

Ergebnisse der wissenschaftlichen Arbeiten von Prof. Dr. W. Müller-Erbach.

Nach neuer Zusammenstellung kurz mitgeteilt von
Dr. O. Reuber, Frankfurt a. M.

Die erste Abhandlung (Poggendorffs Ann. 122 [1864], S. 139–153) betraf die Einwirkung von leichtem und von schwerem Kohlenwasserstoff (CH_4 und C_2H_4) auf Metalloxyde in der Glühhitze. Als wichtigstes Resultat ergab sich die Bildung wasserfreien Eisenoxyduls aus durch Ammoniak gefällttem Eisenoxyd und Methan in stärkerer Rotglut. Bei bloß dunkler Rotglut blieb eine fast genau nach der Formel Fe_3O_4 zusammengesetzte Verbindung in der Glasröhre zurück. Weitere Reduktion war mit dem Bunsenbrenner nicht zu erreichen. Erst das Glühen der Glasröhre im offenen Ofen zwischen Holzkohlen lieferte das Oxydul. Weil der Verfasser der Redaktion der Annalen noch nicht bekannt war, verlangte diese eine Probe seines Präparats. Es erwies sich nach einer Prüfung durch *R. Finkener* frei von metallischem Eisen und sogar drei Tage nach seiner Darstellung noch bis auf Spuren frei von Oxyd. *Poggendorff* hatte sich überzeugt und das Manuskript wurde gedruckt.

Von den Versuchen über die Veränderung einiger Sauerstoffsalze durch Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff in erhöhter Temperatur (Pogg. Ann. 127, S. 404–432) sei nur die sich anschließende Beobachtung einer neuen Art von amorphem Schwefel erwähnt. Man erhält ihn durch Erhitzen von Schwefelwasserstoff mit kristallisierter Oxalsäure als eine sehr weiche hellgelbe Masse, die sich auch durch ihr geringes spezifisches Gewicht (1,87 gegen 1,91 bis 1,92) noch von der ebenfalls weichen und längst bekannten gelbbraunen Abart unterscheidet. *Sestini* bezweifelte den Unterschied, aber *Berthelot* fand ihn durch die Verschiedenheit der Löslichkeit beider in Schwefelkohlenstoff bestätigt.

Unterschied in der Wasseraufnahme durch verschiedene hygroskopische Substanzen.

(Carls Repertorium 17 [1881], S. 652–658.)

Wegen des geringen Restes an wirksamem Dampfdruck wurden die hygroskopischen Körper durch Absperren über Quecksilber oder in zugeschmolzenen Glasröhren von der äußeren Luft abgeschlossen

und erst nach längerer Versuchsdauer gewogen. In einer durch Quecksilber abgesperrten Atmosphäre zeigte Phosphorperoxyd nach 102 Tagen bei einer Durchschnittstemperatur von annähernd 11°C eine Gewichtszunahme von 1 mg, danebenstehende konzentrierte Schwefelsäure eine solche von $\frac{1}{2}$ mg. Der Unterschied war jedenfalls minimal.

Kalihydrat verhielt sich ähnlich. Es wurde, bei Rotglut entwässert, mit 2,6 % Wasser versetzt und im Versuchskölbchen mit einer Schicht der entwässerten Substanz bedeckt. Das Kölbchen lag in einer zugeschmolzenen Glasröhre neben Phosphorsäureanhydrid 340 Tage lang in einem auch im Winter ungeheizten Zimmer. Nachher wurde das Gewicht des Kalis unverändert gefunden, dasjenige des Anhydrids 1 mg schwerer. Dem Kali war demnach kein Wasser im Innern der Glasröhre entzogen. Dagegen verlor ein Kölbchen mit Natronhydrat, das mit 4,4 % Wasser versetzt war, neben Phosphorsäureanhydrid in 78 Sommertagen 4 mg.

Chlorcalcium mit 5,6 %, weniger als einem Molekül, Wasser gab an Schwefelsäure wie an Phosphorsäureanhydrid größere Mengen des zugesetzten Wassers ab; in 111 Sommertagen 11 mg, in 77 Wintertagen 6 mg.

Natronhydrat mit $1\frac{1}{2}$ % zugesetztem Wasser verlor dasselbe ganz in 341 Tagen an miteingeschlossenes Aetzkali. 0,743 g Natron mit $1\frac{1}{2}$ mg Wasser wurden 11 mg leichter und in genügender Uebereinstimmung damit das Kali daneben 12 mg schwerer. Chlorcalciumproben mit 2,2 % und 9 % Wasser gaben an Aetzkali in 346 Tagen davon 6 mg ab, an Aetznatron in 136 Tagen $1\frac{1}{2}$ mg. Die von *Fresenius* aufgestellte Abstufung unter den Trockenmitteln P_2O_5 , H_2SO_4 und CaCl_2 konnte demnach bestätigt werden. Vor dem Chlorcalcium sind nun KOH und NaOH hinzuzufügen, so daß nach steigendem Dampfdruck die Reihe

P_2O_5 , H_2SO_4 , KOH, NaOH, CaCl_2 sich ergibt.

Zur annähernden Schätzung des über Chlorcalcium rückständigen Dampfdrucks wurde das neben CaCl_2 im vierten der angeführten Versuche benutzte Kölbchen mit P_2O_5 eine Stunde lang der Einwirkung freier Luft von beinahe 10 mm Feuchtigkeitsdruck ausgesetzt und eine Gewichtszunahme von 4 mg festgestellt. Das wären unter Voraussetzung des Fortbestehens derselben Bedingungen an einem Tage 96 mg Wasser, in den 111 Sommertagen 10 656 mg, in den 77 Wintertagen 7392 mg. Der restliche, durch P_2O_5 noch zu beseitigende Feuchtigkeitsdruck über dem Chlorcalcium hätte demnach, den beobachteten Gewichtszunahmen von 11 mg und 6 mg entsprechend, in der wärmeren Zeit des Sommers 0,010 mm, im Winter 0,008 mm betragen.

Untersuchung chemischer Gleichgewichtszustände.

Der nunmehr durch das Massenwirkungsgesetz aufgeklärte scheinbare Widerspruch zwischen den bekannten Tatsachen, daß bei derselben Temperatur einerseits metal-

lisches Eisen unter Ausscheidung von Wasserstoff durch Wasserdampf oxydiert wird und andererseits aus dem Oxyd und Wasserstoff unter Rückbildung von Wasser sich Eisen bildet, veranlaßte eine Reihe von Versuchen, die im 129. und 133. Bd. von Pogg. Ann. der Jahre 1867 und 1868 beschrieben sind. In beiderseits zugeschmolzenen oder auch an einer Seite durch eine Flüssigkeit abgesperrten und mit Wasserstoff gefüllten Glasröhren blieb Eisen oder eine Gemenge von Eisen und seinem Oxyduloxyd der Hitze einer Spiritusflamme ausgesetzt. Die Versuchsdauer betrug 17, 14, 8, 7, 4, 3 Stunden, und in all den zahlreichen Fällen zeigte sich ein gleicher Rest an Wasserstoff. In zugeschmolzenen Röhren von übereinstimmender Länge ließ er sich besonders leicht feststellen. Beim Oeffnen unter Wasser blieb beispielsweise in Röhren von annähernd 209 mm Länge ein Rückstand von 20 ($\pm$ 1) mm an Wasserstoff. Versuche mit Erhitzen im Sandbad bis etwas über 300 ° bewiesen, daß das stabile Gleichgewicht sich dann erst nach mehrstündigem Erhitzen einstellt, in höherer Temperatur findet man es viel schneller. Das Ergebnis der Untersuchung bestand darin, daß bei einer bestimmten Temperatur Wasserstoff und Wasserdampf stets in demselben festen Mengenverhältnis dem Eisen gegenüber in ihrer Wirkung sich aufheben. Das ist der Ausgangspunkt für die berühmte Untersuchung von *Sainte-Claire Deville* über die Dissociation des Wasserdampfs vom Jahre 1870, welche für verschiedene Temperaturen jedesmal ein konstantes, dem metallischen wie den oxydierten Eisen gegenüber unwirksames Gemenge von Wasserstoff und Wasserdampf nachwies.

Der weitere Versuch von M.-E., die Reduktion des oxydierten Eisens durch trocknen Wasserstoff dadurch zu hindern, daß fremde Dämpfe oder Gase zugesetzt wurden, ergab bei Anwendung von Quecksilberdampf ein negatives Resultat. In Gegenwart von Chlorcalcium und bei einem andauernden Regen von Quecksilber wurde der Wasserstoff ebenso lebhaft aufgenommen wie der nicht mit Quecksilberdampf vermischte.

Eine Beigabe von trockenem Stickstoff jedoch änderte das Verhalten, wie aus Parallelversuchen hervorging. Eine an einer Seite zugeschmolzene gebogene Glasröhre enthielt in dem abgeschlossenen kurzen Schenkel etwas Hammerschlag, tauchte mit dem über 80 cm langen offenen Schenkel in Quecksilber und war mit Wasserstoff gefüllt, der durch Chlorcalciumstücke immer wieder trocken gehalten wurde. Der kurze Schenkel mit dem Hammerschlag hielt sich in der Umgebung von siedendem Schwefel andauernd auf einer Temperatur von 440 °. Das Quecksilber stieg, und in den ersten Stunden verschwanden, auf den Luftdruck von 760 mm reduziert, annähernd gleiche Mengen Wasserstoff. Dann erwies sich der langsamere aufgesogene Wasserdampf von der 8. Stunde an stärker hinderlich. Doch war der Versuch nach 10 $\frac{1}{2}$ Stunden beendet und das Quecksilber annähernd auf die Barometerhöhe gestiegen.

Dagegen wurde nach Zugabe von Stickstoff zu Wasserstoff und längerem Trocknen des Gasgemenges beim Erhitzen der Röhre auf

440° gleich anfangs ein viel langsames Steigen des Quecksilbers bemerkt. Im Vergleich zum unvermischten Wasserstoff wurde in der ersten Stunde nur der 12. Teil aufgenommen, und nach 18 Stunden schien die Reaktion beendet zu sein. Trotzdem verschwand nach 28stündigem Erhitzen durch späteres Glühen mit Kupferoxyd noch $\frac{1}{29}$ vom Röhreninhalte, und in einem anderen bis zu 54 Stunden fortgesetzten Versuche ließ sich in gleicher Weise $\frac{1}{48}$ des Röhreninhalts als rückständiger Wasserstoff nachweisen. Die Behinderung des Wasserstoffs durch einen Zusatz von Stickstoff war also nicht zu bezweifeln; eine Behinderung durch bloße Verdünnung des Gases zeigte sich jedoch dem Hammerschlag gegenüber nicht.

Das in höherer Temperatur erst von Wasserstoff angegriffene kristallisierte Eisenoxyd, der Eisenglanz, zeigte alle Hindernisse der Reduktion stärker und leichter (Pogg. Ann. 136, S. 51—65). In einer zugeschmolzenen Glasröhre neben Chlorcalcium durch eine Spiritusflamme 7 Stunden erhitzt, nahm er nur die Hälfte des Wasserstoffs weg, bei längerem Erhitzen, das eine Verminderung vom spezifischen Gewicht des Eisenglanzes bewirkt und ihn dadurch vielleicht angreifbarer macht, blieb der Rest an Wasserstoff kleiner. Er betrug nach 17stündiger Dauer des Versuchs an drei Tagen $\frac{1}{4}$ vom Röhreninhalt und nach 37stündigem Erhitzen an sechs Tagen noch $\frac{1}{8}$. Schon die bloße Verdünnung des Wasserstoffs, mehr noch ein Zusatz von Stickstoff, erwiesen sich dem Eisenglanz gegenüber stark hinderlich. Die Hitze der Spiritusflamme ließ am ersten Tage über die Hälfte vom Volumen des Stickstoffs, am zweiten Tage 40%, am dritten 30% an Wasserstoff zurück.

Für Wasserstoff beobachtete Reduktionstemperaturen.

(Pogg. Ann. 136, S. 51.)

Durch Glühen an der Luft dargestelltes Eisenoxyd wurde bei 285° C, 282° und 285° reduziert. Getrockneter Wasserstoff erforderte eine höhere Temperatur. Durch Fällung erhaltenes Eisenoxyd verhielt sich wie das durch Glühen entstandene und zeigte die erste Einwirkung des Wasserstoffs bei 286°. War es aber vorher unter einer geschmolzenen Kochsalzdecke erhitzt, so nahm es bei 315° in einer halben Stunde noch nichts von Wasserstoff auf, und die Reduktion begann erst nahe beim Siedepunkt des Quecksilbers. Der kristallisierte Eisenglanz erforderte fast Rotglut zur Zerlegung durch Wasserstoff.

Verschiedenartig hergestelltes Kupferoxyd wurde übereinstimmend bei 135° reduziert. Nach längerer Dauer des Versuchs setzte sich bei sinkender Temperatur die Wirkung des Wasserstoffs bis 132° fort und hörte erst bei 130° völlig auf. Doch war sie später bei 126° noch wieder eben zu bemerken. Ein Zusatz von reinem Stickstoff übte gar keinen Einfluß aus, wohl aber, wenn der zugesetzte Stickstoff durch lebhaftes Verbrennen von Phosphor an der Luft gewonnen war.

Kobaltoxyd wird bei 132° bis 125° langsam durch Wasserstoff zersetzt. Wahrscheinlich verwandelt es sich dabei zugleich in der höheren Temperatur in Oxyduloxyd, dessen Reduktionspunkt bei 195° beobachtet wurde. Bei 197° machte sich von neuem eine lebhaftere Aufnahme von Wasserstoff bemerklich, und über 320° hinaus wird das Oxydul zu metallischem Kobalt reduziert.

Noch ungleichmäßiger verlief die zeitraubende Reduktion des Nickeloxyds, die bei 105° begann und erst bei 194° , dem Reduktionspunkt des Nickeloxyduls, wieder lebhafter wurde. Nachher war sie abermals viel schwächer, bis von 270° an der letzte Rest an Sauerstoff schneller verschwand.

Zinkoxyd blieb bei dunkler Rotglut unzerlegt. Bei Braunstein wurde die erste Wasserbildung bei 202° (auch bei 198° und 206°) bemerkt, beim Braunit, dem kristallisierten Oxyd, erst in anfangender Rotglut und beim Manganoxyduloxyd oberhalb des Siedepunkts vom Quecksilber.

Ein wenig niedriger liegt der Reduktionspunkt für antimonige Säure (Sb_2O_3), während Antimonsäure (Sb_2O_5) bei 215° zerlegt wird.

Arsensäure, As_2O_5 , wurde unter 150° und bei 145° reduziert. Bei 200° gab sich die Bildung von As_2O_3 dadurch zu erkennen, daß es sich in Form glänzender Kristalle an der oberen Wand der Glasröhre absetzte.

Das aus Salpetersäure und Zinn hergestellte Oxyd, die Metazinnsäure, wurde bei 173° , 174° und 178° reduziert, die lösliche Zinnsäure bei 193° .

Aus salpetersaurem Bleioxyd durch Glühen gebildetes Oxyd gibt an Wasserstoff bei 310° und 315° seinen Sauerstoff ab. Ebenso rotes Quecksilberoxyd bei 230° bis 220° , das gelbe bei 125° und 128° . In beiden Fällen entsteht metallisches Quecksilber.

Wöhler nennt 100° als Reduktionstemperatur des Silberoxyds; nach M.-E.s Versuchsweise schien sie niedriger zu liegen. Deshalb wurde das möglichst getrocknete Oxyd in eine gebogene, mittels Wasser abgesperrte Glasröhre gebracht und durch Zuleitung von Wasserstoff die Luft aus der Röhre verdrängt. Durch langsames Erwärmen machte sich dann, bei 70° bereits anfangend, bei 75° ziemlich lebhafte Wasserbildung bemerklich, so daß diese Temperatur mindestens den Anfang der Reduktion bezeichnet.

Nach zwei verschiedenen Weisen hergestelltes und bei 110° getrocknetes Goldoxyd nahm von 85° an deutlich Wasserstoff auf und wurde unter 94° vollständig zu Metall. Dagegen gab ein mit konzentrierter statt mit verdünnter Salpetersäure aus Goldoxyd-Magnesia abgeschiedenes, fast schwarzes Oxyd schon bei 62° und 65° allen Sauerstoff an Wasserstoff ab.

Das aus Platinoxid-Natron mit verdünnter Salpetersäure abgeschiedene hydratische Platinoxid wurde bei gewöhnlicher Luftwärme lebhaft von Wasserstoff angegriffen und in Platinmohr übergeführt. Derselbe vereinigte zugeleitetes Knallgas sofort zu Wasser.

Noch einige andere Versuche mit Metallverbindungen und Wasserstoff seien hier erwähnt. Goldchlorid zeigte beim Erhitzen mit Wasserstoff bis 200° und sogar bis 250° keine irgend lebhaftere Einwirkung. In höherer Temperatur entstanden Explosionen, jedenfalls durch Vereinigung von gasförmig ausgeschiedenem freien Chlor mit Wasserstoff. Wie aus späteren Versuchen hervorging, wird auch bei schwächerer Hitze durch den Geruch und Jodkalium erkennbares gasförmiges Chlor dem Wasserstoff beigemischt. Ebenso auffällig bildete auch das durch Schwefelwasserstoff gefällte rätselhafte Schwefelgold mit Wasserstoff keinen Schwefelwasserstoff. Schon bei 200° bemerkte man sich sublimierenden Schwefel, Schwefelwasserstoff selbst nicht in der Rotglut. Dagegen gibt Schwefelplatin wieder seinen Schwefel leicht bei gewöhnlicher Zimmertemperatur an Wasserstoff ab.

Die Möglichkeit der Unterscheidung und quantitativen Bestimmung der aus ihrer Lösung gemeinschaftlich gefällten Metalloxyde schien durch die Verschiedenheit ihrer Reduktionstemperaturen gegeben zu sein. Doch stieß ihre Ausführung (Pogg. Ann. 153, S. 321—343) auf Hindernisse, die sie erschwerten oder unmöglich machten. Das Haupthindernis lag in der zur Beendigung der einzelnen Reduktionen erforderlichen langen Zeit. Eine ähnliche Schwierigkeit bemerkte schon *H. Rose* für die Reduktion des letzten Restes von Chlorkobalt bei der Trennung vom Mangan.

Die Ursache der Verzögerung wurde vergebens gesucht, und so blieb die Bestimmung der Metalle nach ihrer Reduktionstemperatur mindestens an länger dauernde Versuche gebunden. Doch erwies sie sich überhaupt ausführbar bei folgenden Kombinationen:

Cu—Zn, Cu—Ag, Cu—Bi, Cu—Cd, Cu—Pb, Cu—Sn, Cu—Fe,
Cu—Fe—Zn, Cu—Cd—Zn.

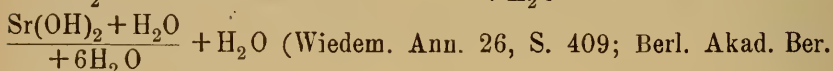
Trotz größeren Zeitaufwandes ergaben Cu—Sn—Zn wie Cu—Pb—Zn nur ganz annähernd genaue Resultate. Ag und Fe wie As und Sb sind überhaupt nicht in einem gemeinschaftlichen Niederschlage getrennt zu bestimmen.

Zur Konstitution der wasserhaltigen Salze.

Die über die Dissoziation wasserhaltiger Salze ausgeführten Untersuchungen mit allen bezüglichen Mitteilungen sind von *O. Reuber* in den Abhandl. Nat.-Ver. Bremen 1911, H. 1 übersichtlich zusammengestellt. Es handelt sich dabei im ganzen um 16 Veröffentlichungen aus den Jahren 1884 bis 1896.

M.-E. wollte zunächst die von anerkannten Forschern ausgesprochene und wiederholt bestätigte Behauptung (*A. Naumann*, Handbuch der allg. u. physik. Chem., S. 397), daß sich bei der Zersetzung wasserhaltiger Salze eine für jede Temperatur konstante Spannung nicht nachweisen lasse, einer neuen Prüfung unterwerfen. Die barometrische Druckmessung mit dem schweren Quecksilber erschien zu wenig empfindlich. Deshalb wurde eine dynamische Methode durch Verdampfung des Kristallwassers in einer durch kon-

zentrierte Schwefelsäure trocken gehaltenen Atmosphäre versucht. Vergleicht man den dabei entstehenden Gewichtsverlust mit dem von reinem Wasser aus einem Gefäß von gleicher Gestalt und gleicher Temperatur, so erhält man den relativen Dampfdruck, der sich für die Untersuchung des gebundenen Wassers brauchbar erwies. Von 29 auf diese Weise zerlegten Salzen (Berichte D. Chem. Ges. XXII. v. J. 1889, S. 3181) gaben nur einzelne, wie Glaubersalz ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$), alles gebundene Wasser mit gleicher Spannung ab. Für alle andern, also in der Regel, zeigte sich nach dem Verlust meist voller Wassermoleküle sprungweise eine Verminderung des Dampfdrucks. Das Wasser ist also verschieden fest gebunden, wie es vorher nur für einzelne Molekülgruppen weniger Salze bekannt war. Die abgestufte Dissoziation ist ganz vorherrschend und die gewöhnliche. Sie gab sich in unerwarteter Mannigfaltigkeit zu erkennen. Als Beispiele dafür seien folgende Gruppierungen herausgegriffen:



Strontiumhydroxyd $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ verlor ein Wassermolekül mit der relativen Spannung 0,73 bei 17,6°, dann sechs Moleküle mit der relativen Spannung 0,27 bei 18,5°, und das letzte Molekül blieb mit minimaler Spannung bei gewöhnlicher Temperatur zurück. (Chem. Ges. Ber. 1886, S. 2876.)

Die bestrittene Konstanz des Dampfdrucks bei einer bestimmten Temperatur war also für alle 29 Salze bewiesen, und die Beobachtung des Verdunstens zeigte sich zum Aufsuchen der verschiedenen Bindungsstufen des Kristallwassers ebenso bequem wie zuverlässig. Aber bald stellte es sich heraus, daß die gefundenen Werte für fast alle Verbindungsstufen, besonders bei den schwerer zerlegbaren Salzen, wie Kupfervitriol oder Chlorbarium, zu klein waren. Das galt für jede Stufe, obgleich ihr Unterschied noch deutlich hervortrat. Der Fehler lag darin, daß die von den Salzen abziehende Luft nicht wie die über einer Flüssigkeit stehende nach dem vollen Druck des verdunstenden Wassers gesättigt war. Durch Verwendung größerer Salz mengen in Fläschchen von engerer Oeffnung wurde der Fehler zwar kleiner, aber kaum ganz beseitigt. Das geschah erst durch Anwendung verschiedenartig verdünnter Schwefelsäure und dadurch erzieltm verschiedenen Feuchtigkeitsdruck der Luft über derselben. Ist er höher, als der durch Verdunsten des Salzes dynamisch annähernd ermittelte, so wird das eingestellte Salz bald schwerer und umgekehrt. Die wirkliche Druckgrenze läßt sich dadurch statisch ohne Schwierigkeit beliebig genau erreichen. So ergab sich für Kupfersulfat mit 5 bis zu 3 Molekülen Wasser bei 17,5° der rel. Druck 0,31, für

$\text{CaSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ bei $17,8^\circ$ der rel. Druck 0,20 und bei $17,7^\circ$ für $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ein rel. Druck $< 0,02$.

Für die in der angegebenen Weise korrigierte Dampfdruckmessung des in den Salzen gebundenen Wassers erklärte sich auch W. Nernst in seinem Lehrbuch der theoretischen Chemie und bezeichnete sie als eine einfache und sichere. Die bei der Zerlegung durch Verdunsten aufgefundenen wasserhaltigen Verbindungen lassen sich sämtlich durch Einstellen der entwässerten Salze in eine entsprechend feuchte Atmosphäre in voller Molekülzahl künstlich darstellen. So auch die Verbindung $\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, die sich beim Verdunsten nicht absondert.

Die Aenderung des Rauminhalts fester Stoffe infolge ihrer Umsetzung zu ebenfalls festen chemischen Verbindungen.

(Pogg. Ann. 139, S. 287; 149, S. 33; 154, S. 196; v. J. 1870, 1873, 1875.)

Bei der Zersetzung von Chlornatrium durch Kalium entstehen aus 90,3 Raumteilen Kalium und 54,4 Chlornatrium 76,7 Chlorkalium und 47,3 Natrium, indem 20,7 Raumteile verschwinden. Denkt man sich in gleicher Weise das ausgeschiedene Natrium auf Chlorthium einwirkend, so entstünden unter Verlust von 11,7 Raumteilen 54,4 Chlornatrium und 23,6 Lithium. Verfolgt man den Umsatz weiter bei den übrigen leichten und schweren Metallen, indem man stets dasjenige an die Spitze stellt, welches mit dem vorhergehenden Chlormetalle zusammen das Gesamtvolumen der reagierenden Stoffe am wenigsten vermindert, so erhält man die nachstehende Reihe:

K—Na—Li—Ba—Sr—Ca—Mg—Pb—Cd $\left(\begin{smallmatrix} \text{Cu, Hg?} \\ \text{Chloride} \end{smallmatrix} \right)$ —(Zn—Fe—Ni)—Pt

Sie bezeichnet eine fortschreitende Verdichtung der sich folgenden Verbindungsgruppen von K bis Pt und gibt an, wie die chemisch wirksamen Massen infolge ihrer Reaktionen auf einen immer kleineren Raum zusammengedrängt werden. Zuletzt verschwindet die chemische Anziehungskraft, die bei K am größten erscheint. Daher liegt es nahe, in der zunächst mit Hilfe der Chlorverbindungen gefundenen Anordnung der Metalle überhaupt einen neuen Führer in dem so schwierigen Gebiet der chemischen Verwandtschaften zu suchen. Die Wärmetönungen, die man neben der elektrischen Spannungsreihe und den nach Laboratoriumsversuchen entworfenen Verwandtschaftstafeln dazu benutzen wollte, reichen nicht aus. Sie geben in vielen Fällen, besonders bei starken Abstufungen, einen vorzüglichen Anhalt. Aber sie beruhen nicht allein auf chemischer Spannung, sondern manchmal auf anderen, davon unabhängigen Veränderungen der Materie und verleiten dadurch zu falschen Schlüssen.

In der mitgeteilten Reihe der Chlorverbindungen bedeutet das Fragezeichen, daß die Anordnung wegen der Unsicherheit über die spezifischen Gewichte fraglich (?) bleiben muß. Bei kleinen Unter-

schieden der Volumina, vom Blei an bis zum Nickel, wird die Folge nach den Dichten wie nach den erfahrungsmäßig geltenden Verwandtschaften in ähnlicher Weise unsicher. Die 7 ersten Glieder mit ihrer bedeutenden Abstufung in der Dichte und der Wärmetönung folgen sich in diesen beiden Beziehungen wie auch nach den Ergebnissen der älteren Laboratoriumsversuche ohne jede Ausnahme in derselben Weise, wenn man für Barium nach *Marignac* das Atomvolumen 36,5 gelten läßt. Auch die Anordnung nach ihrer elektrischen Spannung stimmt damit überein. Darin liegt bei der großen Zahl der 5040 Anordnungsmöglichkeiten von 7 Größen ein schon kaum anzuzweifelnder Beweis für den nahen Zusammenhang der genannten Unterscheidungsmittel. Doch läßt er sich noch weiter darlegen. Nachdem das Volumen des erstarrten Broms dem des festen Jods gleich erwiesen wurde, erscheint es nicht bedenklich, das Atomvolumen des dritten Salzbildners Chlor, das im flüssigen Zustande 26,6 beträgt, im festen ebenfalls zu 25,7 anzunehmen. Berechnet man dann die Molekularvolumina ihrer Salze und vergleicht sie mit den wirklich vorhandenen, so stellt sich heraus, daß in der Regel bei der Aufnahme der Salzbildner eine Kontraktion stattgefunden hat. Sie ist stets beim Chlor am größten, dann folgt Brom und zuletzt Jod, welches sogar oft eine, vielleicht durch eine Aenderung in der spezifischen Wärme verursachte, Ausdehnung hervorruft. Diese verschiedene Wirkung gab M.-E. im Jahre 1870 den ersten Anlaß, auf die Beziehung der Verdichtung zur chemischen Verwandtschaft hinzuweisen. Kein Affinitätsverhältnis kennen wir genauer als dasjenige der drei Salzbildner in ihren Verbindungen mit anderen Körpern, weil sich regelmäßig das Brom durch Chlor und das Jod durch Chlor und Brom verdrängen läßt. Die Wärmetönungen bestätigen es in allen Fällen. Das führt ungezwungen zu dem Schluß, daß in größerer Verdichtung die stärkere Affinität sich zu erkennen gibt. Ein umfangreiches Beweismaterial stützt die Behauptung. Die Raumverhältnisse aller Haloidsalze, soweit sie bekannt sind, sprechen dafür; aber auch die Verbindungen der drei Elemente mit den Metalloiden und ihr Vorkommen in den so überaus zahlreichen Gruppen der organischen Chemie scheinen es zu beweisen, doch sind sie größtenteils flüssig und daher mit festen Körpern nicht ohne weiteres vergleichbar. Es dürfte jedoch reichlich genügen, daß in 69 Beispielen von Haloidsalzen ausnahmslos die stärkere Verdichtung mit der stärkeren Affinität zusammenfällt. Die Verbindungen des Broms und Jods mit den verschiedenen Metallen sind den Chlorverbindungen so ähnlich, daß sie keine abweichende Abstufung der aufnehmenden Metalle veranlassen. Von den Fluorverbindungen liegen genügende Angaben zur Berechnung der Volumina vor. Die nach dem Grundsatz des Zusammendrängens auf den kleinern Raum aufgestellte Reihe weicht von *Gmelins* Angaben in keinem Gliede ab und heißt



(D. Chem. Ges. Ber. 1881, S. 2212.)

Ueber die Kieselfluorverbindungen scheinen Verwandtschafts-

tafeln nicht bekannt zu sein. Nach der Raumausfüllung folgen sich die an Kieselfluor gebundenen Metalle in der elektrischen Spannungsreihe Cs—Rb—K—Na—Ba, wie es unsern übrigen Kenntnissen über ihre Affinität ganz entspricht. *Kirchhoff* fand im Caesium das elektropositivste unter allen Elementen.

Daß aber die Dichtenfolge der fünf Metalle unter den 120 möglichen Anordnungen gerade diejenige zeigt, die M.-E.s Ansicht über ihre Affinität erwarten ließ, kann unmöglich als Zufall aufgefaßt werden.

Weiter stimmt eine 17gliedrige Reihe von Schwefelmetallen mit *Gmelins* Angaben meist überein, die Alkalimetalle stehen an der Spitze, Platin am Ende. Abweichend folgt nach der Verdichtung Zink auf Eisen statt umgekehrt, und auch Blei ist etwas gegen das Ende verschoben.

Die Verbindungen von Metallen mit Phosphor (Verh. d. Berl. physik. Ges. 1882, I., 19) erschweren ihre Vergleichung durch die Verschiedenheit ihrer Konstitution. Stellt man sie, davon abgesehen, nur nach der in der früheren Weise aus der Volumensumme der Bestandteile und dem Volumen nach der Vereinigung berechneten Kontraktion zusammen, so erhält man die nachstehende Reihe: Pd_2P (Ktr2,12) — Pt_2P (1,46) — SnP (1,45) — Fe_2P (1,42) — Ni_3P_2 (1,33) — Co_3P_2 (1,29) — Mn_5P_2 (1,20) — Cu_3P (1,17) — Fe_3P (1,16) — Zn_3P_2 (1,15) — Ag_2P_3 (1,08) — Mn_3P (1,01) — Au_2P_3 (0,98). *Gmelin* nennt keine Affinitätsfolge für die Phosphorverbindungen der Metalle, außer für K u. Zn. Dagegen hat *Schrötter* (Chem. Jahresbericht für 1849, S. 246) für einige Metalle nach der Lebhaftigkeit ihrer direkten Vereinigung mit Phosphor die folgende fallende Reihe aufgestellt: Pd, Pt, Ni, Co, Fe, Cu, Mn, Zn, Sn, Ag, Au. Sie stimmt ohne weiteres mit der Kontraktionsfolge wieder auffallend überein. Nur SnP müßte eine geringe Verdichtung zeigen. Aber es ist zu beachten, daß die Phosphormetalle wegen der Verschiedenheit ihrer Konstitution nicht ohne weiteres verglichen werden dürfen. Nach der ungleichen Zusammensetzung müssen diese Kontraktionen für Fe_2P , Fe_3P , Mn_5P_2 u. Mn_3P natürlich verschieden ausfallen. Vergleicht man nur gleich konstituierte Gruppen wie PdPt, FeCuMn, NiCoZn oder AgAu nach der Dichtenfolge, so fallen alle die störenden Ausnahmen weg und man erhält mit *Schrötter* übereinstimmende Resultate. Daß die Phosphormetalle ihre chemische Affinität ebenfalls durch Verdichtungen anzeigen, ist für den engen Zusammenhang beider ein besonders wichtiger Beweis. Während die andern Metalloide sämtlich den Alkalimetallen gegenüber die stärkste und zu den Edelmetallen die schwächste Verwandtschaft äußern, vereinigt sich der Phosphor mit den zwei Edelmetallen Pd u. Pt unter der intensivsten Feuererscheinung, mit zwei andern, Ag u. Au, dagegen weniger lebhaft als mit irgend einem Erzmetail. Genau in derselben abnormen Art findet man nun die Verdichtung für Pd u. Pt am größten und für die beiden anderen Edelmetalle Ag u. Au am geringsten.

Von den Sauerstoffverbindungen erhält man wieder die Verdichtungen ohne jede Hypothese, wenn man die Volumensumme des Metalls A und des Metalloxyds B mit derjenigen von Metall B und Metalloxyd A vergleicht und die kleinere Summe als die resultierende ansieht. Dann bekommt man wieder eine Reihe, in der von Glied zu Glied die Verdichtungen zunehmen. Sie stellt das fortschreitende Zusammendrängen der sich umsetzenden Massen auf einen immer engeren Raum dar. Für die Verbindungen nach der Formel X_2O und XO ergab sich dabei die Folge $H_2O - Na_2O - BaO - SrO - CaO - MgO - (ZnO - SnO - NiO - CdO - CuO - PbO) - HgO - Ag_2O$ mit fortgesetzt abnehmenden Verdichtungen. Von ZnO bis PbO sind die Unterschiede geringer und deshalb die Folgerungen weniger sicher. Das noch fragliche spezifische Gewicht des Bariums wurde nach *Marignac* zu 3,76 und das seines Oxyds nach *Filhol* zu 5,46 angenommen. Die 7 ersten Glieder der Reihe fanden sich ohne irgend eine Abweichung in *Gmelins* Affinitätstabellen, bei der großen Zahl von Anordnungsmöglichkeiten allein wieder ein gewichtiger Beweis für den innigen Zusammenhang zwischen den Unterschieden in der Verdichtung und Affinität. Wie zu erwarten stand, weichen die folgenden Oxyde wegen der Unbestimmtheit des Volumgewichts bis zum Bleioxyd von *Gmelins* Tabelle vereinzelt ab, die letzten stimmen wieder überein.

Die Oxyde X_2O_3 folgen sich nach den Verdichtungen beim Umsatz in abnehmenden Abstufungen: $Al_2O_3 - Cr_2O_3 - Bi_2O_3 - Sb_2O_3 - Co_2O_3 - Fe_2O_3 - Mn_2O_3 - Ni_2O_3 - As_2O_3$.

In *Gmelins* Tabellen sind Al, Cr, (Bi, Sb), As in übereinstimmender Folge genannt, von den anderen Metallen ist nicht angegeben, ob sie als Oxydul oder als nicht direkt vergleichbares Oxyd X_2O_3 gemeint sind. Die Verdichtungen verlaufen beim Sauerstoff ebenso wie beim Chlor oder Schwefel, aber die Kontraktionswerte lassen sich nicht in gleicher Weise berechnen, weil dazu das spezifische Gewicht des starren Sauerstoffs fehlt. Vergleichen ließen sich etwa die Ausdehnungen der Metalle durch gleiche Prozente an aufgenommenen Metalloiden, oder man benutzt die Umsatzfolgen nach der Verdichtung.

Bei den Sulfaten folgen sich nach der Abstufung in der Verdichtung die Metalle $K - Na - Ba - Sr - Mg - Pb - Zn - Cu - Ag$ hintereinander, wenn man für das Strontiumsalz *Karstens* Volumgewicht 3,6 und für Barium wieder 3,76 annimmt. *Gmelins* Reihe stimmt in allen andern Gliedern mit dieser Reihe überein, nur Ba und Sr stehen abweichend von den übrigen Salzen an der Spitze. Die Wärmetönungen ergeben $K - Na - Ba - Sr - Pb - Zn - Cu$. Ueber die Salze der Selensäure macht *Gmelin* keine Angaben. Für die Verdichtungen kommen Rb und Tl hinzu und heißt die Reihe $Rb - K - Na - Ba - Pb - Tl - Ag$. Ebenso ergeben die chromsauren Salze die Folge $K - Na - Ba - Pb - Ag$; von *Gmelin* sind sie gleichfalls nicht genannt. (Phys. Ges. Berlin 1883, Nr. 7, S. 38.)

Für die Salze der Salpetersäure erhält man nach der Verdichtung $K - Na - Sr - (Pb \text{ u. } Ag)$. *Gmelin* schaltet hinter Sr noch

6Pb ein, das übrige stimmt überein. Auch bei den Chloraten steht nach den Dichtebestimmungen K an der Spitze, Na u. Ag folgen.

16 Fälle von gegenseitiger Umsetzung zwischen starren Verbindungen zu wieder festen Körpern in der Glühhitze ohne Dissoziation wurden nach *Gmelins* Handbuch der Chemie zusammengestellt. Eine Vergleichung ihrer Volumina vor und nach der Umsetzung ergab, daß ohne Ausnahme die Zersetzungsprodukte einen kleineren Raum einnahmen als die vorher vorhandenen Stoffe. Beim Bariumsulfat und kohlensauren Kali wird das Volumen nur um $1\frac{1}{2}\%$ vermindert, aber *Klaproth* konnte doch die vollständige Umsetzung feststellen. Jodkalium und Kaliumchlorat verlieren bei ihrer Verwandlung in Chlorkalium und Kaliumjodat fast 14% von ihrem Gesamtvolumen.

Der umgekehrte Prozeß einer Umwandlung unter Vergrößerung des Volumens muß demnach unmöglich sein, und so erklärt es sich auch, daß *Berthier* (Ann. d. chim. et de phys. 43, S. 302) durch Erhitzen eines Gemenges von kohlensaurem Baryt und Kochsalz bis zum Schmelzen des Kochsalzes vergebens versuchte, eine Umsetzung zu erzielen. Der Rauminhalt hätte sich dadurch um 7% vergrößert.

Beziehung der Verbrennungswärme isomerer Verbindungen zu ihrer Dichtigkeit. (Ber. D. Chem. Ges. 1882, S. 758.) Sieht man nach der Verdichtungstheorie den chemischen Prozeß als einen Vorgang an, durch welchen die wirksamen Massen in einen engeren Raum gebracht werden, so muß der Prozeß an Lebhaftigkeit zu- und abnehmen, wenn der wirksame Stoff in größerem oder kleinerem Volumen geboten werden kann. Die isomeren organischen Verbindungen und die allotropischen Zustände der Elemente bieten Beispiele genug dazu. Die spezifisch leichteren müßten die Energie der Reaktion vergrößern. An den Warmwirkungen, die den Volumänderungen überhaupt sehr nahe stehen, müßte sich dies erkennen lassen. Und das ist in der Tat der Fall. 24 der genannten Körper, in Gruppen gleicher oder ähnlicher Konstitution, zeigten mit einer geringen Abweichung überall bei kleinerem Volumgewicht eine größere Verbrennungswärme.

Die chemische Affinität der als allotropisch unterschiedenen Elemente. (Liebig's Annalen der Chem. 218, S. 103.) Die allotropischen Formen des Schwefels werden zwar nach dem Volumgewicht unterschieden, aber von ihrem chemischen Verhalten sind wesentliche Unterschiede nicht beobachtet, oder wenigstens nicht bestimmt genug. So lassen sie sich nach der Dichte nicht vergleichen. Aber schon das leichtere amorphe Selen vom sp. Gew. 4,28 ist im Gegensatz zu dem metallischen vom sp. Gew. 4,8 in mehreren Flüssigkeiten vollständig löslich. Ebenso zeigen die zum Teil bedeutend dichteren Abarten von Zinn, Arsen, Bor und Kiesel eine beträchtliche geringere chemische Angreifbarkeit. Auch das leicht zersetzbare explosive Antimon hat im Vergleich zum metallischen ein geringeres Volumgewicht und bei den drei Arten von Phosphor und von Kohlenstoff sind die mit der Dichte bedeutend zunehmenden

Schwierigkeiten ihrer Oxydation allgemein bekannt. Die Verdichtungstheorie findet demnach durch das Verhalten der als allotropisch unterschiedenen Formen von chemischen Grundstoffen eine neue Bestätigung. Sie gilt anscheinend ohne Einschränkung für die sich ohne Aenderung der spezifischen Wärme vollziehende Umwandlung von festen Körpern in andere desselben Aggregatzustandes.

Der durch Verdunstung gemessene relative und absolute Dampfdruck von Flüssigkeiten.

(Verhdlg. Deutsch. Phys. Ges. 1900. Jahrg. 2, S. 127.)

Wenn die durch Verdunsten aus einer Röhre entweichende Flüssigkeitsmenge mit dem Quadrat der absoluten Temperatur wächst, und wenn nach *Grahams* Gesetz die Abzugsgeschwindigkeiten der Gase bei gleichem Druck den Quadratwurzeln aus den spezifischen Gewichten (d) umgekehrt proportional sind, läßt sich die Gleichung

ableiten $\frac{g_1}{g_2} = \frac{p_1}{p_2} \sqrt{\frac{d_1}{d_2}}$. Sie gilt für die Verdampfungsmengen g_1 und g_2 zweier Flüssigkeiten aus gleich geformten Gefäßen und bei

gleicher Temperatur beim Druck p_1 u. p_2 . Die eine Flüssigkeit war stets Wasser, mit dessen Verdunstung die der andern, meist organischen Verbindungen verglichen wurde. Da geringe Verunreinigungen für die Druckbestimmungen große Unterschiede verursachen können — *Tammann* fand 12 mm bei einem Benzol, welches nur 0,01 % Alkohol enthielt —, so wurden möglichst reine Flüssigkeiten von *Merck* aus Darmstadt verwendet. Die bekannten stärkeren Abweichungen in der Nähe des Siedepunkts zeigte diese dynamische Bestimmung ebenfalls.

Für Schwefelkohlenstoff fand sich bei $4,0^0$ ein Dampfdruck von 157,5 mm statt 157 mm nach barometrischer Messung.

Beim Aethyläther wurden bei $0,5^0$ 186 mm beobachtet statt 187,5 mm, die *Regnault* angibt.

Bei $13,4^0$ 334 mm statt 332 mm

„ 19^0 285 „ „ 273 „

Bei Aethylbromür für $10,0^0$ dynam. 285 mm, statisch (*Regnault*) 273 mm

„ Aethyljodür „ $10,0^0$ „ 46,6 „ „ „ 44 „

„ „ $18,1^0$ „ 111 „ „ „ 102 „

„ „ $18,3^0$ „ 113 „ „ „ 103 „

„ Chloroform „ $17,9^0$ „ 142 „ „ „ 143 „

„ Chlorkohlenstoff (CCl₄) für $18,2^0$ „ 77,4 „ „ „ 78 „

„ Benzol „ $10,0^0$ „ 40,6 „ „ „ 46,6 „

u. 45 mm nach *Wirkner* u. *Joung*

„ $17,0^0$ dynam. 53,6 mm, stat. (*Regnault*) 66 mm

„ 135^0 „ 315 „ „ „ 312 „

„ Bromäthylen „ $10,8^0$ „ 5,5 „ „ „ 6,9 „

„ „ $16,7^0$ „ 8,1 „ „ „ 9,2 „

„ Citronenöl „ $16,1^0$ „ 1,1 „ „ „ 1,3 „

„ 53^0 „ 9,3 „ „ „ 9,8 „

Die Abweichungen fallen bei beiden Messungsarten ziemlich gleich groß aus, die praktische Ausführung der dynamischen ist ungleich bequemer.

Auch der vielfach erfolglos oder mit großen Unterschieden im Resultate gesuchte Dampfdruck des Quecksilbers konnte durch Verdunstung bestimmt werden. Die Resultate wurden durch nicht ganz abzuhaltenden Staub etwas beeinträchtigt und stimmen zwar nicht gut aber doch genügend überein. Der Wert 0,00197 bei 16,6° und der folgende 0,00198 bei 17,9° wurden fast ohne Eindringen von Staub gefunden.

Regnault beobachtete früher einen 15 mal größeren Druck, *Ramsay* und *Joung* 0,029, *Hertz* nur 0,0013 bei 20°. Die neuesten Messungen kommen nach *Chwolson's* Physik der obigen Zahl 0,002 bei 16,6° ziemlich nahe.

Der Druck des Wasserdampfs und seine Verwendung zur Ermittlung von Durchschnittstemperaturen.

(Zeitschrift für Instrumentenkunde, 1890, S. 88—97.)

Beschränkt man die im vorigen Abschnitt besprochene Verdunstung auf eine Röhre, welche Wasser enthält, so kann dann für verschiedene Dampfspannungen (s) und für verschiedene Temperaturen (T) der Wasserverlust (g) beobachtet werden. Wenn die Röhre in einer Glasflasche durch konzentrierte Schwefelsäure stets von trockener Luft umgeben bleibt, so kommt die Diffusion des Wasserdampfs nicht mehr in Betracht. Eine besondere Dampfspannung

wird dann nach der Gleichung $s_1 = \frac{sT^2g_1}{T_1^2g}$ berechnet. Es ist dazu

erforderlich, daß man die Flasche mit der Verdunstungsröhre längere Zeit in einem Raum von wenig veränderlicher und gut beobachteter Temperatur T aufbewahrt und den dabei entstehenden Gewichtsverlust g feststellt. Kennt man nur den Dampfdruck s für T und beobachtet von neuem den Verdampfungsverlust g_1 für T_1 , so läßt sich der Druck s_1 berechnen.

Durch 8 verschiedene Verdunstungsröhren wurden in dieser Art zwischen den Temperaturgrenzen von 4,9° C bis 55,2° C jedesmal 6 bis 9 Einzelversuche ausgeführt. Die Resultate zeigten eine befriedigende Uebereinstimmung und sind für die Temperaturen von 5° bis 53° in den Berichten der *Wiener Akademie* 122. Bd., Abt. II, 1903, S. 619 mit den bekannten Messungen von *Magnus* und von *Regnault* verglichen. Der größte Druckunterschied in den drei Beobachtungsreihen beträgt 0,2 mm. Nach einem Vorversuch ergab sich bei 86°, dem Siedepunkt des verdunstenden Wassers erheblich näher, eine viel größere Abweichung im Resultat. Deshalb wurde die Untersuchung auf höhere Temperaturen nicht mehr ausgedehnt.

Nach der umgeformten Gleichung $T_1^2 = \frac{g_1 s T^2}{g s_1}$ läßt sich auch T_1 aus den übrigen Größen bestimmen, wenn nur der Gewichts-

verlust für den gegebenen Fall bekannt ist. Der eine Zeitlang aufgestellte Apparat summiert alle einzelnen Wasserverluste durch die Verdunstung, die Arbeit der Wärme. Daher wurde der Apparat Integrator genannt. Er ist ein ungemein einfaches Mittel, für beliebige Zeit die Durchschnittstemperatur eines Raumes zu finden. Statt des Wassers kann man Vierfach-Chlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff verdunsten lassen. Letzterer macht den Integrator viel empfindlicher für die Aenderungen in der Temperatur. Er fordert aber am ersten eine Korrektur wegen seiner Angaben. Der Apparat wurde auf der *Hamburger Seewarte* mit Erlaubnis der Direktion von Dr. *Grossmann* während eines Zeitraumes von 100 Tagen auf seine Brauchbarkeit sorgfältig geprüft. Im Keller der Station zeigte die Wasserverdunstung gegen die dort aufgestellten Thermometer in 14 Tagen ein Minus von $0,02^{\circ}\text{C}$, Schwefelkohlenstoff ein Minus von $0,07^{\circ}\text{C}$. Die an anderen Stellen befindlichen Apparate ergaben während der ganzen Zeit der Beobachtung mit Berichtigung nach dem Luftdruck im Einzelfall Abweichungen für Schwefelkohlenstoff bis zu $0,39^{\circ}$, für Wasser bis zu $0,40^{\circ}$ und für den Stationsthermographen bis zu $0,45^{\circ}$. Im Mittel berechneten sie sich während mehrtägiger Beobachtung im Sommer für den S.-Integrator auf $0,12^{\circ}$, für den W.-Integrator auf $0,32^{\circ}$. Der größte überhaupt in kürzeren Versuchen wahrgenommene Fehler betrug beim Wasser-Integrator $0,65^{\circ}$, beim S.-Integrator $0,67^{\circ}$ und beim Thermographen $0,80^{\circ}$. Letzterer erwies sich demnach jedenfalls nicht überlegen. (Tagebuch der Seewarte.) Den W.-Integrator kann man in die Erde eingraben und zur Bestimmung der Bodentemperatur beliebig lange liegen lassen. Der an sich nicht große Einfluß des Barometerstandes auf die Wasserverdunstung gleicht sich dann meist noch annähernd aus. Schon bei einer 7tägigen Beobachtungsdauer war er gering.

Die Adsorption und das Gesetz ihrer Abnahme mit zunehmender Dicke der adsorbierten Schichten.

(Wien. Akad. Ber. Febr. 1889 u. Wiedem. Ann. 1896, Bd. 58, S. 736—758.)

Die Adsorption erfolgt an der Oberfläche der Anziehungskörper, wie für aufgenommenen Schwefelkohlenstoff schon daraus hervorgeht, daß die dem Eisenoxyd oder der Tonerde anhaftende unsichtbare Dampfschicht sich sofort in dicken Tropfen abscheidet, wenn sie mit ihrer Unterlage in Wasser geworfen wird. Eisenoxyd oder Tonerde benetzen sich dabei mit Wasser, welches den Schwefelkohlenstoff verdrängt. Die stärker adsorbierende Holzkohle zeigt bei selbst viel stärkerer Beladung mit dem Dampf die gleiche Erscheinung nicht, weil das Wasser die Oberfläche der Kohle trocken läßt, sich nicht anlegt und deshalb den Schwefelkohlenstoff auch nicht wegtreibt. Doch wird man wegen der sonstigen Aehnlichkeit in dem bezüglichen Verhalten, besonders mit der Tonerde übereinstimmend, die Adsorption für die Kohle ebenfalls an ihrer Oberfläche suchen. Welche

Bedeutung der unmittelbaren oder der näheren Berührung mit dem Adsorptionskörper zukommt, wird man aus einem der wiederholten Versuche mit stark adsorbierendem Eisenoxyd entnehmen. Eine Probe davon wurde in mehreren Abstufungen mit kleineren und größeren Prozentsätzen von Wasser innig verrieben und zeigte jedesmal eine geringere Aufnahmefähigkeit für Schwefelkohlenstoff. 39 % Wasser ließen sie überhaupt nicht mehr erkennen, obgleich das Oxyd 2 Stunden lang den Dämpfen ausgesetzt wurde. Vorher hatte es dabei in 40 Minuten sein Gewicht um 64 mg vergrößert. Zum Trocknen aufgestellt, nahm das Oxyd mit noch 31 % Wasser, also stellenweise wohl nicht mehr bedeckt, in 6 Stunden wieder einige mg Schwefelkohlenstoff auf. Bei fortgesetzter Einwirkung desselben verlor es das Wasser bis zu 26,9 %. Dieser Rest wurde von neuem in einer Schale andauernd verrieben und bedeckte sich dadurch gleichmäßig mit dem vorhandenen Wasser, so daß in mehreren Stunden kein Schwefelkohlenstoff haften blieb. Nicht das Gewicht des Wassers, sondern völlige Bedeckung des Eisenoxys war die Ursache der Behinderung. Allem Anschein nach ist letztere um so größer, je höher die Bedeckungsschicht geworden ist. Auch Glycerin zeigt ein dem Wasser ähnliches und für das Wesen der Adsorption bedeutsames Verhalten, indem es sie um so mehr abschwächt, in je höherer Schicht es dem Adsorptionskörper aufliegt.

Die Adhäsion der Dämpfe erstreckt sich nicht auf größere Entfernungen, aber sie beschränkt sich auch nicht auf einen einzigen Abstand. Es muß deshalb ein Gesetz geben, durch welches die Stärke der Adhäsion in verschiedenen Entfernungen bestimmt wird. Um es zu finden, muß man die Entfernungen der angezogenen Dampfschichten kennen und ein Maß für die Anziehungsenergie besitzen. Nach dem relativen Dampfdruck, den man leicht auch an adsorbierten Dämpfen beobachtet, soll diejenige Zahl von Wärmeinheiten, um welche die Versuchsflüssigkeit abzukühlen ist, damit ihre Spannung der des abgelagerten Dampfes gleichkommt, als Kraftmaß für seine Anziehung angesehen werden. Es stellt sich dadurch freilich der Uebelstand verschiedener Maße für verschiedene adsorbierte Flüssigkeiten heraus. Da man jedoch gewöhnlich nur die Dämpfe einer Flüssigkeit vergleicht, so hat man dabei mit dem Kraftmaß nicht zu wechseln. Die absoluten Werte für die Entfernungen der Adsorptionsstellen lassen sich nicht angeben, das Verhältnis der aufeinander folgenden Abstände läßt sich jedoch finden. Bei der weiten Grundfläche, auf welcher sich der angezogene Dampf niederschlägt, kann man von der seitlichen Ausdehnung in der nächsten Schicht ganz absehen und die Höhe der Schichten einfach der Gewichtszunahme infolge der Adsorption proportional setzen. Das Höhenverhältnis läßt sich somit durch das Gewichtsverhältnis p_1 der abgelagerten Dämpfe ausdrücken. Setzt man dann $t-t_1$ und $t-t_2$ für die Kalorien der ersten und der späteren Schichten, so erhält man den gesuchten Exponenten x durch die Gleichung

$$\frac{t-t_1}{t-t_2} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^x.$$

Die dynamischen Messungen des Drucks von adsorbiertem Schwefelkohlenstoff ergaben allgemein konstante Resultate. Aus den Reihen auf S. 748 u. 749, Bd. 58 von Wiedem. Ann. gingen als Durchschnitt der Exponenten die Werte 2,36; 1,9 u. 2,2 hervor. Aber bei zu langer Fortsetzung des Versuchs kann zuletzt auch ohne Mitwirkung des Adsorptionskörpers sich noch Schwefelkohlenstoff verdichten, der nachher den Druck erhöht und durch kleine Werte von $t-t_2$ den Exponenten vergrößert. Bei Benzol kam Aehnliches vor, beim Wasser wurde es keinmal bemerkt. Man wird deshalb die Erfahrungen bei der Adsorption des Schwefelkohlenstoffs gewiß beachten, aber es erschien der Einfachheit und Gleichmäßigkeit wegen zweckmäßiger als Unterlage für die Ableitung des Gesetzes die leicht zu wiederholenden Bestimmungen über den Dampfdruck adsorbierten Wasserdampfes ausschließlich zu benutzen.

Ueber die Adsorption von Wasserdampf allein finden sich in den Wiener Ber. von 1889 zunächst 33 Versuche mit Druckmessungen des Wasserdampfes zwischen $27,1^0$ und $57,8^0$ C. Der Mittelwert beträgt 1,77 bei einem Höchstwert von 2,4 und einem niedrigsten von 1,2. Dazu kommen 23 Versuche mit Druckmessungen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur hinzu (Wiedem. Ann. 28, S. 689). Hier beträgt der Mittelwert der Exponenten 1,89, derjenige aller 56 Exponenten aus den zugrunde liegenden Versuchen 1,86 mit zwei niedrigsten Werten 1,2 u. 1,3 und einem höchsten 2,3. Die Beobachtungen ergeben demnach nicht genau, aber doch annähernd den Wert 2, der alle Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Das Leuchten des Phosphors (Pogg. Ann. 141, S. 95—109).

Ueber das Phosphorlicht war viel gestritten. *Berzelius* und nach ihm *Marchand* führten es wenigstens teilweise auf Verdunsten zurück; *Fischer*, *Schrötter* und *Meißner* erklärten es allein durch Oxydation. Demgegenüber bewies M.-E., daß durch bloßes Verdunsten von Phosphor keine Spur von Licht entsteht. In einer mit reinem und unverdünntem Sauerstoff gefüllten Retorte kann man ihn wochenlang ohne irgend eine Lichterscheinung verdunsten lassen und in zunehmender Menge im Sperrwasser nachweisen. War der einhüllende Sauerstoff mit Chlor verunreinigt, so bemerkte man anfängliches Leuchten, das bald aufhörte. Ferner wurde das Verhalten getrennt aufbewahrten Phosphordampfes erforscht. In einem Glaskolben befindlicher Wasserstoff war durch Eisenhydroxydul abgesperrt und dadurch bald von allem Sauerstoff befreit. In denselben wurde ein Stück Phosphor hineingestellt, dessen Dampf sich mit dem Wasserstoff vermischte. Nach der Entfernung des Phosphors ließ sich in dem Wasserstoff keinerlei Licht bemerken, aber jedes hinzugeleitete Bläschen von lufthaltigem Wasserstoff erzeugte beim Aufsteigen eine leuchtende Wolke. Das wiederholte sich bis zum Verschwinden des Phosphordampfes. Also wird das Leuchten dadurch erklärt, daß der Phosphor zunächst verdampft und der entstandene Dampf bei seinem Verbrennen das Licht hervorruft.

Das Aufleben der Frösche aus der Erstarrung.

(Abh. Naturw. Ver. Bremen 1905, S. 283—297.)

Der alte Streit über die Widerstandsfähigkeit niederer Tiere gegen das Einfrieren war bis 1870 unerledigt. Der bekannte Physiologe *Matteucci* behauptete nach seinen zahlreichen Versuchen (E. du Bois-Reymond, Untersuch. üb. tier. Elektr. II. Bd., 2. Abt., S. 32), daß die Frösche trockenes Festfrieren in kalter Luft noch aushalten, daß ihnen aber ein halbstündiger Aufenthalt im Eis oder im Eiswasser bereits tödlich sei. *Du Bois-Reymond* war annähernd derselben Ansicht, nur fand er die Zeit der Erstarrung zu bestimmt hingestellt und hielt eine neue Prüfung der Frage für erforderlich. Nach den vorliegenden Angaben über die früheren Experimente vermutete M.-E., daß das so häufige Mißlingen der Gefrierversuche mit Fröschen darauf beruhe, daß man die Tiere zu unvermittelt aus der vollen Lebensbewegung in die Eisstarre versetzt habe. Er suchte ihre Lebenstätigkeit durch ein- bis zweitägiges Auflegen auf Eiswasser herabzustimmen und konnte sie nun selbst an warmen Sommertagen mit umgebendem Wasser in einer Glasflasche mittels einer Kältemischung zum Einfrieren bringen, ohne ihr Leben zu gefährden.

Das miteingefrorene Thermometer zeigte bis 8° unter Null, und die Frösche blieben 5 bis 14 Stunden in solchen Eisblöcken, ohne daß sich nach dem Lostauen in den folgenden Wochen ein Nachteil für sie herausgestellt hätte. Von anderer Seite wurden die Versuche vielfach mit übereinstimmendem Erfolge wiederholt. Man sah die Tiere nach viel größerer Kälte und nach viel längerer Zeit aus ihrer Erstarrung wieder aufleben. *R. Pictet* erhielt Frösche sogar in einer Kälte von -28°C , Fische bis zu -15°C lebensfähig. Nach dem sehr vorsichtigen Erwärmen und Auftauen erschienen sie ebenso lebhaft beweglich wie vorher. Den langsam vorbereiteten Durchgang durch die Eisstarre können also kaltblütige Tiere zweifellos ertragen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Abhandlungen des Naturwissenschaftlichen Vereins zu Bremen](#)

Jahr/Year: 1913-1914

Band/Volume: [22](#)

Autor(en)/Author(s): Reuber O.

Artikel/Article: [Ergebnisse der wissenschaftlichen Arbeiten von Prof. Dr. W. Müller-Erzbach. 318-335](#)