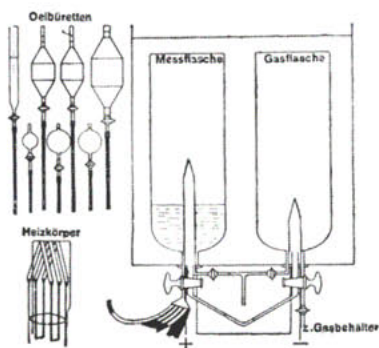


Abb. 225. Apparat zur Differentialmessung von  $C_v$  (nach Trautz)

geringster Drucksteigerungen. Schickt man nun einen sehr kurzen Stromstoß, am besten (Voller) den Öffnungsextrastrom eines Transformators durch den Heizkörper und kennt man die Energie dieses Stromstoßes, sie sei gleich  $Q$ , so braucht man nur nach Abkühlung des Heizkörpers, aber vor Ankunft der wärmeren Gaswolke am oberen Ende der Flasche die Drucksteigerung unten am Manometer genau zu messen, um daraus nach dem Gasgesetz die Temperatursteigerung  $t_1 - t_0$  und somit die spezifische Wärme berechnen zu können.

Denn das Volumen der Flasche und

Differentialmethode

mithin die Gasmasse  $m$  ist leicht zu bestimmen (Abb. 225). Und dem Gasgesetz zufolge ist bei konstantem Volumen die Drucksteigerung durch Zufuhr derselben Wärmemenge zu einer Gasmasse dieselbe, einerlei ob die ganze Masse dadurch ein wenig oder nur ein Teil von ihr mehr erwärmt wird. Das Gas, das die Wolke umgibt, wirkt zugleich als Wärmeisolator gegen die Wand und als Drucküberträger aufs Manometer. Wir werden später sehen, was für andere außerordentliche Vorzüge diese Methode hat. Bequem ist sie als Relativmethode auszubilden, wenn man etwa die spezifische Wärme eines Vergleichsgases bei konstantem Volumen genau kennt, sagen wir die von Luft. Dann verbindet man zwei von den beschriebenen Flaschen durch ein Differentialmanometer, ein am besten schrägliegendes U-Rohr mit einer Flüssigkeit (Benzoesäureäthylester z. B.), füllt anfangs beide Flaschen mit Luft und paßt die Stromstöße (oder das Öl, s. w. u.) so ab, daß das Manometer in Ruhe bleibt, wenn gleichzeitig durch beide Flaschen ein Stromstoß geht. Wird jetzt die eine Flasche mit einem anderen Gas gefüllt, sagen wir einem mit größerem Wärmeinhalt, so würde das Manometer sehr stark nach ihm hin