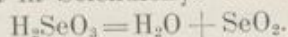
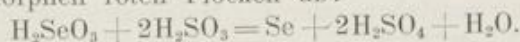


ist sie eine feste kristallinische Masse, die man entweder durch Auflösen von Selendioxyd in Wasser und Eindampfen der Lösung oder durch Oxydation von Selen durch Salpetersäure gewinnt. Beim Erhitzen zerfällt sie leicht in Selendioxyd und Wasser:



Das Selen besitzt eine viel geringere Affinität zum Sauerstoff als der Schwefel. Während sich die schweflige Säure leicht durch Aufnahme von Sauerstoff zu Schwefelsäure oxydiert, gibt die selenige Säure leicht ihren Sauerstoff zur Oxydation anderer Substanzen ab. Wirken daher selenige Säure und schweflige Säure aufeinander ein, so wird die selenige Säure unter Abscheidung von elementarem Selen reduziert, die schweflige Säure oxydiert. Das Selen scheidet sich hierbei in amorphen roten Flocken ab:

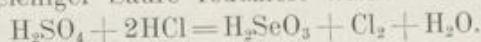


Diese Reaktion dient zum Nachweis der selenigen Säure in der Schwefelsäure (S. 138). Während daher die schweflige Säure im allgemeinen als ein Reduktionsmittel wirkt, hat die selenige Säure den Charakter eines Oxydationsmittels. Auch organische Substanzen, wie Staub, vermögen die selenige Säure und andere Selenverbindungen leicht zu reduzieren und dadurch dunkel zu färben.

Selensäure, H_2SeO_4 . Ein dem Schwefeltrioxyd entsprechendes Selentrioxyd, SeO_3 , ist nicht bekannt, wohl aber das der Schwefelsäure analog zusammengesetzte Hydrat dieser Verbindung, H_2SeO_4 , Selensäure, die durch Einwirkung kräftiger Oxydationsmittel auf Selen oder selenige Säure, am besten durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von seleniger Säure entsteht:



Diese Reaktion ist umkehrbar, da die Selensäure beim Erhitzen mit Salzsäure zu seleniger Säure reduziert wird:



Die Selensäure bildet eine weiße, kristallinische Masse, die bei 58° schmilzt, sich in Wasser sehr leicht löst und ihren Sauerstoff leicht zur Oxydation anderer Substanzen abgibt. Ihr Barium- und Bleisalz, BaSeO_4 und PbSeO_4 , sind, wie die der Schwefelsäure, in Wasser und Säuren unlöslich.

Mit Chlor bildet das Selen zwei Verbindungen, Se_2Cl_2 , Selenchlorür, und SeCl_4 , Selentetrachlorid. Entsprechende Verbindungen bildet es auch mit Brom und Jod. Selenchlorür ist eine dunkelrote Flüssigkeit, Selentetrachlorid ein fester, weißer, leicht flüchtiger Körper. Beide entstehen durch direkte Vereinigung von Selen mit Chlor.

Tellur, Te.

Atomgewicht 127,5.

Das Tellur kommt nur in geringen Mengen in einigen Golderzen und auch in Verbindung mit Silber, Antimon und Blei vor. Seine Hauptfundorte liegen in Siebenbürgen. Es wurde 1782 entdeckt und nach der Erde (tellus) benannt. Man kennt es in einer amorphen Modifikation als schwarzes Pulver und in einer kristallinischen, in

der es silberweiß und metallglänzend ist. In diesem Zustande ist es ein guter Leiter für Wärme und Elektrizität und besitzt daher Eigenschaften, in denen es den Metallen nahesteht. Es schmilzt bei 452° und verwandelt sich bei etwa 1400° in Dampf, dessen Dichte, analog dem des Schwefels und Selens, erst bei höherer Temperatur der Formel Te_2 entspricht. Das spezifische Gewicht des kristallisierten Tellurs beträgt 6,4. Die Zusammensetzung seiner Verbindungen schließt sich der der Schwefel- und Selenverbindungen an, es bildet mithin Tellurwasserstoff TeH_2 , Tellurdioxyd TeO_2 , Tellurtrioxyd TeO_3 und die den beiden Oxyden entsprechenden Säuren H_2TeO_3 und H_2TeO_4 . Charakteristisch für das Tellur ist die purpurrote Farbe seiner Lösung in konzentrierter Schwefelsäure. Mit den Metallen bildet es Telluride, wie ZnTe , Zinktellurid, die entweder durch direkte Vereinigung von Metall und Tellur entstehen, oder aus Metallsalzlösungen durch Tellurwasserstoff gefällt werden.

Tellurwasserstoff, TeH_2 , ein farbloses, giftiges Gas, entwickelt sich bei der Behandlung von Zinktellurid und Salzsäure:



In der Wärme dissoziiert das Gas leicht in Tellur und Wasserstoff, seine wässrige Lösung wird durch den Luftsauerstoff leicht unter Abscheidung von Tellur zersetzt.

Tellurdioxyd, TeO_2 , entsteht beim Verbrennen von Tellur oder durch Wasserabgabe beim Erhitzen der tellurigen Säure. Es ist ein weißer, kristallinischer Körper, der in Wasser wenig löslich ist. Die tellurige Säure, H_2TeO_3 , entsteht bei der Oxydation des Tellurs durch Salpetersäure. Sie stellt eine feste, weiße Masse dar, ist ebenfalls in Wasser nur wenig löslich und besitzt nur sehr schwach saure Eigenschaften. Ihr Kaliumsalz entsteht beim Schmelzen von Tellurdioxyd mit Kaliumkarbonat: $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{TeO}_2 = \text{K}_2\text{TeO}_3 + \text{CO}_2$. Fügt man dieser Schmelze ein Salz hinzu, das in der Hitze leicht Sauerstoff abgibt, wie Kaliumnitrat oder Kaliumchlorat, so entsteht ein Salz der Tellursäure, K_2TeO_4 , ein Tellurat, aus dem die Tellursäure, H_2TeO_4 , durch Säuren abgeschieden werden kann. Auch sie ist fest und in Wasser wenig löslich, sie kristallisiert mit zwei Molekeln Kristallwasser: $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Beim Erhitzen geht sie in ihr Anhydrid, das gelbe und in Wasser fast unlösliche Tellurtrioxyd, TeO_3 , über. Die sauren Eigenschaften der Tellursäure sind nur schwach ausgeprägt. Von ihren Salzen sind das Barium- und das Bleisalz, wie die der Schwefelsäure und Selensäure, in Wasser unlöslich. Durch schweflige Säure werden die Tellurverbindungen unter Abscheidung von schwarzem, pulverigem Tellur reduziert.

Mit Chlor vereinigt sich das Tellur zu den beiden Verbindungen TeCl_2 und TeCl_4 und entsprechende Verbindungen bildet es auch mit Brom und Jod. Diese Verbindungen sind sämtlich fest und viel beständiger als die Halogenverbindungen des Schwefels und Selens.

Die gegenseitigen Beziehungen der Elemente der Schwefelgruppe.

Ebenso wie in der Reihe der Halogene erkennt man beim Schwefel, Selen und Tellur eine fortgesetzte Änderung der Eigenschaften mit steigendem Atomgewicht (S. 114). In allen physikalischen und che-

mischen Eigenschaften steht das Selen zwischen dem Schwefel und dem Tellur, spezifisches Gewicht, Schmelzpunkt und Siedepunkt steigen, wie die Atomgewichte, vom Schwefel über das Selen zum Tellur, die Farbe der Elemente wird in derselben Reihenfolge dunkler, die Beständigkeit der Wasserstoffverbindungen nimmt ab. Ferner ist die Säurenatur der Schwefelsäure am stärksten ausgeprägt, während die Tellursäure nur noch als eine sehr schwache Säure gelten kann. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Änderung der Eigenschaften der drei Elemente mit zunehmendem Atomgewicht.

	Atomgewicht.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Spez. Gew.	Farbe.
Schwefel	32,07	114,5°	448°	2	gelb
Selen	79,2	217°	um 700°	4,8	rot
Tellur	127,5	452°	um 1400°	6,4	schwarz.

Ganz allgemein zeigt es sich, daß bei solchen zusammengehörigen Gruppen aus der Reihe der Metalloide der Schmelzpunkt mit dem Atomgewicht steigt, bei den Metallen aber fällt.

Kristallform und chemische Zusammensetzung.

Die Sulfate haben dieselben Kristallformen wie die entsprechenden Salze der Selensäure. Man nennt solche Substanzen, die bei ähnlicher chemischer Zusammensetzung gleiche Kristallform haben, isomorph (isos, gleich, morphé, Gestalt). So sind die natürlich vorkommenden Formen des Bariumsulfats, $BaSO_4$, Strontiumsulfats, $SrSO_4$, und Bleisulfats, $PbSO_4$, isomorph, die sämtlich rhombische Kristalle von nahezu gleichen Winkeln bilden, ebenso die Salze des Kaliums, KCl , KBr und KJ , die in Würfeln kristallisieren. Solche isomorphe Substanzen vermögen in wechselnden Verhältnissen zusammen zu kristallisieren, sogenannte Mischkristalle zu bilden. Mischkristalle können sich zuweilen auch aus zwei Substanzen zusammensetzen, von denen nur die eine in reinem Zustande die betreffende Kristallform besitzt. So bildet die bei gewöhnlicher Temperatur beständige Form des Schwefels rhombische Kristalle, das Selen tritt in monoklinen und hexagonalen, aber niemals in rhombischen Kristallen auf, dennoch bildet es mit dem Schwefel rhombische Mischkristalle. Solche Verhältnisse finden sich nur bei Substanzen, die sich chemisch sehr nahestehen. Ein allgemeiner Zusammenhang zwischen Kristallform und chemischer Zusammensetzung hat sich nicht auffinden lassen, doch hat im allgemeinen eine einfache chemische Zusammensetzung auch eine einfache Kristallform zur Folge. So kristallisiert etwa die Hälfte aller Elemente im regulären und etwa ein Drittel im hexagonalen System, und auch die meisten der aus zwei Elementen bestehenden Verbindungen gehören dem regulären Kristallsystem an, während bei den komplizierter zusammengesetzten Verbindungen namentlich das rhombische und monokline Kristallsystem vorwiegen.

Wie wir beim Schwefel und Selen gesehen haben, vermag jedes dieser Elemente in mehreren Kristallformen aufzutreten. Diese Erscheinung nennt man Polymorphie und die Substanzen, denen sie zukommt, polymorph oder, wenn es sich um zwei Kristallformen handelt, dimorph.

Die Eigenschaft der Isomorphie kann in einzelnen Fällen über das Atomgewicht eines Elements Auskunft geben, da

Elemente, die sich chemisch nahestehen, in isomorphen Verbindungen auch in gleicher Atomzahl auftreten. Wenn Bariumsulfat und Bleisulfat isomorphe Kristalle bilden und es ist sichergestellt, daß die Zusammensetzung des Bariumsulfats durch die Formel BaSO_4 ausgedrückt wird, so ist daraus zu schließen, daß dem Bleisulfat die Formel PbSO_4 zukommt und nicht eine solche, die ein anderes Verhältnis zwischen Blei und der Sulfatgruppe aufweist, also etwa Pb_2SO_4 . Isomorph sind auch die Salze der Überchlorsäure mit einer vom Mangan abgeleiteten Säure, der Übermangansäure. Deren Kaliumsalz entspricht der Zusammensetzung KMn_xO_4 , wobei noch zweifelhaft gelassen ist, wie groß die Anzahl der Manganatome ist. Da nun das Kaliumperchlorat nach der Formel KClO_4 zusammengesetzt ist, so wird auch die des Kaliumpermanganats KMnO_4 lauten. Diese Folgerungen aus der Erscheinung der Isomorphie auf die Größe der Atomgewichte sind aber mit Vorsicht anzuwenden, da es auch ganz verschieden zusammengesetzte Verbindungen gibt, die Isomorphie zeigen.

Das chemische Gleichgewicht. Massenwirkungsgesetz. Löslichkeitsprodukt.

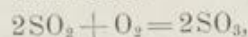
Es ist früher auseinandergesetzt worden, daß sich beim Erhitzen von Joddampf mit Wasserstoff die beiden Elemente miteinander verbinden, daß die Reaktion aber keine vollständige ist, und daß umgekehrt beim Erhitzen von Jodwasserstoff ein Zerfall in Jod und Wasserstoff eintritt, der aber ebenfalls nicht vollständig ist, so daß sich in jedem Falle ein Gleichgewicht einstellt, entsprechend der umkehrbaren Gleichung: $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{HJ}$ (S. 102). Diese Verhältnisse lassen sich auf alle chemischen Vorgänge übertragen, und es läßt sich allgemein sagen, daß bei jeder chemischen Reaktion eine gewisse Menge der Ausgangsstoffe zurückbleibt, daß sich also stets zwischen Ausgangsprodukt und Reaktionsprodukt ein Gleichgewicht einstellt. Wenn es trotzdem häufig den Anschein hat, daß ein Stoff eine vollständige Umwandlung erleidet, so ist das darauf zurückzuführen, daß im Zustande des Gleichgewichts die Menge des einen Stoffes im Verhältnis zu der des andern unmeßbar klein sein kann. Demnach ist also jede Reaktion als umkehrbar zu betrachten, wenn die Umkehrung auch in den meisten Fällen praktisch nicht durchführbar ist. Diese Erscheinung zeigt, daß jeder Substanz ein Bestreben zur chemischen Betätigung zukommt, oder daß jeder Stoff das Bestreben hat, seine Konzentration möglichst zu verringern. Bei den Gasen macht sich dieses Bestreben durch den Druck bemerkbar, der sie befähigt, jeden Raum vollständig auszufüllen, bei den Lösungen haben wir es als osmotischen Druck kennen gelernt. Dieses Bestreben könnte nun vollständig befriedigt werden, wenn nicht auch das Reaktionsprodukt dasselbe Verlangen nach chemischer Betätigung oder nach möglichster Verminderung seiner Konzentration besäße, das dem der Ausgangsstoffe entgegenwirkt. Das Reaktionsprodukt übt gewissermaßen einen Gegendruck gegen die Reaktion aus, die Reaktion muß daher bei einem Punkte stehen bleiben, in dem sich die entgegengesetzten Bestrebungen das Gleichgewicht halten. Dies ist der Punkt des chemischen Gleichgewichts. Im Zustande des chemischen Gleichgewichts zwischen Wasserstoff, Jod und Jodwasserstoff werden sich innerhalb der Zeiteinheit ebenso viele Molekeln Jodwasserstoff bilden, wie zerfallen, so daß eine

Änderung des Zustandes nicht eintreten kann. Diese Vorgänge werden durch das 1867 von GULDBERG und WAAGE aufgestellte Gesetz der chemischen Massenwirkung beherrscht, wonach die chemische Wirkung eines jeden Stoffs seiner Konzentration proportional ist. Unter der Konzentration eines Stoffs versteht man die in der Volumeneinheit enthaltene Masse. Reagieren zwei Stoffe A und B miteinander unter Bildung der beiden Stoffe C und D: $A + B = C + D$, und bezeichnen wir die Konzentration der vier Substanzen mit a, b, c und d, so besteht nach dem Massenwirkungsgesetz die Gleichung $\frac{a \cdot b}{c \cdot d} = k$, worin k eine konstante Größe darstellt, die Gleich-

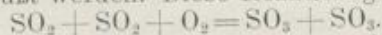
gewichtskonstante. Diese Gleichung sagt aus, daß das Produkt der Konzentrationen der reagierenden Stoffe dividiert durch das Produkt der Konzentrationen der Reaktionsprodukte stets denselben Wert besitzt. Die Reaktion zwischen Wasserstoff und Jod können wir schreiben: $H_2 + J_2 = 2HJ$, hier ist also $c = d$ und mithin gilt für diese Reaktion der Ausdruck $\frac{a \cdot b}{c^2} = k$ oder $a \cdot b = c^2 \cdot k$. Ist k sehr klein, so muß ent-

weder a · b ebenfalls sehr klein, oder c muß sehr groß sein, d. h. es wird im Gleichgewichtszustande nahezu völlige Umsetzung der beiden reagierenden Stoffe stattgefunden haben. Das ist z. B. der Fall bei der Vereinigung zwischen Wasserstoff und Chlor, Wasserstoff und Jod hingegen vereinigen sich nur etwa zu 75% miteinander, hier ist also c^2 , die Konzentration des Reaktionsprodukts, im Zustande des Gleichgewichts beträchtlich kleiner als beim Chlorwasserstoff und k muß demnach einen größeren Wert besitzen.

Die Gleichung $a \cdot b = c^2 \cdot k$ für das Gleichgewicht zwischen Jod, Wasserstoff und Jodwasserstoff zeigt, daß sowohl eine einseitige Vermehrung des Wasserstoffs (a), als des Jods (b) zu einer weiteren Bildung von Jodwasserstoff (c) führen muß, denn wenn a oder b wächst, so muß auch c wachsen, wenn k seinen Wert behalten soll. Nach derselben Überlegung wird die Bildung des Schwefeltrioxyds aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff:



sowohl durch Vermehrung des Schwefeldioxyds, als auch des Sauerstoffs günstig beeinflußt werden. Diese Reaktionsgleichung können wir schreiben:



Hier reagieren drei Molekeln miteinander, von denen zwei einander gleichen, ebenso wie die beiden Molekeln des Reaktionsprodukts sich gleichen. Die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes für diesen Vorgang lautet also $a \cdot a \cdot b = c \cdot c \cdot k$ oder $a^2 b = c^2 k$. Die Vermehrung von a oder b muß auch eine solche von c herbeiführen. Wie S. 132 ausgeführt wurde, trägt man diesen Verhältnissen beim Kontaktverfahren dadurch Rechnung, daß das Schwefeldioxyd mit einer viel größeren Menge Luft gemischt wird als zur Bildung des Trioxyds erforderlich ist.

Einen besonders einfachen Ausdruck besitzt die Formel des Massenwirkungsgesetzes für das Gleichgewicht, das zwischen den Ionen und dem nicht dissoziierten Anteil eines binären, d. h. in zwei Ionen dissoziierbaren Elektrolyten besteht. Auch die Dissoziation eines Elektrolyten gehört zu den umkehrbaren Reaktionen, wir können also schreiben $HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$, und die Konzentration der Ionen steht zu

der der nicht dissoziierten Molekeln stets in einem ganz bestimmten Verhältnis. Bedeutet a die Konzentration der H-Jonen, b die der Cl-Jonen und c die der HCl-Molekeln, so besteht die Gleichung:

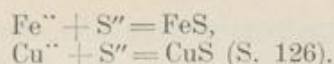
$$\frac{a \cdot b}{c} = k \text{ oder } a \cdot b = c \cdot k.$$

Daß dieses Gleichgewicht, das sich nach jeder Störung wieder herstellt, zur Folge hat, daß auch schwache Elektrolyte, also solche, von deren Molekeln in wässriger Lösung nur ein geringer Bruchteil dissoziiert ist, bei vielen Reaktionen doch so reagieren, als ob sie vollständig dissoziiert wären, ist schon S. 126 bei der Erklärung der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Metallsalze auseinandergesetzt worden.

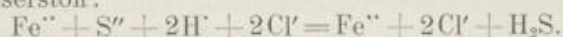
Die Gleichung $a \cdot b = c \cdot k$ zeigt ferner, daß jede einseitige Vermehrung eines Ions die Konzentration des andern vermindern muß, denn wenn a wächst, muß b kleiner werden und c , d. h. die Konzentration der nicht dissoziierten Molekeln, muß zunehmen, damit die Gleichgewichtskonstante k ihren Wert unverändert beibehalten kann. In einer gesättigten Lösung von Natriumchlorid haben wir neben Na-Jonen und Cl-Jonen noch eine bestimmte Menge von nicht dissoziierten NaCl-Molekeln anzunehmen. In der Gleichung $a \cdot b = c \cdot k$ bedeutet a die Konzentration der Natriumjonen, b die der Chlorjonen, c die der nicht dissoziierten NaCl-Molekeln. Gibt man zu der gesättigten Lösung starke Salzsäure, so findet eine sehr starke Vermehrung der Chlorjonen, also der Größe b statt, folglich muß zur Wahrung des Gleichgewichts die Konzentration der Natriumjonen (a) abnehmen, was nur dadurch geschehen kann, daß sich die NaCl-Molekeln vermehren, für diese ist die Lösung aber schon gesättigt, es muß also Ausscheidung von festem Natriumchlorid erfolgen. Darum wird aus einer gesättigten Kochsalzlösung auf Zusatz von Salzsäure Natriumchlorid ausgefällt. Ganz allgemein ergibt sich demnach, daß die Dissoziation eines jeden Elektrolyten durch den Zusatz eines andern, der mit dem ersten ein Ion gemeinsam hat, vermindert wird.

Die Konzentration der nicht dissoziierten Molekeln, also die Größe c , ist für eine gesättigte Lösung eine unveränderliche Größe, denn wird sie vermindert, so ist die Lösung nicht mehr gesättigt, wird sie vermehrt, so muß Ausscheidung von festem Salz erfolgen. Wenn aber in der Gleichung $a \cdot b = c \cdot k$ sowohl c als k konstante Größen sind, dann erhält auch $a \cdot b$ einen konstanten Wert. Man nennt ihn das Löslichkeitsprodukt oder auch Ionenprodukt. Dieses ist also das Produkt der Konzentrationen der Ionen eines Elektrolyten in gesättigter Lösung. Ist in einer Lösung das Produkt aus der Konzentration zweier Ionenarten größer als das Löslichkeitsprodukt, so ist die Lösung übersättigt und es erfolgt Ausscheidung, ist hingegen die Ionenkonzentration kleiner als das Löslichkeitsprodukt, so wirkt die Lösung auflösend auf das feste Salz.

Diese Überlegungen lassen sich auf die Reaktionen zwischen Schwefelwasserstoff und den Metallsalzen übertragen und zeigen, welche Metalle als Sulfide gefällt werden. Die Ausfällung der Sulfide ist eine Reaktion zwischen den Metalljonen und den Schwefeljonen, z. B.:



Schwefelwasserstoff ist sehr wenig dissoziiert, die Konzentration der Schwefeljonen ist also sehr gering, dennoch werden die Sulfide ausfallen, wenn das Produkt aus der Konzentration der Metalljonen und der Schwefeljonen das Löslichkeitsprodukt überschreitet. Durch Zusatz von Salzsäure zum Schwefelwasserstoffwasser wird die Konzentration der Wasserstoffjonen vermehrt, die der Schwefeljonen muß sich also vermindern, d. h. in einer sauren Lösung ist die Konzentration der Schwefeljonen noch viel geringer als in gewöhnlichem Schwefelwasserstoffwasser. Aus saurer Lösung können daher nur diejenigen Sulfide ausfallen, deren Löslichkeitsprodukt ein äußerst geringes ist, das sind die durch Schwerlöslichkeit ausgezeichneten Sulfide von Quecksilber, Silber, Blei, Kupfer, Wismut, Cadmium, Gold, Platin, Zinn, Arsen und Antimon. Das Löslichkeitsprodukt der Sulfide des Eisens, Mangans und Zinks hingegen ist so groß, daß es durch das Produkt der Konzentration der Metalljonen und der in der sauren Lösung in äußerst geringer Menge vorhandenen Schwefeljonen nicht erreicht wird, diese Metalle werden daher aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Ihre Sulfide werden vielmehr durch stärkere Säuren gelöst, denn wenn auch z. B. das Eisensulfid in Wasser praktisch als unlöslich gilt, so entsendet es, da es absolut unlösliche Körper nicht gibt, doch Eisenjonen, Schwefeljonen und FeS-Molekeln in die Lösung, allerdings alle drei in äußerst geringer Konzentration. Durch Zufügen einer starken Säure, z. B. Salzsäure, befinden sich nun in der Lösung nebeneinander Wasserstoffjonen und Schwefeljonen, durch den sehr starken Überschuß der Wasserstoffjonen wird aber nach der soeben erörterten Gleichgewichtsregel die Konzentration der Schwefeljonen zurückgedrängt, es entsteht also undissoziierter Schwefelwasserstoff:



Dadurch wird das Gleichgewicht zwischen den Eisenjonen und Schwefeljonen gestört. In der Gleichung $a \cdot b = c \cdot k$ sei a die Konzentration der Eisenjonen, b die der Schwefeljonen, c die der in Lösung befindlichen FeS-Molekeln. Wird nun b vermindert, so muß a wachsen, d. h. die Eisenjonen müssen sich vermehren, was nur geschehen kann, indem die in Lösung befindlichen FeS-Molekeln in die Jonen dissoziieren, indem also c kleiner wird. Mit der Verminderung von c , der Konzentration der nicht dissoziierten FeS-Molekeln, wird aber die Lösung für das Eisensulfid ungesättigt, und es müssen daher neue Eisensulfidmengen in Lösung gehen. Bei einem genügenden Überschuß an Wasserstoffjonen, also bei genügendem Säurezusatz, vollziehen sich diese Vorgänge bis zur völligen Auflösung des Eisensulfids. Anders verhält es sich in einer alkalischen Lösung. In einer solchen ist der Schwefelwasserstoff nicht in freiem Zustande vorhanden, sondern sie enthält ein lösliches Salz des Schwefelwasserstoffs, z. B. Natriumsulfid, Na_2S , oder Ammoniumsulfid, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Salze aber sind im Gegensatz zu den freien Säuren stets sehr weitgehend dissoziiert (S. 116), z. B. das Ammoniumsulfid in die Jonen NH_4^{+} und S^{--} , die Konzentration der Schwefeljonen in der alkalischen Lösung ist also sehr groß, das Löslichkeitsprodukt aus den Eisenjonen und den Schwefeljonen wird daher leicht erreicht und das Eisensulfid fällt aus.

Diese Darlegungen zeigen, daß bei der Einwirkung von Säuren auf Salze durchaus nicht immer die schwächere Säure durch die stärkere aus ihrer Verbindung verdrängt werden muß. Bei der Ausfällung des Kupfersulfids durch Schwefelwasserstoff aus einer Kupferchloridlösung: $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{CuS} + 2\text{HCl}$, wird die starke Salzsäure durch die sehr schwache Schwefelwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt. Es kommt hierbei ganz auf die Löslichkeitsverhältnisse an, indem sich die unlöslichste der Verbindungen bildet, die beim Zusammentreffen der vier Ionen Cu^{++} , Cl^- , H^+ und S^{--} entstehen kann.

Da jedes Reaktionsprodukt infolge seiner Neigung, seine Konzentration zu vermindern und die Ausgangsstoffe zurückzubilden, den weiteren Verlauf der Reaktion erschwert, so werden namentlich solche Reaktionen einen möglichst vollständigen Verlauf nehmen, bei denen eins der Reaktionsprodukte sofort aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird, da die Umkehrbarkeit der Reaktion dann nicht mehr möglich ist. Das kann geschehen, indem das Reaktionsprodukt als unlöslicher Niederschlag ausfällt, wie bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf ein gelöstes Kupfersalz, oder indem es als Gas entweicht, wie bei der Darstellung des Chlorwasserstoffs aus Kochsalz und Schwefelsäure: $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$, wobei der Chlorwasserstoff infolge seiner Flüchtigkeit von der schwerer flüchtigen Schwefelsäure verdrängt wird, trotzdem Salzsäure eine stärkere Säure ist als Schwefelsäure. Dies ist der Grund, weshalb bei Reaktionen in Lösungen stets die Bildung gasförmiger oder fester unlöslicher Stoffe begünstigt wird.

Die Reaktionsgeschwindigkeit. Nach dem Massenwirkungsgesetz ist die chemische Wirkung eines Stoffs seiner Konzentration proportional, die Geschwindigkeit, mit der sich eine Reaktion zwischen zwei Substanzen vollzieht, wird also von ihrer Konzentration abhängen. Die Ursache dieser Erscheinung kann man darauf zurückführen, daß in einem Gase oder einer Flüssigkeit die reagierenden Molekeln in immerwährender Bewegung begriffen sind, daß aber eine Reaktion zwischen zwei Molekeln nur stattfinden kann, wenn sie zusammentreffen, was um so häufiger stattfinden wird, je größer die Konzentration der betreffenden Stoffe ist. Von sehr großem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber ferner die Temperatur. Viele Reaktionen, die bei niedriger Temperatur nicht oder nur sehr langsam verlaufen, vollziehen sich bei hoher Temperatur mit außerordentlich großer Geschwindigkeit. So kann man ein Gemisch aus 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur jahrelang aufbewahren, ohne daß sich eine Verminderung des Volumens infolge eingetretener Wasserbildung bemerkbar macht, beim Erhitzen erfolgt aber eine äußerst heftige Reaktion, die dem Gasgemisch den Namen Knallgas gegeben hat. Es wird also die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur ganz außerordentlich erhöht, und zwar hat sich feststellen lassen, daß sie ganz allgemein durch eine Erhöhung der Temperatur um 10° verdoppelt bis verdreifacht wird. Ebenso kann eine schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Heftigkeit verlaufende Reaktion durch starke Abkühlung des Reaktionsgemisches gemäßigt oder verhindert werden, und es hat sich gezeigt, daß bei sehr tiefer Temperatur jede chemische Reaktion aufhört. Über die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Katalyse s. S. 72.