

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1903. Heft 52.

Ueber physikalisch-chemische Messungen.

Von Kurt Arndt.

Seit einer Reihe von Jahren pflegen viele Chemiker während ihrer Studienzeit sich an einem physikalischen Praktikum zu beteiligen, um die Handhabung feinerer Meßinstrumente unter sachverständiger Leitung zu lernen. Meist werden ihnen in diesem Praktikum zunächst Messungen auferlegt, die garn manchem den weiteren Besuch dieser Übungen verleiden, z. B. die Dicke eines Stückchens Glas auf $\frac{1}{1000}$ mm nach verschiedenen Methoden zu bestimmen, die Dicke eines Drahtes ebenso genau festzustellen und dergleichen. Nicht wenige Chemiker würden mehr Geschmack am physikalischen Arbeiten finden, wenn ihnen gleich interessantere Aufgaben gestellt würden. Ich halte das aber nicht für zweckmäßig, weil genaue physikalische Messungen immer eine Geduldsprobe sind und einen steten Kampf mit Fehlern des Apparates und des Beobachters selber bedeuten; deshalb ist es notwendig, sich an einfachen und billigen Instrumenten für diesen Kampf einzuüben. Wer hierzu nicht die nötige Ausdauer besitzt, wird voraussichtlich schwierigeren Messungen erst recht nicht gewachsen sein. Deshalb kann er natürlich doch ein tüchtiger Chemiker werden, denn das Feld der Chemie ist groß genug, um den verschiedenartigsten Talenten weiten Spielraum zu nutzbringender Tätigkeit zu bieten.

Indes ist durch die physikalische Chemie in die meisten Zweige der Chemie etwas angewandte Physik hineingetragen worden, sodaß das Bedürfnis, spezielle physikalisch-chemische Messungen ausführen zu können, neuerdings viel allgemeiner geworden ist. Diesem Bedürfnisse wird durch die neue Auflage des „Hand- und Hilfsbuches zur Ausführung physikochemischer Messungen“, die von Ostwald in Gemeinschaft mit R. Luther herausgegeben wurde, Rechnung getragen. Gegen die erste Auflage ist der Umfang des Buches fast verdoppelt; in der Zwischenzeit (1893—1902) sind besonders aus dem Ostwaldschen Institut eine große Zahl physikalisch-chemischer Arbeiten hervorgegangen, in denen zahlreiche neue Methoden und Umänderungen von Apparaten

enthalten sind, die nun in dem Ostwaldschen Buche zusammenhängend beschrieben werden.

Da aber, wie ich schon oben erwähnte, nach meiner Erfahrung immer noch bei vielen Chemikern eine Abneigung gegen physikalische Messungen besteht, so möchte ich im folgenden meine schon lange gehegte Absicht ausführen, einen Überblick über die Mannigfaltigkeit der physikalisch-chemischen Arbeitsmethoden zu geben, und dabei gelegentlich meine eigenen Randbemerkungen machen, um so meinen Teil zur Überwindung dieser Abneigung beizutragen.

Eines möchte ich bei dieser Gelegenheit noch besonders betonen, obwohl es eigentlich selbstverständlich ist: Grundlage jeder chemischen Ausbildung bleibt naturgemäß die analytische Chemie, die jeder Chemiker, mag er organischer, anorganisch-technischer oder physikalischer Chemiker sein, nach Möglichkeit beherrschen muß. Auch vor Beginn einer physikalisch-chemischen Untersuchung sind zunächst die verwendeten Chemikalien auf das sorgsamste zu prüfen, da winzige Verunreinigungen großen Einfluß auf die Ergebnisse haben können. Das soll selbstverständlich keine Herabsetzung theoretischer Kenntnisse bedeuten; wie überall, sollen auch hier Theorie und Praxis Hand in Hand gehen.

Früher ist freilich die Theorie arg zu kurz gekommen, sodaß eine Menge Zahlenmaterial, das bei chemischen Untersuchungen nebenbei aufgespeichert wurde, nur bedingten Wert hat. So ist bei vielen Siedepunktsangaben der zur Zeit der Messung herrschende Barometerstand nicht angegeben. Dabei schwankt nicht selten im Laufe eines Tages der Luftdruck um mehr als einen Centimeter, wodurch der Siedepunkt um etwa $\frac{1}{2}^{\circ}$ geändert wird.

Ein anderer Vorwurf, den ich nicht wenigen Chemikern machen muß, ist der, daß sie ihre Thermometer vertrauensvoll benutzen, ohne zu fragen, ob sie richtig anzeigen. Mag ein Thermometer noch so gut sein, es kann sich im Laufe der Zeit verändern, sodaß es unter Umständen um einen Grad oder mehr falsch ist; bei Temperaturen über 100° ist das sogar häufig der Fall. Selbst die aus Jenaer Normalglas gefertigten und von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ge-

prüften Normalthermometer sind nicht unveränderlich, sondern müssen von Zeit zu Zeit nachgeprüft werden. Das hängt mit Umlagerungen im Glase zusammen, die bei den guten, durch längeres Erhitzen auf die Temperatur siedenden Schwefels künstlich „gealterten“ Thermometern nur gering sind, aber doch das Volumen des Quecksilbergefäßes beeinflussen.

Die Nachprüfung des Thermometers kann man leicht selber vornehmen. Zur Kontrolle des Nullpunktes hänge man das Thermometer in einen Trichter, der mit zerstoßenem Eise gefüllt ist, das man mehrfach mit destilliertem Wasser gewaschen hat. Das Thermometer darf nicht fest in das Eis eingesetzt werden, weil sein Gefäß durch die Pressung deformiert würde; ferner muß sein Quecksilberfaden möglichst wenig aus dem Eise hervorragen. Zur Bestimmung des Hundertpunktes setzt man das Thermometer in ein hohes Dampfbad aus Blech, das man am besten fertig kauft; es ist derart eingerickeitet, daß keine Flüssigkeit an das Thermometer spritzen kann und Erwärmung durch Strahlung verhindert ist. Selbstverständlich ist zugleich der Barometerstand abzulesen und aus einer Tabelle der entsprechende Siedepunkt des Wassers zu entnehmen.

Für Temperaturen über 100° können als Fixpunkte die Siedepunkte von Anilin, Naphthalin und Benzophenon dienen. Ostwald gibt für diese Stoffe als Siedepunkte an:

Anilin	184,2° + 0,51 (B - 76)
Naphthalin	218,1° + 0,58 (B - 76)
Benzophenon	306,1° + 0,63 (B - 76);

hierbei bedeutet B den Barometerstand in cm Quecksilber.

Wie groß zwischen den Fixpunkten die Korrekturen des Thermometers sind, kann durch Kalibrieren der Kapillare mittels eines abgetrennten Quecksilberfadens ermittelt werden. Für den Chemiker ist es aber am einfachsten, sich ein Normalthermometer, dessen Korrekturen genau bekannt sind, zu verschaffen und mit diesem die im täglichen Gebrauch befindlichen Thermometer folgendermaßen zu vergleichen. Man befestige das zu prüfende Thermometer mit dem Normalthermometer zusammen durch Gummiringe derart an einem Stabe, daß die Quecksilbergefäß sich in gleicher Höhe befinden, und hänge sie an dem Stabe in ein großes Becherglas mit Wasser ein. Durch eine auf den Boden des Glases reichende Glasröhre führt man aus einem Gebläse (das sich sehr einfach aus einer gläsernen Wasserstrahlpumpe und einer unten tubulierte Woulffschen Flasche herstellen läßt) einen Luftstrom zu, der das Bad durchfährt. Durch Zugabe von

warmem oder kaltem Wasser kann man die Temperatur des Bades ändern.

Dieser kleinen Mühe, seine Thermometer zu eichen, sollte sich jeder unterziehen, der auf einigermaßen genaue Messungen Wert legt.

Mit der Aufgabe, die Temperatur zu messen, ist oft eine andere verbunden, die Temperatur längere Zeit konstant zu halten. Handelt es sich um Arbeiten bei Zimmertemperatur, so kann man sich bei Zentralheizung durch aufmerksames Regulieren der Klappen an den Heizkörpern lediglich helfen; Präzisionsmessungen, bei denen es auf äußerste Konstanz der Temperatur des ganzen Raumes ankommt, wie Pendelbeobachtungen und dergleichen, werden in unterirdischen Gemächern angestellt. Will man die in einem kleinen Raum konstant zu haltende Temperatur zwischen weiten Grenzen wählen, so benutzt man dazu sogenannte Thermostaten von verschiedener Form und Füllung. Luftbäder haben zwar den Vorteil, daß man in ihnen rasch die gewünschte Temperatur erreicht, sind aber gegen Störungen äußerst empfindlich. Seinerzeit hat mir eine Holzkiste als billiger Thermostat brauchbare Dienste geleistet, deren Boden durch ein Eisenblech ersetzt war, während aus dem Bodenbrett ein Zwischenboden gefertigt wurde, auf dem die zu erwärmenden Gefäße, es waren Pyknometer, standen. Oben in den Deckel waren Löcher gebohrt, die zum Einsetzen der mit Thermometer versehenen Pyknometer dienten und mit Watte verstopft wurden. Der Kasten wurde auf einen Dreifuß gestellt und durch eine daruntergestellte kleine Flamme erwärmt. Luftbäder sind auch die für bakteriologische Zwecke benutzten Thermostaten; sie werden in der Form eleganter Metallschränke in den Handel gebracht.

Viel träger sind gegen Temperaturschwankungen Flüssigkeitsbäder. Gewöhnlich benutzt man Wasser; für höhere Temperaturen kann man bis 300° geschmolzenes Paraffin anwenden; eine Schmelze aus Kaliumnatriumnitrat ist bis 600° brauchbar, noch länger geschmolzenes Blei, das aber durch Überleiten eines langsam Leuchtgasstromes vor Oxydation geschützt werden muß.

Um Temperaturunterschiede innerhalb des Bades auszugleichen, werden Rührwerke benutzt. Die Kraft zum Betriebe der Rührer kann durch kleine Wasserturbinen geliefert werden, die freilich unregelmäßig laufen, so oft Hähne an derselben Wasserleitung geöffnet oder geschlossen werden, und gelegentlich auch stehen bleiben. Elektromotoren teilen diesen Fehler nicht; aber ihre zu hohe Umdrehungsgeschwindigkeit muß durch ein

Vorgelege herabgesetzt werden. Einfacher ist eine Windmühle, die beim Ostwaldschen Thermostaten direkt auf die Achse des vierflügeligen Rührers aufgesetzt ist und durch die von einem Bunsenbrenner aufsteigende heiße Luft betrieben wird. Auch das früher erwähnte Röhren durch eingeleitete Luft ist zu empfehlen.

Um den Thermostaten selbsttätig auf die richtige Temperatur einzustellen und auf ihr zu erhalten, ist in das Bad eine Glasschlange eingelegt, die Chlorcalciumlösung enthält und mit einem U-Rohr verbunden ist, das zum Teil von Quecksilber erfüllt ist. Beim Steigen der Temperatur des Bades dehnt sich die Chlorcalciumlösung aus und schiebt das Quecksilber vor sich her; wird die gewünschte Temperatur überschritten, so sperrt das Quecksilber den Zufluß zur Heizflamme. Man kann sich diese Vorrichtung leicht selber herstellen; nur muß man, wie überhaupt bei Glasbläserarbeiten, darauf sehen, daß man möglichst frisch aus der Hütte geliefertes leichtschmelzbares Glas erhält und nicht unnötig dicke Röhren verwendet, deren Bearbeitung schwieriger ist; altes Glas wird vor der Lampe leicht trübe und zerspringt oft trotz aller Sorgfalt. Allgemein bekannt dürfte ferner auch sein, daß sich verschiedene Glassorten nur selten dauerhaft aneinanderschmelzen lassen, da sie fast immer verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten haben.

An Stelle von Chlorcalciumlösung wird zur Füllung der Regulierzvorrichtung auch Petroleum u. s. w. verwendet. Luft als Füllung macht die Regulierung erheblich empfindlicher, aber auch vom Barometerstand unangenehm abhängig.

Die verschiedene Ausdehnung zweier Metalle wird in dem oben erwähnten bakteriologischen Schranken zur Temperaturregelung benutzt; ein aus zwei aufeinandergegeneteten Streifen verschiedener Metalle bestehendes Blech krümmt sich beim Erwärmen, und diese Formänderung regelt den Gaszufluß zur Heizung.

Ein guter Thermostat hält die Temperatur innerhalb $\frac{1}{10}^{\circ}$ lange Zeit konstant, unter Umständen in noch engeren Grenzen.

Um auf $\frac{1}{1000}^{\circ}$ genau abzulesen, gebraucht man nicht notwendig ein Thermometer, das in Bruchteile eines Grades geteilt ist. Ein geübtes Auge muß Zehntel der Entfernung zwischen zwei Teilstrichen mit Sicherheit schätzen können.

Auf $\frac{1}{1000}^{\circ}$ wird die Temperatur bei Gefrierpunktsbestimmungen in Lösungen abgelesen; hierzu dienen die bekannten Beckmannschen Thermometer. Meyer Wildermann in London ist es gelungen, bei seinen

Gefrierpunktsbestimmungen eine Genauigkeit von einigen Zehntausendsteln Grad zu erreichen.

Wenn ein geübtes Auge Zehntel einer Teilung mit Sicherheit schätzen kann, so wird andererseits ein ungeübtes Auge leicht erheblich größere Ablesungsfehler bis zu mehreren Millimetern machen, weil es meist parallaktisch abliest; dieser Fehler fällt besonders ins Gewicht, wenn die Höhe eines Meniskus in einer weiten Röhre abgelesen werden muß, wie beim Quecksilberbarometer und bei Büretten. Um den Fehler zu vermeiden, hält man ein Stückchen Spiegelglas an die Rückwand der Röhre und bringt das Auge in eine solche Höhe, daß das Spiegelbild der Pupille von dem Meniskus halbiert wird. Nach kurzer Zeit weiß man auch ohne dieses Hilfsmittel genau zu beobachten, tut aber gut, sich gelegentlich wieder zu kontrollieren. Ein Kathetometer mit Fernrohr ist nur in seltenen Fällen bei sehr genauen Höhenmessungen nötig.

Solche lange Konstanthaltung der Temperatur, wie sie uns ein guter Thermostat ermöglicht, ist nötig z. B. zur Bestimmung von Umwandlungspunkten. Für viele Umwandlungen, z. B. den Zerfall eines Doppelsalzes, die Wasserabgabe eines krallwasserhaltigen Salzes und den Übergang einer Substanz in eine andere Krallform, hat man eine bestimmte Temperaturgrenze feststellen können, unterhalb deren die Umwandlung in entgegengesetzter Richtung verläuft. Da sich bei der Umwandlung die physikalischen Eigenschaften des Körpers ändern, so kann man daran den Eintritt der Umwandlung erkennen und wird sich in jedem besonderen Falle eine geeignete, genau messbare Eigenschaft des Körpers aussuchen.

Eine solche geeignete Größe ist in vielen Fällen die Änderung des spezifischen Gewichtes und damit des Volumens, die man in einem Dilatometer beobachtet. Dieser Apparat ähnelt einem großen Thermometer. Eine nicht zu geringe Menge der zu untersuchenden Substanz befindet sich in dem Gefäß, das in eine lange, dickwandige Kapillare endigt, deren Eingang durch eine kleine, gestielte Glaskugel vor dem Eintritt fester Teilchen aus dem Gefäß geschützt wird. Das Dilatometer wird luftleer gepumpt und dann mit einer indifferenten Flüssigkeit bis zu passender Höhe gefüllt. Hinter der Kapillare ist eine Millimeterskala angebracht, an der man den Stand des Flüssigkeitsfadens abliest.

Man setzt das Dilatometer in einen Thermostaten, erwärmt sehr langsam und beobachtet von Grad zu Grad das Verhalten

des Flüssigkeitsfadens in der Kapillare. Beimerkst man bei konstant gehaltener Temperatur eine stundenlang andauernde Verschiebung des Fadens, so befindet man sich in der Nähe des Umwandlungspunktes. Die Umwandlung kann sich aber erheblich verzögern, wenn man nicht von der Substanz, die bei der Umwandlung entstehen soll, von Anfang an etwas zusetzt; auch die Füllung mit einer Flüssigkeit, in der die Substanz löslich ist, zeigt sich vorteilhaft.

Als Beispiel diene die von Reicher studierte Umwandlung von rhombischem in monosymmetrischen Schwefel, bei der das spezifische Gewicht sich von 2,07 auf 1,96 verkleinert, also eine nicht unbedeutliche Vergrößerung des Volumens eintritt. Reicher füllte das Gefäß des Dilatometers mit rhombischem Schwefel und einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Terpentin und führte durch Erhitzen einen Teil des Schwefels in die monosymmetrische Form über. Nachdem er durch Vorversuche die ungefähre Lage des Umwandlungspunktes festgestellt hatte, fand er bei den endgültigen Messungen, wenn die Temperatur auf 95,1° gehalten wurde, nach Verlauf von t Minuten folgende Höhe h der Flüssigkeit in der Kapillare:

t	h
5	343,5
30	340,5
55	335,5
65	333

Das Volumen verkleinert sich andauernd; es findet also Umwandlung von monosymmetrischem in rhombischen Schwefel statt.

Bei 96,1° beobachtete er:

t	h
5	342,75
30	354,75
55	360,5
60	361,5

Bei dieser Temperatur vergrößert sich das Volumen; hier geht die Umwandlung in der umgekehrten Richtung von der rhombischen zur monosymmetrischen Form. Die Umwandlungstemperatur liegt also zwischen 95,1° und 96,1°. Als bei dem Mittel beider Temperaturen, 95,6°, ein dritter Versuch angestellt wurde, ergab sich:

t	h
5	368,75
100	368
110	368,75

Diesmal ist die Flüssigkeitssäule stehen geblieben; 95,6° ist also die gesuchte Umwandlungstemperatur, bei der beide Formen des Schwefels miteinander im Gleichgewicht sind und nebeneinander dauernd bestehen können.

Nicht immer ist eine Umwandlung mit einer Volumenänderung verknüpft; so ändert sich beim Zerfall von Glaubersalz in Wasser und Anhydrid das Volumen nicht merklich. Hier ist die Dilatometermethode nicht anwendbar; dagegen lassen sich folgende Eigenschaften zur Bestimmung des Umwandlungspunktes von Glaubersalz verwerten: die Löslichkeit, die Maximaltension des Krystallwassers und das elektrische Potential.

Bei Löslichkeitsmessungen hat es eine gewisse Schwierigkeit, ganz gesättigte Lösungen zu erhalten; man muß das Wasser mit einem Überschuß der zu lösenden Substanz, dem Bodenkörper, längere Zeit kräftig durchrühren oder noch besser in einem Schüttelapparat durchschütteln. Zur Konstanthaltung der Temperatur während des Schüttelns dient der Thermostat. Der endlich gesättigten Lösung entnimmt man zur Analyse eine Probe mit einer Pipette, deren Spitze durch Watte oder feinmaschiges Platinendrahtnetz vor dem Mitreißen fester Teile gesichert wird. Um gleich in der Pipette die entnommene Flüssigkeit zu wägen, hat ihr Landolt eine besondere Form gegeben.

Aus solchen Löslichkeitsbestimmungen fand Löwel für zwei Temperaturen ϑ folgende Löslichkeiten:

ϑ	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
31,84°	40	50,37
32,78°	50,76	49,71

Durch Interpolation ergibt sich aus diesen Zahlen, daß bei 32,65° die Löslichkeit beider Stoffe gleich wird; also ist 32,65° ihr Umwandlungspunkt und nur bei dieser Temperatur können Na₂SO₄ · 10 H₂O und Na₂SO₄ unter gesättigter Natriumsulfatlösung als Bodenkörper nebeneinander bestehen.

Die Maximaltension des Krystallwassers wird bei der Umwandlungstemperatur gleich der Dampftension der gesättigten Lösung des Salzes. Der zu dieser Messung dienende Apparat heißt Differentialtensiometer. Er besteht aus einem aufrechtstehenden, engen U-Rohr, an dessen Enden seitlich zwei Kugeln angeschmolzen sind; das U-Rohr ist teilweise mit Olivenöl gefüllt; in die eine Kugel wird Glaubersalz, das ein wenig verwittert ist, in die andere Kugel angefeuchtetes Glaubersalz gebracht. Auch hier wird das Ganze in einen Thermostaten eingesenkt. Der Höhenunterschied des Öls in den beiden Schenkeln des U-Rohres, das als Differentialmanometer dient, zeigt bei Zimmertemperatur einen Überdruck p der gesättigten Lösung an, der beim Erwärmen geringer wird. Es wurde beobachtet:

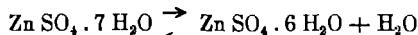
ϑ	p
29°	23,8
30,83°	10,8
32,09°	3,6
32,35°	1,6
32,6°	0
33,05°	0

Also ist bei 32,6° der Dampfdruck des Krystallwassers gleich dem der gesättigten Lösung; unterhalb 32,6° war dieser größer und es würde, wenn der Weg nicht durch das Öl gesperrt wäre, Wasser zum verwitterten Salze hinüberdestilliert sein und es in $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ übergeführt haben; oberhalb 32,6° wird umgekehrt die Tension des Krystallwassers größer, das Glaubersalz zerfällt in gesättigte Lösung und Anhydrid. Dies ist der sogenannte „Schmelzpunkt“ des Glaubersalzes.

Für die an dritter Stelle genannte elektrische Methode, die Umwandlungstemperatur zu bestimmen, dient das sogenannte Umwandlungselement mit metastabiler Phase. Es besteht in seiner einfachsten Form aus 2 Fläschchen, die angefeuchtetes Salz enthalten und durch einen Heber, den mit der Salzlösung getränkte Baumwollfäden erfüllen, leitend verbunden sind. Als Elektroden dienen Platindrähte, die in Quecksilber tauchen. Nachdem man durch Erwärmen den Inhalt des einen Fläschchens in Anhydrid verwandelt hat, mißt man die elektrische Spannung dieser galvanischen Kette bei verschiedenen Temperaturen, einige Grade unter der vermuteten Umwandlungs temperatur beginnend. Bei der Umwandlungs temperatur wird die Spannung Null. Es ergab sich auf diesem dritten Wege 32,8° als Umwandlungspunkt des Glaubersalzes. Aus der Löslichkeit war 32,65° und aus der Tension 32,6° gefunden worden.

Die elektrische Methode läßt eine Abänderung zu, durch die die Gegenwart der unbeständigen Form entbehrlich wird. An ihrer Stelle kann man eine verdünnte Lösung des Salzes gegenschalten und den Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft dieses abgeänderten Elementes bestimmen; am Umwandlungspunkt ändert sich dieser Temperaturkoeffizient plötzlich. Auf diesem vierten Wege wurde für Glaubersalz der Punkt 32,9° gefunden.

Will man entsprechende Messungen am System



anstellen, so nimmt man als Elektroden amalgamierte Zinkstangen; man fand hier 39° als Umwandlungstemperatur.

Das interessanteste Ergebnis derartiger Untersuchungen war in den letzten Jahren

die Messung des Umwandlungspunktes von gewöhnlichem in graues Zinn, der bei + 20° liegt; hier wurde Zinnammoniumchloridlösung als Flüssigkeit für das Dilatometer und das galvanische Element benutzt.

Größere Bedeutung als die Bestimmung von Umwandlungspunkten hat für die Chemie die Bestimmung von Molekulargewichten. Über den bekannten Beckmannschen Apparat zur Gefrierpunktsbestimmung brauche ich hier nicht erst zu sprechen; auch der Siedeapparat, den Beckmann kürzlich noch vervollkommen hat, ist wohl genügend bekannt, da beide Apparate in den meisten Laboratorien in Gebrauch sind. Als Siedeerleichterer benutzt Beckmann jetzt kleine Tetraeder aus Platinblech.

Eine andere Methode der Molekulargewichtsbestimmung, nämlich die Erniedrigung zu messen, die der Dampfdruck des Lösungsmittels durch die gelöste Substanz erleidet, ist weniger bekannt. Da man diese Dampfdruckerniedrigung direkt nur schwer mit einiger Genauigkeit messen kann, so leitet man ein indifferentes Gas durch die Lösung und bestimmt, wieviel Lösungsmittel von diesem Gasstrom aufgenommen wird; die Löslichkeit einer Flüssigkeit in einem Gase ist nämlich proportional ihrem Dampfdruck. Dieser Satz ist nur eine besondere Form des allgemeineren Satzes, daß in einem Gasgemisch die Konzentration eines Gases seinem Partialdruck proportional ist. Die Bestimmung wird in der Weise ausgeführt, daß man einen langsamen Strom von Wasserstoff oder Knallgas durch zwei Kaliapparate mit der Lösung und dann durch zwei mit dem reinen Lösungsmittel gefüllte Kaliapparate hindurchleitet. Zur Kontrolle kann man schließlich das verdampfte Lösungsmittel dem Gasstrom durch einen Absorptionsapparat wieder entziehen, dessen Gewichtszunahme gleich der Summe der Gewichtsverluste der 4 Kaliapparate sein muß.

Nach Einführung einiger Korrekturen wird aus dem Verhältnis des Gewichtsverlustes der beiden Kaliapparate, die mit dem reinen Lösungsmittel gefüllt sind, zu dem gesamten Gewichtsverluste der 4 Apparate die relative Dampfdruckerniedrigung abgeleitet werden, die durch die gelöste Substanz verursacht wird. Diese relative Dampfdruckerniedrigung ist gleich dem Quotienten

Mole gelöster Substanz

Mole Lösungsmittel + Mole gelöster Substanz¹,
worin „Mol“ die von Ostwald eingeführte Abkürzung für Grammmolekül ist.

Einen recht gleichmäßigen Gasstrom liefert für diesen Zweck die elektrolytische Zer-

setzung des Wassers durch einen konstanten elektrischen Strom.

Eine andere und zwar neuerdings häufiger angewandte Methode zur Ermittlung des Molekulargewichtes einer gelösten Substanz beruht auf der Verteilung der Substanz auf zwei Flüssigkeiten, die in einander nur in beschränktem Maße löslich sind, z. B. auf Wasser und Äther. Ist der molekulare Zustand der Substanz in beiden Lösungsmitteln der gleiche, so ist der Teilungskoeffizient unabhängig von der absoluten Konzentration der Lösungen. Man schüttete z. B. eine wäßrige Lösung von Bernsteinsäure mit Äther, in den ein Teil der Bernsteinsäure übergeht, und bestimme, wie groß nun die Konzentration der Bernsteinsäure im Wasser (c_1) und im Äther (c_2) ist; dann wiederholt man den Versuch mit wäßrigen Lösungen von verschiedener Konzentration. Es ergab sich bei 3 solchen Versuchen:

c_1	c_2	$\frac{c_1}{c_2}$
0,024	0,0046	5,2
0,070	0,013	5,4
0,121	0,022	5,4

Wie man sieht, ist der Verteilungskoeffizient $c_1 : c_2$ ziemlich konstant.

Schüttelt man verdünnte Essigsäure mit Benzol, so werden, wenn c_1 wieder die Konzentration im Wasser und c_2 im Benzol bedeutet, folgende Zahlen gefunden:

c_1	c_2	$\frac{c_1}{c_2}$	$\frac{c_1^2}{c_2}$
0,245	0,043	5,7	1,4
0,314	0,071	4,4	1,39
0,375	0,094	4,0	1,49

Der Verteilungskoeffizient $c_1 : c_2$ ändert sich hier beträchtlich mit der Konzentration; das zeigt an, daß Essigsäure in Wasser und Benzol nicht das gleiche Molekulargewicht besitzt. Dagegen ist der Quotient $\frac{c_1^2}{c_2}$ leidlich konstant; dies stimmt mit der Annahme überein, daß Essigsäure in Benzol zum größten Teil aus Doppelmolekülen $(C_2H_4O_2)_2$ besteht, wie sich auch aus der Gefrierpunktsbestimmung ergibt.

Ein anderes Gebiet der physikalischen Chemie, dem sich in den letzten Jahren das allgemeine Interesse zugewandt hat, ist das Studium der Geschwindigkeit, mit der chemische Prozesse verlaufen, und die Untersuchung der Gleichgewichte, die sich bei umkehrbaren Prozessen schließlich einstellen. Dieses Gebiet der physikalischen Chemie bezeichnet man insbesondere mit dem Namen chemische Dynamik.

Die Zahl der Reaktionen, deren Geschwindigkeit gemessen wurde, ist beschränkt,

weil meist die Geschwindigkeit zu groß ist, sodaß auch bei Abkühlung und starker Verdünnung keine brauchbaren Beobachtungen gewonnen werden können.

Die Theorie fordert, daß die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot A^m \cdot B^n \dots$$

sei, worin x die Konzentration des durch die Reaktion gebildeten Stoffes, $\frac{dx}{dt}$ die Zunahme seiner Konzentration in der Zeiteinheit ist und m , n u. s. w. die Anzahl der Moleküle der Stoffe A, B u. s. w. bedeuten, die an der Bildung eines Moleküles des entstandenen Stoffes beteiligt sind.

Der erste Stoff, an dem solche dynamischen Untersuchungen angestellt worden sind, ist der Rohrzucker, dessen Inversionsgeschwindigkeit von Ludwig Wilhelm 1850 mit dem Polarisationsapparat bestimmt wurde.

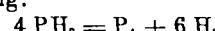
Ein anderes Beispiel bietet die bekannte Verseifung der Ester; hier wird der Fortgang der Reaktion durch Titrieren herausgenommener Proben verfolgt.

Die Geschwindigkeit, mit der sich Jodwasserstoff zersetzt, wurde gemessen, indem man mit dem Gase gefüllte Glaskugeln im Dampfe siedenden Schwefels bei 448° verschieden lange Zeit erhielt, dann rasch abkühlte und ihren Inhalt analysierte.

Ändert sich bei Reaktionen zwischen Gasen das Volumen des Gasgemisches durch die Reaktion bez. bei konstant gehaltenem Volumen der Gasdruck, so wird man zweckmäßig dessen Änderung benutzen, um den Verlauf der Reaktion zu messen. Man schließt das Gasgemisch in ein weites Glasgefäß ein, das mit einem Manometer in Verbindung steht, hält während der Reaktion durch Verstellen eines Quecksilbergefäßes das Volumen des Gases konstant und liest am Manometer seinen Druck ab.

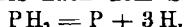
Der einfachste Fall einer solchen mit Volumenänderung verbundenen Reaktion ist die Zersetzung des Arsenwasserstoffes in Arsen und Wasserstoff. Ihre Geschwindigkeit ist einfach der Konzentration des Arsenwasserstoffes proportional.

Bei der Zersetzung des Phosphorwasserstoffes könnte man annehmen, daß sie gemäß der Gleichung:



verläuft, weil der Phosphordampf aus vieratomigen Molekülen besteht; die Geschwindigkeit würde also der vierten Potenz der Phosphorwasserstoffkonzentration proportional sein. Das steht aber mit den experimentellen Messungen im Widerspruch, nach

denen die Geschwindigkeit mit der ersten Potenz dieser Konzentration abnimmt. Demzufolge verläuft die Zersetzung des Phosphorwasserstoffes nach dem Schema:



Jedes Molekül Phosphorwasserstoff zersetzt sich also für sich und erst dann treten die freien Atome zu P₄ und H₂ zusammen.

Es ist ein allgemeines Ergebnis derartiger Studien, daß die Reaktionen selten mehr als trimolekular sind und daß sie sich meist erheblich einfacher zu vollziehen pflegen, als die oft verwickelten chemischen Gleichungen angeben.

Leider sind bei diesen in ihren theoretischen Folgerungen höchst interessanten Untersuchungen der Reaktionsgeschwindigkeit viele Schwierigkeiten praktischer Natur zu überwinden.

Daß diese Schwierigkeiten bei Reaktionen zwischen festen Körpern und Flüssigkeiten, wie z. B. bei der Auflösung von Marmor in Säuren, sehr groß sind, kann nicht befremden, da die Oberfläche des festen Körpers ungleichmäßig angegriffen wird und an ihr trotz allen Röhrens eine konzentriertere Lösung sich bildet, sodaß schwer berechenbare Diffusionserscheinungen eintreten.

Auch bei Reaktionen von Gasen an der Oberfläche von festen Körpern, z. B. bei der Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff zu SO₃, unter dem Einfluß von erhitztem Platinschwamm, findet Diffusion statt, weil das Schwefeltrioxyd an dem Platin entsteht und von dort sich allmählich in den Gasraum verteilt. Berechnet man ohne Berücksichtigung dieser Erscheinung die Reaktion so, als wenn sie gleichmäßig im ganzen Gasraume vor sich ginge, so sind die Formeln zwar einfacher, stimmen aber mit dem experimentellen Befunde nicht überein, wie verschiedene in dem letzten Jahre erschienene Abhandlungen zeigen.

Bei Reaktionen in Flüssigkeiten fallen diese Schwierigkeiten im wesentlichen fort; nicht selten aber scheint ein gewisser Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktion vorhanden zu sein, auch wenn es eine chemische Einwirkung allein Vermuten nach nicht ausübt. Landolt sucht sich diesen eigentümlichen Einfluß in folgender Weise zu erklären:

„Es ist denkbar, daß, wenn zwischen die Moleküle einer aktiven Substanz andere Moleküle treten, dadurch eine gewisse Modifikation in der Struktur der ersten hervorgebracht wird und zwar in der Weise, daß an jedem Molekül der gegenseitige Abstand der Atome, ihre Anordnung im Raume, sowie die Art der Atombewegungen sich ändert¹⁾.“

Menschutkin glaubt an eine Kontaktwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz.

Gasförmige Systeme pflegen den Gesetzen der Theorie am besten zu folgen; aber gerade bei ihnen machen sich Störungen des regelmäßigen Verlaufes der Reaktion in unangenehmster Weise geltend.

Auf solchen Störungen mag es beruhen, daß die Messungen der Umwandlungsgeschwindigkeit von feuchtem und von trockenem Knallgas, wie der Geschwindigkeit, mit der sich Cyansäure und Oxy-methylen polymerisieren, Zahlenwerte ergaben, die sich keiner der zu erwartenden Gleichungen fügten. Als Ursache des Mißerfolges könnte die Änderung des Mittels, in dem der Vorgang sich abspielt, in Frage kommen; so ist bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff das Mittel zu Anfang Knallgas, am Ende der entstandene Wasserdampf.

Rätselhafter ist der Einfluß der Gefäßwände. Als die Polymerisation der Cyansäure gleichzeitig in einer gläsernen Schlange und in einem kugelförmigen Glasgefäß vorgenommen wurde, die gleichen Inhalt besaßen, deren Wandflächen sich aber wie 6 : 1 verhielten, war das Verhältnis der Geschwindigkeiten in Schlange und Kugel wie 1,33 : 1. Durch andere Versuche wurde festgestellt, daß das Cyamelid, das sich bei dieser Polymerisation auf den Wänden ablagert, die Reaktion erheblich beschleunigt.

Bei der Wasserdampfbildung aus Knallgas war ein noch größerer Einfluß des Glases zu bemerken. Als ein Gefäß zum zweiten Male mit neuer Knallgasfüllung zu der Messung benutzt wurde, war die Reaktionsgeschwindigkeit auf $\frac{1}{6}$ des vorher erhaltenen Betrages gesunken. Grund dieses großen Unterschiedes könnte sein, daß die entstandenen Wasserdämpfe bei der stundenlang herrschenden hohen Temperatur (448°) das Glas ein wenig angegriffen haben und daß diese kaum sichtbare Veränderung so bedeutenden Einfluß hat.

Bei anderen Versuchen fand Viktor Meyer, daß die oberflächliche Entglasung auch eine Beschleunigung der Reaktion veranlassen kann. Als er die Innenfläche der Gefäße von vornherein durch Ätzen rau machte, konnte er trotzdem keine untereinander übereinstimmenden Zahlen erhalten. Ebensowenig half Versilbern oder Ausschluß von Licht; immer erhielt er regellos oft

¹⁾ Das Zitat ist den „Studien zur chemischen Dynamik“ von van't Hoff und Cohen entnommen, die mir auch in anderer Hinsicht wertvolles Material boten.

innerhalb weitester Grenzen schwankende Werte, trotzdem er absolut reines elektrolytisches Knallgas benutzte und äußerste Sorgfalt auf die Reinigung der Glasgefäße verwandte.

Auf ähnlichen störenden Wirkungen beruht wohl auch eine andere merkwürdige Erscheinung, die oft beobachtet wird, nämlich daß die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn der Reaktion zu einem Maximum rasch ansteigt. Bunsen und Roscoe beobachteten diese Erscheinung zuerst bei der Vereinigung von Chlor und Wasserstoff und führten für sie den Namen „chemische Induktion“ ein; Berthelot fand sie bei der Esterbildung und erklärte sie sich aus einer gewissen Trägheit der reagierenden Stoffe, die erst überwunden werden müsse. Van 't Hoff wies aber an einigen Beispielen nach, daß es sich um Nebenwirkungen handele, wie z. B. den schon erwähnten beschleunigenden Einfluß, den das durch die Reaktion entstehende Cyamelid auf die Polymerisation der Cyansäure ausübt.

Abschwächen kann man die Störungen dadurch, daß man ein indifferentes Gas zusmischt, das eine schützende Schicht an den Gefäßwänden bildet, oder diese mit einer dickflüssigen und wenig flüchtigen Substanz, z. B. Valvolin, befeuchtet.

Was den Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit anlangt, so ist als eine merkwürdige Regelmäßigkeit zu erwähnen, daß in den meisten Fällen die Steigerung der Temperatur um 10° die Geschwindigkeit verdoppelt bis verdreifacht.

Ebenso wichtig wie das Studium der Reaktionsgeschwindigkeiten ist die Bestimmung der Gleichgewichte, die am Ende von umkehrbaren Reaktionen eintreten.

In qualitativer Hinsicht wird über Gleichgewichte in Systemen und über die Bedingungen ihrer Existenz durch die Phasenlehre Auskunft gegeben, die mit Hilfe graphischer Darstellungen auch die Verhältnisse verwickelter Systeme klar legt. Zur Einführung in die Phasenlehre empfehle ich den schönen Vortrag, den van 't Hoff in der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehalten und in den Berichten dieser Gesellschaft veröffentlicht hat (35, 1903, S. 4252).

Die quantitative Seite der Gleichgewichte wird durch das Massenwirkungsgesetz gegeben, das Guldberg und Waage aufstellen; es besagt bekanntlich, daß bei umkehrbaren Reaktionen das schließlich sich einstellende Gleichgewicht durch die Konzentrationen derart bestimmt wird, daß z. B. für die umkehrbare Reaktion:



die Gleichung gilt:

$$\frac{C_H \cdot C_J}{C^* H J} = \text{konstans.}$$

Bei der experimentellen Prüfung dieser Gleichung ergaben sich zunächst erhebliche Schwierigkeiten, ähnlich wie bei der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit. Eine erste Arbeit von Bodenstein über den Jodwasserstoff wurde durch den Einfluß, den das Glas der Gefäße ausübte, derart beeinträchtigt, daß Bodenstein die ganze Untersuchung später noch einmal wiederholte und nun Übereinstimmung mit der Theorie fand.

Was die rechnerische Verarbeitung der Beobachtungsergebnisse anlangt, so erfüllen die vielen Formeln in physikalisch-chemischen Untersuchungen gar manchen Chemiker mit gelindem Grausen. Meist ist aber die Sache nicht so schwer verständlich, wie sie beim ersten Blicke scheint. Die physikalische Chemie kommt im allgemeinen mit bescheidenen mathematischen Hilfsmitteln aus; aber eine gründliche Kenntnis des Teiles der theoretischen Physik, den man mit Thermodynamik bezeichnet, ist die unumgängliche Vorbedingung für tieferes Verständnis physikalisch-chemischer Forschungen.

Jedem, der diesen höchst lohnenden Weg gehen will, möchte ich das ausgezeichnete kleine Lehrbuch von Planck „Vorlesungen über Thermodynamik“ auf das wärmste empfohlen.

Die konsequente Anwendung der Thermodynamik auf chemische Probleme hat eine Fülle der wichtigsten Ergebnisse gezeitigt. Ihr verdanken wir die Theorie der verdünnten Lösungen, die uns den rechnerischen Zusammenhang zwischen osmotischem Druck, Dampfspannung, Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung erkennen läßt und die empirischen Koeffizienten von Raoult aus der Schmelzwärme der Lösungsmittel berechnen lehrt.

In allen diesen Fällen handelt es sich um die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie, der sich wie wenige Sätze der Physik in unerschöpflichem Maße fruchtbar erweist. In dem man in einem passend gewählten umkehrbaren Kreisprozeß Energie dadurch gewinnt, daß eine bestimmte Wärmemenge ein gewisses Temperaturintervall zurücklegt, und in der zweiten Hälfte des Kreisprozesses diese Energie zur Leistung einer osmotischen Arbeit benutzt, die man nach den Gasgesetzen genau berechnen kann, leitet man aus der so gewonnenen Gleichung bei bekannter osmotischer Arbeit und Wärmemenge die Temperaturdifferenz oder, wenn diese experi-

mentell bestimmt ist, umgekehrt aus ihr und der osmotischen Arbeit die unbekannte Wärmemenge ab, die bei der für den betreffenden Kreisprozeß gewählten Zustandsänderung umgesetzt wird.

So berechnete van 't Hoff aus der von Raoult gefundenen molekularen Gefrierpunktserniedrigung in Nitrobenzol die bis dahin unbekannte Schmelzwärme des Nitrobenzols zu 22 Kalorien; auf Veranlassung von van 't Hoff bestimmte Pettersson direkt diese Schmelzwärme und fand sie zu 22,3 Kalorien.

In ähnlicher Weise läßt sich die Mehrarbeit berechnen, die bei Prozessen, die mit Volumenvergrößerung verbunden sind, geleistet werden muß, wenn man den äußeren Druck erhöht. So fand man, daß der Schmelzpunkt des Eises durch 1 Atmosphäre Überdruck um $0,0073^{\circ}$ erniedrigt wird, während die experimentelle Bestimmung $0,0074^{\circ}$ ergab.

Ferner wird in der entsprechenden Weise aus der Reaktionswärme berechnet, wie sich die Gleichgewichtskonstante einer umkehrbaren Reaktion mit der Temperatur ändert, und so weiter.

Mehr Aufsehen aber als diese hervorragenden theoretischen Ergebnisse der Thermodynamik haben die Anwendungen der vielberufenen Ionentheorie erregt. Wegen ihrer Bequemlichkeit hat man die Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Lösungen in der Chemie möglichst vielseitig zu verwerten gesucht. Über die Technik dieser Messungen gibt die treffliche Monographie von Kohlrausch und Holborn „Leitvermögen der Elektrolyte“ ausführliche Auskunft.

Als Anwendung in der analytischen Chemie ist zunächst die Ostwaldsche Regel zur Bestimmung der Basizität von Säuren zu nennen. Erfahrungsgemäß nimmt nämlich beim Verdünnen der Lösung von $\frac{1}{20}$ Normalität auf $\frac{1}{1024}$ Normalität für Salze einbasischer Säuren die Äquivalentleitfähigkeit um etwa 12 Einheiten zu, während sie für Salze zweibasischer Säuren um 20—25 Einheiten, für solche dreibasischer um etwa 30 Einheiten steigt u. s. w.

Des weiteren kann man die erhebliche Änderung, die das Leitvermögen einer alkalischen Lösung beim Neutralisieren zeigt, sobald der Neutralisationspunkt überschritten ist, als interessanten Indikator beim Titrieren anwenden. Fügt man ähnlich zu einer Kaliumchromatlösung allmählich Salzsäure, so sinkt trotz des Säurezusatzes die Leitfähigkeit der Lösung, bis sämtliches Chromat in Bichromat übergeführt ist; dann aber ver-

größert weiterer Säurezusatz die Leitfähigkeit erheblich. Zu diesem Versuche benutzt man am bequemsten nicht die verbreitete Arrheniussche Form des Meßgefäßes, sondern kleine Tauchelektroden.

Zur Bestimmung der Löslichkeit sehr schwer löslicher Salze, wie Chlorsilber, die direkt nicht bestimmbar ist, hat sich die Leitfähigkeitsmessung nützlich erwiesen, indem man indirekt aus den Ionenbeweglichkeiten die Leitfähigkeit von Chlorsilberlösungen in bestimmter Konzentration berechnete und nun umgekehrt aus der tatsächlich gefundenen Leitfähigkeit gesättigter Chlorsilberlösung (nach Abzug der Leitfähigkeit des zur Lösung benutzten sehr reinen Wassers) auf den Gehalt der Lösung schloß. Man berechnete so, daß im Liter Wasser bei 18° sich 1,46 mg Chlorsilber lösen.

Dann ist endlich eine Methode zur quantitativen Analyse eines Gemisches von Kalium- und Rubidiumsalzen zu erwähnen; H. Erdmann bestimmte die Leitfähigkeiten von Lösungen, die bekannte Mengen von Kaliumsalz und Rubidiumsalz in wechselndem Verhältnis enthielten, und konnte nun aus der Leitfähigkeit eines unbekannten Gemisches dessen quantitative Zusammensetzung berechnen.

Weitere Methoden möge man in den Spezialwerken nachlesen, von denen das dickeleibige Handbuch der allgemeinen Chemie von Ostwald erschöpfende Auskunft gibt; leider verzögert sich die Vollendung dieses reichhaltigen Werkes.

Zum Schlusse dieser Besprechung möchte ich noch eine Klage vorbringen, die eine alltägliche physikalisch-chemische Arbeit angeht, nämlich über das zeitraubende Verfahren, das viele Chemiker beim Wägen einschlagen, indem sie die Bruchteile eines Milligramms durch Hin und herschieben des Reiters zwischen den Milligrammstrichen des Reiterlineals zu ermitteln suchen. Einfacher ist es, den Reiter nur auf den nächsten Milligrammstrich zu setzen und die Zehntel aus Schwingungsbeobachtungen zu schätzen. Dazu gehört die Kenntnis des Schwingungsmittelpunktes und ferner der Empfindlichkeit der Wage, das heißt, um wieviel Teilstriche der Skala der Zeiger mehr nach einer Seite ausschlägt, wenn auf der anderen Seite 1 mg Mehrbelastung vorhanden ist. Ist z. B. die Empfindlichkeit 5 Skalenteile, so bedeutet ein Mehrausschlag von 3 Skalenteilen nach rechts, daß zu den rechts befindlichen Gewichten noch 0,6 mg hinzugezählt werden müssen. Es genügt, zwei Ausschläge des

Zeigers nach der einen Seite und einen Ausschlag nach der anderen Seite zu beobachten. Bei den gewöhnlichen chemischen Wägungen ist übrigens die genaue Kenntnis des Schwingungsmittelpunktes nicht nötig; man kann ihm bei kurz aufeinander folgenden Wägungen, bei denen es nur auf die Differenz ankommt, als mit dem Mittelpunkte der Skala zusammenfallend annehmen, weil in den Unterschied der Gewichte z. B. eines leer und dann mit Substanz gewogenen Platinriegels der etwa durch diese Annahme gemachte Fehler nicht eingeht.

Die langweilige vollständige Ausgleichung der Belastungen beider Wagearme ist durchaus nicht genauer als die eben beschriebene Schwingungsmethode, die in physikalischen Laboratorien ausschließlich geübt wird, weil sich zwischen zwei Arretierungen gewöhnlich der Schwingungsmittelpunkt (auch Nullpunkt genannt) ein wenig ändert. Ferner wird durch das seltener Arretieren die Wage geschont, deren sorgsamste Behandlung ja für jeden, der genaue Wägungen machen will, von der höchsten Wichtigkeit ist oder doch wenigstens sein sollte.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Klasse: Patentanmeldungen.

- 89 c. Sch. 18335. **Diffusionsverfahren.** Hermann Schulze, Bernburg. 12. 2. 02.
 21 h. A. 9542. **Elektrische Öfen,** Verfahren bei — zum Reduzieren metallischer Verbindungen einen den Glühkern des elektrischen Ofens vor dem Einfluß der Beschickung schützenden, nicht angreifbaren Carbidüberzug herzustellen. Edward Goodrich Acheson, Niagara Falls, V. St. A. 9. 12. 02.
 21 b. W. 19040. **Elektrodenmasse,** Herstellung einer porösen, harten, in Alkalien unlöslichen — aus Metalloxyden. Gustav Adolph Wedekind, Hamburg. 18. 4. 02.
 21 b. W. 20676. **Elektrodenmasse,** Herstellung einer porösen, harten, in Alkalien unlöslichen — aus Metalloxyden oder Metallpulvern unter Zumischung von Metallchloriden; Zus. z. Anm. W. 19040. Gustav Adolph Wedekind, Hamburg. 21. 3. 03.
 29 b. H. 29215. **Füden,** Erzeugung künstlicher — von besonderem Glanz. Dr. Rudolf Hömberg, Charlottenburg. 6. 11. 02.
 22 h. A. 8535. **Harz, Entfärben;** Zus. z. P. 142459. Fritz Arleder, Hamburg. 3. 1. 01.
 38 h. R. 16945. **Holz, Konservieren.** Guido Rüters, Wien. 21. 7. 02.
 22 e. B. 32333. **Indigo,** Darstellung von Bromderivaten der Homologen des —. Badische Anilin- und Soda-fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 9. 8. 02.
 26 d. H. 31478. **Kolonnenwäscher;** Zus. z. Anm. H. 29153. Eustace W. Hopkins, Berlin. 21. 1. 03.
 12 i. N. 5724. **Kontaktprozesse,** Verfahren zur Durchführung von —, insbesondere zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. H. II. Niedenführ, Halensee b. Berlin. 17. 6. 01.
 80 b. S. 16793. **Kunststeine,** Herstellung von — o. dgl. Adolphe Seigle, Lyon-Monplaisir. 8. 8. 02.
 26 a. St. 8073. **Leuchtgas,** Erzeugung von — in mit Nebenräumen ausgestatteten Retorten. Georg Steinicke, Berlin. 25. 2. 03.
 22 a. B. 34579. **Monoazofarbstoffe,** Darstellung eines beim Nachchromieren blau werdenden —. Badische Anilin- und Soda-fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 8. 6. 03.
 22 d. A. 9726. **Schwefelfarbstoffe,** Darstellung gelber —. Akt.-G. für Anilinfabrikation, Berlin. 11. 2. 03.
 12 i. T. 8992. **Schwefelkohlenstoff,** Darstellung von — im elektrischen Ofen. Edward Randolph Taylor, Penn-Jan, V. St. A. 9. 12. 01.
 10 c. F. 16976. **Torf,** Verfahren und Vorrichtung zur Entwässerung von — durch gleichzeitige Anwendung von Elektroosmose und Druck. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 25. 11. 02.
 29 a. G. 17974. **Torffasern,** Vorrichtung zur Gewinnung von — aus einer Torfmasse. Dietrich Garnholz, Oldenburg, u. G. Kettler, Osterburg bei Oldenburg. 5. 2. 03.

Klasse:

- 82 a. P. 15215. **Vakuumtrockentrommel.** Emil Paßburg, Berlin. 27. 8. 03.
 80 b. M. 22563. **Zement, Herstellung.** Karl Müller, Lüneburg. 1. 12. 02.
 40 a. A. 8806. **Zinkerze,** Verarbeitung von Blei und Silber enthaltenden — durch Reduktion des Blei- und Silbergehaltes unter Verschlackung des Zinkgehaltes. John Armstrong, London. 25. 3. 02.
 21 b. P. 14885. **Zink-Kohle-Element** mit einer Flüssigkeit. Henri Piqueur, Brüssel. 9. 1. 03.
 40 a. K. 25011. **Zinklauge,** Herstellung einer — aus Zinkerzen. Dr. Karl Kaiser, Berlin. 31. 3. 03.
 40 a. K. 25919. **Zinklauge,** Herstellung einer — aus Zinkerzen; Zus. z. Anm. K. 25011. Dr. Karl Kaiser, Berlin. 8. 9. 03.
 40 a. E. 8575. **Zinkoxyd,** Darstellung von — durch Auslaugen von gerösteten Zinkerzen oder anderen zink-haltigen Massen mittels saurer Alkalisulfatlösungen und Auffällen des Zinks aus den erhaltenen Laugen mittels Ammoniak. Francis Ellershausen u. Richard Walsingham Western, London. 30. 7. 02.

Eingetragene Warenzeichen.

- 20 b. 64506. **Corisolvol** für Präparate zum Fetten von Leder. Dr. A. Schmitz, Heerdt a. Rh. A. 1. 10. 03. E. 16. 11. 03.
 13. 64696. **Guminol** für Lacke, Lackfarben und Lackextrakte. C. Gündel, Löbtau-Dresden. A. 30. 4. 03. E. 25. 11. 03.
 2. 64575. **Leberol** für Arzneimittel für Menschen. Chemisches Institut, Berlin. A. 16. 10. 03. E. 20. 11. 03.
 13. 64304. **Lithosot** für Lacke. A. F. Malchow, Leopoldshaller Dachpappen, Holzlement und Tectolith-Fabrik, Leopoldshall. A. 28. 9. 03. E. 6. 11. 03.
 20 b. 64538. **Lubrifin** für Schmiermittel. Vereinigte Benzinfabriken G. m. b. H., Bremen. A. 25. 5. 03. E. 17. 11. 03.
 2. 64686. **Lysargin** für ein für Injektionen geeignetes lösliches Silbereiweißpräparat. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. A. 21. 3. 03. E. 25. 11. 03.
 26 e. 64361. **Ostatin** für ein phosphorsaure Salze, Fette, Eiweiß und Kohlehydrate enthaltendes Nahrungsmittel. Dr. E. Roth, Straßburg i. Els. A. 27. 8. 03. E. 9. 11. 03.
 2. 64367. **Raphanose** für ein Heilmittel gegen Gallensteine. J. Buz, Berlin. A. 22. 4. 03. E. 10. 11. 03.
 7. 64732. **Rhadonit** für Isoliermaterialien. A. Bültmann, Dresden-A. A. 24. 7. 03. E. 26. 11. 03.
 2. 64434. **Thymidol** für pharmazeutische Präparate und pharmazeutische Chemikalien. Hesse & Goldstaub, Hamburg. A. 5. 10. 03. E. 20. 11. 03.
 2. 64433. **Trasulfan** für pharmazeutische Präparate. Reichold & Co., Binningen b. Basel. A. 14. 9. 03. E. 12. 11. 03.